

**Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова**  
**Химический факультет**

*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

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Москва – 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>ГЛАВА 1. Общие аспекты теории ангармонических колебаний молекул</b>	
§ 1.1. Введение к главе 1 .....	34
§ 1.2. Колебательно-вращательный и колебательный гамильтониан многоатомной молекулы в прямолинейных и криволинейных координатах .....	36
§ 1.3. Некоторые аспекты теории малых гармонических колебаний молекул Вильсона, необходимые для ангармонического анализа .....	45
§ 1.4. Преобразования между декартовыми, нормальными и внутренними криволинейными системами координат .....	49
§ 1.5. Методы масштабирования силового поля и колебательных частот. Гибридная модель ангармонического силового поля .....	57
<b>ГЛАВА 2. Решение колебательного уравнения Шредингера на основе операторной канонической теории возмущений Ван Флека</b>	
§ 2.1. Модельный гамильтониан и колебательное уравнение Шредингера . . .	62
§ 2.2. Каноническая теория возмущений Ван Флека (CVPT) .....	65
§ 2.3. Супероператорная формулировка CVPT .....	73
§ 2.4. Операторы повышения и понижения и определение генераторов унитарных преобразований .....	74
§ 2.5. Обработка резонансных операторов в рамках CVPT .....	78
§ 2.6. Вариационный учет резонансных взаимодействий .....	81
§ 2.7. Резонансы Ферми и систематические критерии их выявления .....	85
§ 2.8. Резонансы второго порядка Дарлингга-Деннисона .....	90
§ 2.9. Особенности резонанса Дарлингга-Деннисона типа 1-1 .....	94
§ 2.10. Ангармоническая энергия нулевого колебательного уровня .....	97
§ 2.11. Спектроскопические постоянные и колебательные состояния .....	99
<b>ГЛАВА 3. Квантовые числа колебательных полиад и множественные резонансы ангармонических колебаний молекул</b>	

§ 3.1.	Колебательные полиады, квантовые числа и коэффициенты полиад . . . .	106
§ 3.2.	Теория колебательных полиад: векторное представление гармонических состояний и трансформационные операторы . . . . .	110
§ 3.3.	Теория колебательных полиад: векторы гармонических частот и введение резонансных векторов . . . . .	111
§ 3.4.	Полиады колебательных состояний и векторы полиадных коэффициентов . . . . .	112
§ 3.5.	Соответствие квантово-механического и классического описания полиад . . . . .	114
§ 3.6.	Внутриполиадные и межполиадные переходы . . . . .	115
§ 3.7.	Полиадный вектор, оператор номера уровня и коммутативность резонансного гамильтониана . . . . .	117
§ 3.8.	Расчет полиадных коэффициентов: резонансные взаимодействия в качестве отправной точки . . . . .	119
§ 3.9.	Определение полиадных коэффициентов посредством решения системы линейных уравнений . . . . .	121
§ 3.10.	Численный метод расчета вектора полиадных коэффициентов . . . . .	125
§ 3.11.	Выводы к главе 3 . . . . .	128

#### **ГЛАВА 4. Молекулярно-фиксированная система координат Эккарта и аппарат кватернионной алгебры**

§ 4.1.	Проблема определения молекулярно-фиксированной системы координат . . . . .	130
§ 4.2.	Основные положения теории молекулярно-фиксированной системы координат . . . . .	131
§ 4.3.	Основные свойства кватернионов . . . . .	135
§ 4.4.	Эквивалентность вращательных условий Эккарта и минимума MWSD	136
§ 4.5.	Эквивалентность условия равенства нулю производных от функционала MWSD и задач на собственные значения . . . . .	138
§ 4.6.	Численный пример: молекула воды . . . . .	140
§ 4.7.	Выводы к главе 4 . . . . .	142

## **ГЛАВА 5. Методы расчета исходных данных и численно-аналитический подход к решению ангармонической колебательной задачи**

§ 5.1.	Методы расчета ангармонической части силового поля и электро-оптических свойств исследуемой молекулы . . . . .	144
§ 5.2.	Расчет вероятностей переходов в ИК спектрах . . . . .	151
§ 5.3.	Расчет вероятностей переходов в спектрах комбинационного рассеяния . . . . .	154
§ 5.4.	Численно-аналитический подход к решению задачи CVPT . . . . .	156

## **ГЛАВА 6. Численные иллюстрации некоторых теоретических положений**

§ 6.1.	Колебательные поправки в высоких порядках теории возмущений: молекулы воды и формальдегида . . . . .	161
§ 6.2.	Взаимосвязь спектроскопических постоянных в различных порядках CVPT . . . . .	171
§ 6.3.	Численный анализ проблемы в расчете констант Дарлинга-Деннисона . . . . .	173
§ 6.4.	Резонанс Ферми 1-2 в молекуле воды: сравнение параметров резонанса . . . . .	181
§ 6.5.	Примеры расчета коэффициентов полиадных векторов . . . . .	186

## **ГЛАВА 7. Ангармонический колебательный анализ некоторых органических молекул**

§ 7.1.	Введение в главу 7 . . . . .	201
§ 7.2.	Гармонические и фундаментальные частоты дигалогенидов метана . . . . .	204
§ 7.3.	Интерпретация колебательного спектра 1,1-дифторэтилена . . . . .	211
§ 7.4.	Интерпретация колебательного спектра бициклобутана . . . . .	229
§ 7.5.	Интерпретация колебательного спектра 1,3-бутадиена . . . . .	237
§ 7.6.	Интерпретация колебательного спектра акрилоилфторида . . . . .	275
§ 7.7.	Интерпретация колебательного спектра урацила . . . . .	304
§ 7.8.	Интерпретация колебательного спектра порфина . . . . .	324

<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> . . . . .	339
-----------------------------	-----

<b>ВЫВОДЫ</b> . . . . .	346
-------------------------	-----

<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ</b> . . . . .	348
---	-----

<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> . . . . .	351
------------------------------------	-----

## ВВЕДЕНИЕ

**1. Актуальность темы исследования.** Фундаментальной проблемой строения молекул как области физической химии, на прогресс в решении которой направлена настоящая работа, является теоретическое описание низковозбужденных ангармонических колебательных состояний (примерно до трех-четырех квантов колебательного возбуждения) и вероятностей переходов полужестких многоатомных молекул в свободном состоянии. Развитие существующей теории и усовершенствование практических методов анализа ангармонических состояний молекул имеет двоякую пользу. Помимо разработки некоторых аспектов теории, необходимых для интерпретации экспериментальных молекулярных спектров поглощения и рассеяния в соответствующих спектральных диапазонах, существуют обширные приложения теории колебательных состояний молекул, позволяющие успешно решать многие повседневные задачи практической и теоретической химии [1,2]. К этим приложениям относятся, например, восстановление равновесных молекулярных структур на основе экспериментальных данных, изучение молекулярной изомерии (в том числе поворотной), решение задач аналитической химии, химической термодинамики, кинетики и пр. [3-9]. Детальное понимание природы возбужденных колебательных состояний необходимо для селективного воздействия монохроматическим излучением на пути фотодиссоциации, фотоизомеризации и бимолекулярных химических реакций [10,11]. Большое значение колебательная (также колебательно-вращательная) спектроскопия имеет в изучении физики и химии атмосферы Земли, астрофизике и биохимии [12-15].

Прежде всего, важнейшей практической задачей является точная идентификация молекул, причем под термином «молекула» понимается любой из ее возможных конформационных изомеров или таутомеров. В идеале, близкое совпадение предсказанного спектра с экспериментальным достоверно доказывает присутствие молекул определенного вида в опытном образце. Совокупность теоретических методов предсказания колебательных спектров может быть охарактеризована термином «виртуальный спектрометр» [9]. Ввиду универсальности, неdestructивности и относительной простоты получения колебательных спектров поглощения и неупругого рассеяния электромагнитного излучения, а также достигнутой в настоящее время точности в калибровке излучения перестраиваемыми лазерами, такие методы

исследования ныне получили повсеместное распространение в теоретической, аналитической, неорганической и органической химии, а также в биохимии и химической технологии.

В газовой фазе вещества, где молекулу можно условно считать свободной, в спектрах фактически наблюдаются серии колебательно-вращательных переходов, среди которых можно идентифицировать «центры полос» ( $Q$ -ветви), отвечающие нулевым значениям вращательного квантового числа основной и возбужденной молекулы. В конденсированной фазе (жидкость, твердое состояние, а также вещество, изолированное в матрице инертных газов при низких температурах) вращательная структура не наблюдается, и спектр обычно представляет собой набор сигналов, отвечающих чисто колебательным переходам. Необходимо отметить, что в данной работе рассматриваются именно такие переходы (вращательное квантовое число  $J=0$ ), что существенно упрощает задачу, делая ее более доступной для широких приложений, а также позволяет рассматривать бóльшие по размерам молекулы. Колебательно-вращательная спектроскопия фактически выделяется в отдельную область теории и прикладных задач [16], что демонстрирует статистика релевантных научных публикаций.

Наличие высокой степени востребованности методов предсказания и интерпретации колебательных спектров порождает растущий интерес к усовершенствованию теоретических основ и методов, направленных на решение задачи априорного неэмпирического моделирования ангармонических колебательных состояний. Несмотря на наличие впечатляющего прогресса в квантово-механическом решении электронной задачи [17,18], которое позволяет аппроксимировать поверхности потенциальной энергии (ППЭ) [19] и электрооптических параметров (ЭОП) молекул, остается весьма актуальной задача выбора наиболее эффективных расчетных моделей. Ныне наиболее точные подходы, например метод связанных кластеров [20-22], в том числе с наиболее эффективным учетом электронной корреляции (CCSD(T)-R12/F12) [23,24], слишком дороги для широкого использования и применения к исследованию практически важных молекул большого размера. В то же время для решения ядерной задачи необходимо либо описание ППЭ на основе масштабных пространственных сеток, либо ее аппроксимация с помощью рядов Тейлора как минимум до квартичных членов, а для достижения «спектроскопической точности» [16,25,26] воспроизведения неэмпирических экспериментальных частот колебаний (порядка  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ ) необходимо

учитывать члены вплоть до секстичных. Таким образом, задача выбора подходящей аппроксимации ППЭ является весьма сложной. Для ее решения перспективен метод построения «гибридной» аппроксимации ППЭ [27,28], в которой члены рядов Тейлора по мере возрастания их порядка последовательно рассчитываются с помощью все более экономичных моделей. Анализ эффективности гибридных аппроксимаций ППЭ является дополнительной актуальной задачей, на решение которой также направлено настоящее исследование.

Одной из краеугольных задач естественных наук, таких как физика и химия, является теоретическое моделирование наблюдаемых явлений с максимально возможной детализацией. Развитие этих наук подразумевает повышение как точности предсказания измеряемых экспериментально количественных характеристик, так и возрастание степени сложности описываемых явлений. Важнейшей особенностью фундаментальных исследований является неочевидность будущих сфер приложения их результатов.

Современными тенденциями являются как революционное влияние информационных технологий на общество, так и возрастание роли компьютерного моделирования для понимания природных явлений в широком смысле. Анализ научной литературы показывает, что наблюдается смещение фокуса исследований с экспериментальных методов на компьютерное моделирование. Особенностью физической химии является акцент на квантово-механические модели явлений, хотя полуклассические методы также приносят важные результаты в области структуры и спектроскопии молекул.

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

Важнейшим условием качества научной модели является возможность ее построения на основе лишь законов физики 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.

Вышеописанные рассуждения обосновывают актуальность темы настоящей работы, направленной на усовершенствование существующих теоретических моделей ангармонических колебательных состояний полужестких молекул, поиск более эффективных приемов для решения математических и расчетных задач, разработку практических моделей, методик и программного обеспечения для предсказания и интерпретации экспериментальных данных, получаемых в колебательной спектроскопии, для молекул бóльшего размера.

**2. Степень разработанности темы.** Исторически колебательная спектроскопия развивалась на основе гармонической модели и концепции нормальных мод [29-31]. Эта достаточно упрощенная модель позволила достигнуть огромного прогресса в интерпретации колебательных спектров и в более широком контексте научных приложений, учитывающих эффекты колебаний молекул. Сюда можно отнести колебательное усреднение в структурной химии [32], статистическую теорию химической термодинамики и кинетики, прочие приложения теории колебаний молекул.

Влияние ангармонизма колебаний молекул на наблюдаемые явления при этом обычно не учитывалось как в силу значительных трудностей его включения в модель, так и неопределенности оценок его влияния на величины, измеряемые экспериментально. Как отмечалось в обзорах Миллза (1975) [33] и Данкена (1991) [34], эмпирическое определение ангармонических молекулярных постоянных является экстремально сложной задачей. Ангармонизм может проявляться в виде значительных систематических сдвигов (десятки и более  $\text{см}^{-1}$ ), а также вызывать «случайные» резонансы Ферми, обуславливающие сдвиг и расщепление уровней с эффектами перераспределения интенсивностей [35,36].

Во второй половине 20-го века широкое распространение получили методы решения обратных колебательных задач, где гармонические частоты подгонялись к наблюдаемым фундаментальным путем варьирования силовых постоянных, как правило, без учета поправок на ангармонизм [37-40]. Очевидно, что получаемые путем решения обратной колебательной задачи силовые постоянные носят существенно феноменологический характер. Отличной иллюстрацией служит вывод Зерби в обзоре, посвященном решению обратной колебательной задачи [40, с. 312]: «Приведенные [...] соображения для случая больших молекул ясно показывают, что число применяемых приближений вместе с реальными особенностями спектров и трудностями численных



расчетов делают очень сомнительной физическую значимость вычисляемых силовых постоянных». В рамках решения обратной колебательной задачи в гармоническом приближении наиболее рациональным представляется подход, основанный на поиске регуляризованного решения по методу Тихонова с использованием неэмпирического поля в качестве стабилизатора [41].

Следующим этапом прогресса в теории колебаний молекул, а также определении равновесных геометрических структур и гармонических силовых полей стал квантово-механический градиентный метод Пулаи [42-47]. Пулаи также предложил важный метод исправления гармонического квантово-механического силового поля путем его масштабирования [45,48]. Методология масштабированного квантово-механического силового поля (SQMFF, Scaled Quantum Mechanical Force Field) является практичным средством подгонки теоретических гармонических частот к экспериментальным фундаментальным частотам, подверженным влиянию ангармонизма [49-58]. Существует альтернативная методология масштабирования самих колебательных частот [59-63].

Следует отметить, что гармонические силовые поля, рассчитанные для равновесной ядерной конфигурации с использованием квантово-механических методов высокого уровня, достаточно хорошо аппроксимируют соответствующие квадратичные части ППЭ. Некоторая ирония заключается в том, что адаптация рассчитанных с их помощью частот нормальных колебаний к наблюдаемым ангармоническим фундаментальным частотам методом SQMFF искусственно вносит значимую систематическую ошибку в изначально достаточно точное гармоническое силовое поле.

Относительно нечастым приятным исключением является, например, работа Винневиссер с сотр. [64], в которой решена обратная колебательная задача для серии изотопомеров молекулы диазирина ( $N_2CH_2$ ). В этой работе экспериментальные колебательные частоты, найденные из ИК спектров высокого и среднего разрешения, были эмпирически скорректированы на резонансы Ферми и на ангармонизм по правилу Деннисона  $\omega = \nu / (1 - x)$ , где  $x$  – параметр, зависящий от типа групповой частоты [65]. Широкое применение такой, хоть и отчасти эмпирической, но последовательной методологии, очевидно, ограничено молекулами малого размера и высокой симметрии.

В настоящее время, сорок лет спустя, в научной литературе по-прежнему публикуются исследования колебаний конкретных молекул на основе гармонических моделей, в то время как учет ангармонизма не представил бы особых затруднений.

Причиной этого отчасти является недостаточная разработанность и степень популяризации теоретических и практических методов ангармонического колебательного анализа, статистика его применения к спектроскопическим задачам, равно как и реальные возможности существующего арсенала программного обеспечения для проведения указанных расчетов [67-73].

Во многих случаях программное обеспечение создается для внутреннего использования, направлено на решение задач конкретных исследований, а его алгоритмы публикуются фрагментарно. Массовые исследования колебаний молекул зачастую проводят с использованием коммерческих программ с закрытым кодом и ограниченным функционалом для специализированных колебательных приложений (см., например, [73]), что приводит к трудностям в воспроизведении получаемых результатов. Несомненным фактом также является то, что использование гармонической модели для интерпретации колебательных спектров требует большего уровня ручного экспертного труда, чем потенциальные возможности ангармонических подходов, которые могут давать конечный результат в режиме «черного ящика», что несомненно удобно для практических приложений. Таким образом, разработка более точных и удобных теоретических методов, алгоритмов и программного обеспечения для ангармонического колебательного анализа молекул средней величины является весьма актуальной задачей, нуждающейся в дальнейшем развитии.

Опираясь главным образом на успехи метода связанных кластеров (CCSD(T)), современная квантовая химия позволяет неэмпирически и с высокой точностью определять равновесные конфигурации молекул, аналитически рассчитывать первые и вторые производные электронной энергии молекулы по пространственным координатам [74], оценивать более высокие производные с помощью смешанных численно-аналитических методов и рассчитывать иные молекулярные свойства (дипольный момент, поляризуемость и пр.). Существующий арсенал развитого программного обеспечения позволяет успешно решать указанные задачи квантовой химии [73-76]. Более традиционные и экономичные квантово-механические подходы, такие как метод Хартри-Фока (HF), теория функционала плотности (DFT) [77], теория возмущений Мёллера-Плессета второго порядка (MP2) [78], позволяют решать задачи расчета более высоких производных молекулярных свойств, а также описывать молекулы значительного размера, пусть и с меньшей точностью, чем метод связанных кластеров.

В квантовой химии универсальным образом применяется приближение Борна-Оппенгеймера, разделяющее электронную и ядерную задачи. Интересна оценка, данная Козном и Гудсоном [79]: «Поразительной особенностью современной химической физики является тот факт, что методы, используемые для описания электронов, столь сильно отличаются от методов, используемых для описания ядер». Можно констатировать, что на решение электронной задачи направлены гораздо более серьезные фактические усилия, чем на решение ядерной. Как отмечается в работе Кассам-Шеная и Лиевина [80], «компьютерные программы общего назначения, выходящие за пределы гармонического приближения и могущие обрабатывать молекулы произвольного типа, по-прежнему редки и существенно уступают популярности пакетов, ориентированных на электронные задачи». Одно из объяснений состоит в том, что ядерная задача требует в качестве исходных данных детальных сведений об адиабатическом потенциале, поэтому разработка достаточно точных методов решения электронной задачи является пререквизитом ядерной.

Существуют два основных и взаимодополняющих подхода к решению квантово-механической ангармонической задачи о движении ядер в молекуле. Во-первых, это наиболее общий вариационный метод (Vibrational Configuration Interaction, VCI), основанный на решении задачи на собственные значения для матричного представления гамильтониана [81-88]. Во-вторых, это другой традиционный подход к решению сложных задач квантовой механики, называемый теорией возмущений (Perturbation Theory, PT). Колебательная теория возмущений второго порядка (VPT2) [89-115] может быть сформулирована во множестве вариантов (см., например, обзор в книге [107]), из которых для решения проблем молекулярной спектроскопии наиболее часто употребляемыми являются теория возмущений Релея-Шредингера (RSPT) [104,116], а также каноническая теория возмущений Ван Флека (Canonical Van Vleck Perturbation Theory, CVPT) [117-125]. Как отмечено в обзоре Алиева и Ватсона (1975) [108], 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. Существуют и гибридные реализации, объединяющие сильные стороны вариационного и пертурбативного подходов [126]. Дополняя обзор методов, стоит упомянуть о популярном методе колебательного самосогласованного поля

(Vibrational Self-Consistent Field, VSCF) [15,127-132] который является аналогом метода Хартри-Фока в теории электронного строения. Следует отметить работу Сергеева и Гудсона (1998) [131], в которой аргументированно обоснованы преимущества теории возмущений по сравнению с методами прямой диагонализации и построена гибридная схема VSCF-VPT2. Как отмечено в этой работе, метод VSCF позволяет работать с молекулами существенно большего размера, но приближение разделения переменных, лежащее в его основе, вносит существенную систематическую ошибку при наличии сильного взаимодействия ангармонических осцилляторов.

Идеи более совершенного электронного метода связанных кластеров были недавно реализованы для решения ангармонической колебательной задачи (Vibrational Coupled Cluster Method, VCCM) [133]. Находит применение классический метод молекулярной динамики (MD), удобный для биохимических приложений [134-137]. Сопоставление различных методов учета колебательного ангармонизма можно найти в работах [138-140]. Суммируя результаты, можно выстроить приближенный ряд последовательного увеличения точности методов расчета колебаний:  $MD < VSCF < VPT2 < VCC < VCI$ .

Таким образом, в начале нашего исследования стоял выбор между двумя основными подходами к решению ангармонической колебательной задачи: вариационным методом и теорией возмущений. Вариационный метод основан на вариационном принципе квантовой механики; в литературе его иногда именуют методом грубой силы (“crude force”). Он является весьма точным и универсальным методом, но в полномасштабном варианте сфера его применения ограничена малыми молекулами (примерно 5-7 атомов) [85], он требует значительных вычислительных ресурсов (с добавлением каждого последующего атома число требуемых базисных функций возрастает примерно на порядок), а результаты расчета представлены в виде набора энергетических уровней и волновых функций, которые непросто анализировать вручную. Кроме того, метод не позволяет получать спектроскопические постоянные напрямую; их приходится определять, решая дополнительную обратную задачу, подгоняя параметры эффективного колебательного мультirezонансного гамильтониана к вариационным колебательным уровням.

Теория возмущений является альтернативным систематическим и элегантным методом решения ангармонической колебательной проблемы. В работе Раухута (2004) [141] отмечается: «Наиболее выдающийся подход для расчета ангармонизма основан на

теории возмущений. Этот метод является существенно более общим, чем процедуры масштабирования; он обычно предоставляет весьма надежные результаты...». Теория возмущений основана на следующих идеях и приемах. Во-первых, предполагается гладкость неизвестной параметрической функции решения и ее быстрая сходимость при разложении в ряд. Во-вторых, гамильтониан (речь идет, разумеется, о решении колебательного уравнения Шредингера) представляется в виде суммы т.н. «нулевого приближения», для которого аналитическое решение известно, и дополнительных все более малых членов, называемых «возмущением». Решение отыскивается в виде поправок к решению нулевого приближения и имеет ясный аналитический вид как структурированная функция параметров исходного гамильтониана и степеней колебательных квантовых чисел, называемая «эффективным гамильтонианом» [111]. В рамках теории возмущений принято говорить о ее порядке, который соответствует как дополнительным вкладам в гамильтониан, так и поправкам к решению. Как известно, в колебательной задаче лишь поправки четного порядка дают ненулевой вклад в энергию.

Одномерная задача, отвечающая случаю двухатомной молекулы, хорошо изучена; для нее известны аналитические решения вплоть до высоких порядков [103,142]. Однако нас интересует многомерная задача, которая существенно более сложна; для нее лишь в первом и втором порядках известны достаточно проработанные аналитические решения. Работы над аналитическим решением в четвертом порядке в настоящее время ведутся в группе Дж. Стэнтона в Университете штата Техас в Остине (США), о чем свидетельствуют тезисы докладов на 69-м Международном Симпозиуме по Молекулярной Спектроскопии 2014 года (Университет штата Иллинойс, США) [142], а также наши личные контакты с авторами указанного исследования. Что касается полноформатных публикаций в научных журналах, недавно (июнь 2016 г.) была опубликована работа Стэнтонна по полуклассической теории переходного состояния, основанная на колебательной теории возмущений четвертого порядка [143]. Согласно Стэнтону [143], 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». При этом аналитические выражения для указанных величин не были опубликованы; они очевидно имеют весьма громоздкий вид.

Принято считать, что учет лишь второго порядка теории возмущений дает достаточно хорошее приближение к решению ангармонической задачи. Колебательная теория возмущений второго порядка (VPT2) хорошо развита и часто используется в научных исследованиях [89-115,144]. Из последних теоретических исследований по VPT2 следует выделить работу Пиккардо с сотр. (2015) [145]. Выбор второго порядка в колебательной теории возмущений для многоатомной молекулы является отчасти вынужденным, поскольку ее аналитические реализации в четвертом порядке (VPT4) отсутствуют. Мы говорим «отчасти» потому, что VPT2 имеет поразительное свойство – эта теория дает точное решение для потенциала Морзе [146,147]. Поскольку одномерные сечения реальных потенциалов многоатомных молекул достаточно хорошо соответствуют поведению функции Морзе, использование VPT2 в таких случаях дает надежное решение, а при использовании потенциала высокого качества получаются колебательные частоты, близкие к экспериментальным.

В более ранней работе той же группы отмечается [148]: «Факт точности VPT2 поразительно недооценен в сообществе теоретических химиков. [...] Утверждения о «необходимости» вариационных расчетов и их подразумеваемое превосходство зачастую делаются в случаях, когда VPT2 работает исключительно хорошо». Более того, авторы работы [148] напоминают, что метод связанных кластеров дает качественно неверные результаты для электронной энергии на достаточном удалении от точки равновесия, что может привести к неверному решению вариационным методом. Действительно, расчет матричных элементов подразумевает интегрирование в широком интервале изменения координат. Напротив, VPT2 требует лишь знания производных потенциала в точке его минимума, которые можно вычислить с высокой точностью. Указанные обстоятельства являются дополнительной «причиной предпочтения VPT2 в приложениях квантовой химии» [148].

Для полноценного изучения количественной меры полноты решения реальных задач в приближении VPT2 очевидно необходимо знание поправок в четвертом порядке (VPT4), равно как и сравнение с результатами, полученными вариационным методом. Такой расширенный анализ колебательной теории возмущений позволил бы, в первую очередь, решить целый ряд теоретических проблем, например, ее сходимости, резонансные эффекты и методы их обработки и т.п. При надлежащем учете его особенностей, поправки в четвертом порядке (VPT4) несомненно дадут возможность

получить более точные искомые ангармонические колебательные уровни энергии и вероятности соответствующих переходов, что очень важно для анализа экспериментальных данных и оценок качества аппроксимации ППЭ и поверхностей ЭОП. Само собой разумеется, теоретики и экспериментаторы ожидают от расчетных методов как можно более точного совпадения предсказанных колебательных частот переходов и их интенсивностей с экспериментальными данными. Как отмечалось выше, целью является приближение неэмпирических предсказаний к «спектроскопической точности» расчетов. Сказанное аргументированно обосновывает необходимость поиска путей решения в приближении  $VPT_4$ , равно как и недостаточный уровень разработанности этой темы в современных исследованиях.

Общая методология решения задачи, выбранная нами, основана на ряде идей и разработок предшествующих исследователей, которые, однако, не реализовали их в должной мере применительно к многоатомной молекуле [125,142,149-151]. В наибольшей мере настоящее исследование было, пожалуй, вдохновлено работами Зайберга [149,150]. В свою очередь, Зайберт использовал идеи, высказанные ранее Примасом [121], Бирссом и Чоем [122] и развитые в группе Тютерева в Томске [107,142]. Суть взятой нами на вооружение методологии состоит в численно-аналитической реализации операторной теории возмущений Ван Флека (CVPT) для решения уравнения Шредингера с чисто колебательным гамильтонианом Ватсона. Зайберт же, главным образом, использовал обобщенный гамильтониан Мейера-Гюнтхарда-Пикетта с криволинейными внутренними координатами [152,153]. Несмотря на впечатляющий успех серии исследований Зайберга [138,149,150,154-170], указанная методология, как ни странно, не нашла активного развития другими исследователями по совокупности причин. Среди немногих работ следует выделить исследование колебаний дейтерозамещенных производных силана, выполненное в восьмом порядке CVPT группой исследователей, использовавших программное обеспечение Зайберга [171]. По нашей оценке, недостаточно активное внедрение методологии Зайберга в пертурбативные исследования ангармонизма колебаний молекул может, в том числе, объясняться более сложной структурой обобщенного гамильтониана Майера-Гюнтхарда-Пикетта с кинематической ангармоничностью, необходимостью представления ППЭ в криволинейных координатах, приближенным характером перехода от криволинейных координат и сопряженных импульсов к лестничным

операторам, сложностью алгоритмизации метода, а также заявленным ограничением на число степеней свободы ( $N_Q \leq 10$ ) [150].

Другая ветвь родственных исследований направлена на пертурбативное решение колебательно-вращательной задачи для достаточно малых молекул, что обусловлено задачами оптики атмосферы [172]. В указанных работах не ставилась цель моделирования ангармонических колебательных спектров (уровней энергии и вероятностей переходов в спектрах поглощения и рассеяния) для молекул существенно большего размера (десять и более атомов). Методология колебательной теории возмущений с криволинейными координатами, потенциалом Морзе и лестничными операторами развита в серии работ группы Лемуса [173], однако этот подход недостаточно развит, а переход к лестничным операторам для нелинейной координаты является приближенным.

Обобщая проведенный нами анализ релевантных публикаций, можно сделать вывод, что потенциал, заложенный в операторном варианте CVPT, не был в достаточной мере реализован применительно к ангармонической колебательной задаче для полужесткой молекулы средней величины. На самом деле, операторный метод CVPT в его численно-аналитической реализации не только по многим параметрам дополняет существующую методологию VPT2, но и позволяет существенно выйти за ее пределы. Принципиальной особенностью нашей реализации методологии CVPT, в отличие от традиционного «формульного» варианта VPT2, является решение уравнения Шредингера заново всякий раз, когда определяется численно-операторный вид гамильтониана и заданы условия отбора резонансов. Это дает возможность обрабатывать резонансные эффекты в процессе канонических преобразований гамильтониана непосредственно по мере их выявления, а не «постфактум», регистрируя признаки резонансов («резонансные знаменатели») в формулах VPT2, выведенных для общего случая. Несомненно, разработка теоретических аспектов реализации CVPT должна быть дополнена соответствующими алгоритмами и программным обеспечением, которые позволят проверить и обогатить теорию результатами численных экспериментов для различных молекул. Готовые программы могут быть использованы для решения задач молекулярной структуры и спектроскопии на новом уровне эффективности, понимания физики задачи и количественного описания ангармонических эффектов.



Анализ современной литературы показывает, что преобладающее большинство исследований колебательных состояний, основанных на вариационном методе с применением квантово-механических расчетов электронной структуры высокого уровня в сочетании с решением колебательно-вращательной задачи, направлено на исследование малых и/или высокосимметричных молекул. Напротив, молекулы большего размера обрабатываются либо в гармоническом приближении, либо с помощью несколько упрощенных реализаций VPT2, в которых, например, используется эмпирический «гибридный» подход для обработки резонансов [115].

**3. Цели и задачи.** В нашем исследовании была поставлена общая цель теоретического неэмпирического моделирования колебательных спектров свободных полужестких молекул среднего размера при учете переходов в относительно низковозбужденные колебательные состояния (приблизительно до трех- и четырехкратного суммарного колебательного возбуждения) на основе существенно аналитической реализации операторной теории возмущений Ван Флека во втором и более высоких порядках с использованием колебательного гамильтониана Ватсона.

Термины «теоретический» и «неэмпирический» в данном контексте означают использование наиболее общего подхода на основе физики колебаний ядер в свободных молекулах, описываемой не зависящим от времени уравнением Шредингера, а также физических законов и уравнений, моделирующих процессы неупругого поглощения и рассеяния фотонов, связанных с квантовыми колебательными переходами в молекулах.

Поскольку колебательные модели опираются на многомерную поверхность потенциальной энергии, а также на поверхности тензорных компонент ЭОП, указанные молекулярные свойства предполагаются предварительно рассчитанными в рамках тех или иных квантово-механических приближений, причем за основу берутся их неэмпирические варианты. Для решения практических задач также удобны полуэмпирические гибридные функционалы плотности, оптимизированные с использованием экспериментальных данных.

Термин «полужесткость» означает, что амплитуда колебаний молекул примерно на порядок меньше длин связей в молекуле. Типичное смещение атома при колебании составляет 0.05–0.10 Å. Явления нежесткости возникают при наличии низких барьеров внутреннего вращения, а также при инверсии, как например, в молекуле аммиака. Примером существенно нежесткой молекулы является нитрометан ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ), в котором

наблюдается почти незаторможенное внутреннее вращение [174]. Мы не ставим целью полноценную обработку динамики внутреннего вращения или инверсии в молекулах такого типа. Наличие колебательных мод с низкой частотой, равно как и большой размер молекулы, не являются препятствием для применения теории возмущений для редуцированного пространства колебательных степеней свободы [113]. При появлении нереалистично больших ангармонических поправок для нежестких мод можно обнулить перекрестные силовые постоянные и решать задачу меньшей размерности.

Относительно числа атомов в изучаемых молекулах, нами была поставлена такая цель, как возможность работы с молекулами наибольшего размера, до восьми атомов (де-факто для текущей реализации, без ограничения общности) при применении наиболее точной численно-аналитической модели CVPT4, до двенадцати атомов (текущая реализация) для CVPT2, а в традиционном формульном варианте VPT2 – примерно до 40 атомов (с некоторыми ограничениями). Наиболее точный расчет (в четвертом и более высоких порядках) практически удобен для молекул, содержащих порядка 3-8 атомов. Это обусловлено не естественными ограничениями метода, а особенностями программной реализации метода и вычислительными затратами при расчете исходных данных (ППЭ и т.д.).

Указанный лимит на размер молекулы вполне достаточен для проверки теории, численного моделирования для проверки гипотез и поиска новых закономерностей, а также вполне достаточен для решения широкого класса физико-химических проблем для молекул указанного размера и природы. В редуцированном варианте теория работает и для существенно больших по размеру молекул биологической значимости.

Отдельного пояснения требует термин «низковозбужденные колебательные состояния». Спектральный диапазон экспериментального изучения состояний молекул обычно ограничен в районе  $3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Это позволяет измерять фундаментальные частоты для наиболее высокочастотных валентных колебаний O–H и N–H. Более высоковозбужденные состояния (условно говоря, выше  $10,000\text{ см}^{-1}$ ) также представляют теоретический и практический интерес, но для них необходимы иные модели и понимание таких явлений, как переход от нормальных к локальным модам [175]. Используемая нами модель начинает давать возрастающую ошибку при приближении к примерно  $10,000\text{ см}^{-1}$ , поэтому в рамках интересующего нас спектрального домена диапазон ограничен обертонами и составными тонами наиболее высокочастотных

колебаний. Это ограничение существенно не влияет на отождествление модели колеблющейся молекулы и данных спектрального эксперимента.

Ключевым пунктом является требуемая высокая предсказательная точность модели и прямой характер решаемой задачи, что подразумевает отсутствие использования любого рода подгоночных параметров и экспериментальных данных, кроме фундаментальных постоянных. В литературе фигурирует термин «спектроскопическая точность» [16,25,26]. Например, Теннисон с сотр. (2002) пишет: «в квантово-химической литературе стало стандартом характеризовать расчеты с погрешностью порядка  $1 \text{ см}^{-1}$  как спектроскопическую точность» [26]. Следует четко понимать, что фактическая точность измерения отдельных линий в спектроскопии высокого разрешения обычно составляет величину порядка  $\sim 0.001 \text{ см}^{-1}$ , а в наиболее точных экспериментах может достигать  $\sim 10^{-6} \text{ см}^{-1}$  [16]. В более позднем обзоре Теннисон поясняет [16], что ошибка порядка  $1 \text{ см}^{-1}$  соответствует достаточно высокому уровню точности моделирования валентных электронов, применяемому в подавляющем большинстве исследований электронной структуры. Достижение сопоставимой точности было поставлено одной из желаемых целей настоящей работы, в зависимости от размера молекулы, типов ее деформации и химических особенностей фрагментов. Очевидно, что точность может понижаться по мере увеличения числа атомов, введения в молекулу более тяжелых химических элементов и наличия движения с большой амплитудой.

Точность теоретической модели имеет ряд естественных ограничений, например приближение Борна-Оппенгеймера, использование прямолинейных внутренних координат вместо криволинейных, обрезание рядов теории возмущений, аппроксимирующих потенциал и иные молекулярные свойства. Разумеется, существенная ошибка вносится при квантово-механическом расчете молекулярной структуры и потенциала. Одним из наиболее точных для предсказания ядерной конфигурации и гармонического поля для систем с преимущественно динамической составляющей электронной корреляции, является метод связанных кластеров с учетом однократных, двукратных и частично трехкратных возбуждений (CCSD(T)) при использовании расщепленных валентных базисных наборов Даннинга [(aug-)cc-pVnZ,  $n=D,T,Q,5,6,7$ ]. Для наиболее точного решения электронной задачи в упомянутом случае были разработаны эффективные методики экстраполяции по размерам базиса и точности учета электронной корреляции [23,176,177].

В работе Кана с сотр. [178] изучен интересный вопрос о влиянии тонких эффектов на геометрию и фундаментальные колебательные частоты молекулы воды. Как выяснилось, учет всех электронов по сравнению с замороженным остовом (“frozen core”) укорачивает длину связи на величину порядка  $1 \times 10^{-3}$  Å. При этом оценки колебательных частот оказываются зависящими от существенно большего числа приближений. Фундаментальные частоты  $\nu_1$  и  $\nu_3$  (валентные колебания O–H) существенно ( $>1$  см<sup>-1</sup>) корректируются при учете следующих эффектов: (а) квадрупольная поправка в рамках метода связанных кластеров исправляет частоты примерно на  $-5$  см<sup>-1</sup>; (б) учет всех электронов, напротив, увеличивает частоты примерно на  $+7$  см<sup>-1</sup>; (в) релятивистская поправка уменьшает частоты на  $\sim 3$  см<sup>-1</sup>; (г) учет неадиабатичности дает меньшую поправку порядка  $-1$  см<sup>-1</sup> [178]. Суммарное влияние этих эффектов, таким образом, в значительной мере нивелируется и имеет порядок  $-1$  см<sup>-1</sup>, при этом утяжеление молекулы в целом должно уменьшать величину этих эффектов. Таким образом, точность в предсказании фундаментальных частот порядка одного (или нескольких) см<sup>-1</sup> является вполне оправданной в свете взаимной компенсации ошибок из различных источников, а ее достижение является, с очевидными оговорками, одной из желаемых целей настоящей работы.

Очень важно, чтобы результаты, получаемые с помощью теории возмущений в четвертом (и более высоких) порядках, были с практической точностью численно эквиваленты результатам вариационного метода. Проведение такого рода теста должно укрепить доверие к теории возмущений со стороны части научного сообщества, привыкшего работать с вариационным методом.

Важнейшим аспектом работы с колебательной теорией возмущений является выявление резонансов и их корректная обработка. Термин «случайное вырождение» (“accidental degeneracy”) был введен Нильсеном в работе 1945 года [90], где была рассмотрена рецептура диагонализации небольшого блока матрицы гамильтониана для учета резонансов. Хотя VPT2 в целом считается достаточно разработанной теорией, недавно Росник и Полик (2014) опубликовали подробное исследование расчета коэффициентов резонансных взаимодействий Дарлинга-Деннисона и исправили неточности предыдущих работ [179]. В этой работе предложена аббревиатура VPT2+WК, что отражает наличие вариационного этапа, завершающего диагонализацию гамильтониана с использованием постоянных резонансов Ферми (W) и Дарлинга-

Деннисона ( $K$ ). В литературе встречается аналогичная аббревиатура GVPT2 (Generalized VPT2), также подразумевающая вариационную обработку сильных ангармонических взаимодействий [145]. Критерии наличия резонансов в литературе обычно носят некоторую долю эмпиризма [180], хотя поведение и положение точек сингулярности выделенного энергетического уровня как функции комплексного параметра возмущения может рассматриваться как строгий критерий сходимости в рамках теории возмущений Релея-Шредингера [181,182]. Мы ставим целью возможность независимого расчета величин резонансных коэффициентов и выработку универсального критерия наличия резонансов в любом порядке теории возмущений.

Расчет вероятностей переходов между колебательными уровнями (главным образом, между основным и возбужденными) в спектрах поглощения и неупругого рассеяния является второй по важности задачей теории колебательных спектров молекул [180]. Поскольку ангармонические модели включают колебательные состояния с многократным колебательным возбуждением, их плотность становится весьма высокой даже для небольших молекул, начиная со средней степени возбуждения. Расчет интенсивностей позволяет выделить релевантные переходы, наблюдаемые в спектрах.

Ангармоническая модель VPT2 дает возможность рассчитать интенсивности фундаментальных и нефундаментальных колебаний в колебательных спектрах поглощения и рассеяния, учесть эффект перераспределения интенсивностей между резонирующими состояниями [183-202]. Явный вид унитарного преобразования, редуцирующего гамильтониан до квазидиагональной формы, нетрудно получить с помощью CVPT. Интеграл перехода, определяющий интенсивность поглощения или рассеяния, может быть перегруппирован таким образом, что каноническое преобразование будет действовать не на волновую функцию нулевого приближения, а непосредственно на оператор дипольного момента или поляризуемости [183,187]. Поскольку скоро эти операторы представлены рядами по степеням нормальных координат, нетрудно получить преобразованный вид операторов ЭОП, которые затем нетрудно проинтегрировать в базисе функций гармонического осциллятора.

Аналитические формулы, реализующие расчет ангармонических интенсивностей по VPT2, выведены и опубликованы, однако ввиду их громоздкости, многообразия различных случаев и необходимости корректной обработки резонансов, весьма непросто безошибочно их использовать. Численно-аналитическая реализация CVPT2 дает

возможность независимой реализации указанной схемы в рамках систематической процедуры. Этот подход более универсален и надежен, поскольку лежащая в его основе операторная алгебра весьма проста по своей сути и легко поддается алгоритмизации.

В термохимии большую роль играет энергия нулевого колебательного состояния молекулы (ZPVE) [203]. Выражение для колебательной энергии данхэмовского типа показывает, что в ZPVE вносят вклад не только гармонические и ангармонические постоянные, но и особый член  $G_0$ , величину которого можно вычислить аналитически с помощью VPT2. В выражении для  $G_0$  отчетливо видно влияние ангармонических резонансов Ферми. Поскольку ZPVE не должна зависеть от резонансов, их суммарные эффекты на величины ангармонических постоянных и на ZPVE компенсируют друг друга. Как и в других случаях для аналитических выражений VPT2, формулы для  $G_0$  различаются в различных публикациях. Как отмечено в работе [204], «следует заметить, что было трудно найти реализацию члена  $G_0$ , которая была бы верной». В этой ситуации CVPT2 дает возможность сравнить получаемые результаты для ZPVE с результатами VPT2 и подтвердить корректный вид формулы для  $G_0$ . При этом CVPT4 несомненно должен дать поправки к ZPVE, которые могут оказаться важными.

Согласно теории колебательных полиад многоатомных молекул [205-209] в матрице гамильтониана могут существовать подблоки, характеризуемые единым полиадным квантовым числом. Этот результат важен для изучения динамических процессов распределения колебательной энергии в возбужденных молекулах. Келльман [205] предложил векторный метод для построения формулы полиадного квантового числа и проиллюстрировал его на примере молекул  $H_2O$ ,  $CHClF_2$  и  $C_2H_2$ . Возможности метода CVPT позволяют построить универсальный метод для изучения полиад.

**4. Научная новизна.** Колебательная теория возмущений, будучи важнейшим методом молекулярной спектроскопии, имеет некоторые недостаточно разработанные аспекты. Часть проблем этой теории может быть решена при условии построения метода рутинных расчетов в четвертом порядке. В частности, для программных реализаций метода VPT2 удобно иметь возможность их независимой проверки.

В настоящей работе впервые построен систематический и практически удобный метод решения колебательного уравнения Шредингера для многоатомной полужесткой молекулы с гамильтонианом Ватсона, основанный на численно-аналитической реализации операторной теории возмущений Ван Флека во втором (CVPT2), четвертом

(CVPT4) и более высоких порядках. Новым результатом является возможность рутинного применения CVPT4 к молекулам, содержащим до восьми атомов, а при наличии высококачественного секстичного потенциала и незначительной доработки программного обеспечения размер молекулы может быть увеличен.

Впервые построена систематическая процедура определения полиадной структуры матричного представления гамильтониана, непосредственно связанная с резонансными критериями в рамках метода CVPT. Небольшая вариация этих критериев позволяет определить уникальный полиадный вектор. Предложен новый универсальный критерий колебательных резонансов в любом порядке теории возмущений.

Выявлен ранее неизвестный эффект влияния резонансов первого порядка (Ферми) на резонансные константы второго порядка (Дарлинга-Деннисона), который является принципиальным недостатком существующей теории VPT2, основанной на аналитическом решении пертурбативной задачи в общем виде. Этот эффект и его последствия изучены на реальных примерах и установлен операторный критерий, указывающий на его наличие.

Сопутствующей основной теме исследования является проблема определения подвижной молекулярно-фиксированной системы координат (МФСК) Экарта. Для ее решения успешно использована алгебра кватернионов. Показано, что в общем случае МФКС для асимметричного волчка может быть определена на основе диагонализации симметричной матрицы четвертого порядка, зависящей простым образом от масс атомов и геометрии молекулы. Решение проблемы определения МФКС может быть получено за конечное число шагов и сформулировано в замкнутой форме, что является важным результатом для теории строения и динамики молекул.

На примере ряда дигалогенидов метана продемонстрировано, что расчет CVPT4 в сочетании с гибридной аппроксимацией ППЭ (MP2/cc-pVTZ + CCSD(T)/aug-cc-pVQZ) дает фундаментальные частоты, близкие к экспериментальным с точностью  $\sim 2 \text{ см}^{-1}$ . При этом частоты оказываются очень близкими к полученными вариационным методом [210]. Таким образом, показано, что поправки четвертого порядка существенны для достижения спектроскопической точности предсказания фундаментальных частот.

Для апробации метода CVPT проведен подробный ангармонический колебательный анализ ряда молекул: формальдегида [211,209], этилена [209], 1,1-дифторэтилена [212], бициклобутана [213], транс/гош-1,3-бутадиена [214], акрилоилфторида [215], урацила

[216] и порфина [217]. Уточнено колебательное отнесение фундаментальных и некоторых нефундаментальных переходов (обертонов и бинарных комбинационных тонов) ряда указанных молекул.

**5. Теоретическая и практическая значимость работы.** 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 современной теории ангармонических колебательных состояний и вероятностей переходов многоатомных полужестких молекул.

Разработанный метод позволяет независимо от существующего стандарта VPT2, рассчитывать спектроскопические постоянные, входящие в мультрезонансный эффективный гамильтониан данхэмовского типа второго, четвертого и более высоких порядков. К этим величинам относятся энергия основного колебательного состояния, линейные члены по степеням квантовых чисел, постоянные ангармоничности  $x_{rs}$ ,  $y_{rst}$ ,  $z_{rstu}$  и т.д., резонансные константы различных типов  $(W,K)$ , ангармонические вероятности переходов в спектрах поглощения и рассеяния и пр. В четвертом и более высоких порядках предлагаемый метод является по сути единственным надежным путем расчета спектроскопических постоянных прямым методом.

Изучение сходимости CVPT для нескольких малых молекул показало, что поправки за пределами CVPT4 пренебрежимо малы. На примере дифторметана показано, что фундаментальные частоты, оцененные методом CVPT4, с высокой точностью эквивалентны их аналогам, полученным вариационным методом (средняя абсолютная ошибка (MAE) равна  $\sim 0.2 \text{ см}^{-1}$  для дифторметана). Данный результат демонстрирует достаточно быструю сходимость CVPT в четвертом порядке к практически «точному» вариационному решению, что является важным вкладом в решение фундаментальной задачи построения неэмпирической модели колебаний полужесткой молекулы.

Предложены и проанализированы систематические критерии колебательных резонансов, одинаковые в любых порядках теории возмущений.

Впервые показано, что резонансные постоянные второго порядка Дарлингга-Деннисона, представленные обычными формулами теории возмущений второго порядка (VPT2) могут быть возмущены за счет присутствия резонансов первого порядка Ферми, при этом удаление слагаемых с резонансными знаменателями не решает проблему во всех случаях. Сформулировано теоретическое условие наличия этого эффекта:



$[S_1^*, H_1^\dagger] \neq 0$ , где в операторе канонического преобразования первого порядка  $S_1^*$  надлежащим образом удалены резонансные члены, а слагаемое гамильтониана  $H_1^\dagger$  отвечает резонансному возмущению первого порядка [211]. Эта особенность демонстрирует некоторую уязвимость традиционного чисто аналитического варианта колебательной теории возмущений (VPT2), основанного на решении задачи в общем виде без непосредственного учета резонансных эффектов.

Известно, что для модельного потенциала Морзе решение во втором порядке является точным. В случае реальной многоатомной молекулы можно условно рассматривать близость к нулю поправок в четвертом порядке как соответствие одномерного «сечения» потенциала модельному потенциалу Морзе или иным потенциалам с аналогичным свойством. Этот вывод оправдывает использование аппроксимаций реальных потенциалов определенными аналитическими функциями.

Наблюдаемая на примере ряда изученных молекул близость предсказанных фундаментальных частот к экспериментальным (ошибка расчета порядка долей процента) свидетельствует о высокой степени адекватности неэмпирической модели, описывающей реальную квантово-механическую динамику молекулы, а также о предсказательной силе модели. Предложен новый эффективный практический метод априорного предсказания колебательных спектров многоатомных полужестких молекул среднего размера. Внесен вклад в создание нового высокого стандарта интерпретации колебательных спектров молекул, основанного на неэмпирическом расчете энергетического спектра, вероятностей переходов в спектрах поглощения и рассеяния, а также описания резонансных эффектов.

В практическом плане результат подкреплен созданным программным обеспечением [49,53,56,199,209,211,218-223]. По сравнению с методом VPT2, предлагаемый подход позволяет повысить надежность результатов и компактность программного кода и выводит практические расчеты на новый уровень достоверности и детализации результатов.

Накопление фактов весьма точного предсказания величин фундаментальных колебательных частот ряда молекул с помощью CVPT4 говорит о том, что этот метод может служить весьма удобным инструментом для оценки качества ангармонического потенциала, получаемого при решении электронной задачи. Действительно,

определяемый в электронной задаче потенциал можно сравнить с экспериментом, лишь располагая энергетическим спектром молекулы и сравнивая его с экспериментом.

С теоретической точки зрения важным результатом является продемонстрированная возможность пертурбативного решения в высоких порядках многомерной ангармонической колебательной задачи (20-30 степеней свободы) существенно аналитическим образом на основе некоммутативной алгебры операторов рождения-уничтожения колебательных квантов. В отличие от вариационного метода, оперирующего хранимыми в оперативной памяти матрицами большого размера и требующего расчета большого числа матричных элементов, выбранная методология реализации CVPT работает с операторными полиномами, которые удобно хранить во внешней памяти и обрабатывать последовательно. При этом приведение подобных членов (одна из ключевых операций над операторными полиномами) может быть существенным образом параллелизовано на современных компьютерах за счет предварительного введения хеширования отдельных членов.

Теория колебательных полиад играет важную роль в изучении колебательных состояний и молекулярной динамики молекул. Полиадная структура состояний образуется ввиду появления дополнительных приближенных интегралов движения в системе связанных осцилляторов, помимо полной энергии [205]. В общем случае достаточно трудно установить наличие и вид полиадной структуры матричного представления гамильтониана, её единственность или неединственность. Было найдено [205], что полиадный анализ удобно проводить с использованием векторов, отвечающих резонансным операторам (напомним: компоненты векторов равны степеням операторов повышения/понижения со знаком +/-). В связи с этим систематическое выявление резонансов очень важно в теории колебательных полиад. Наши исследования показали, что пространства резонансных векторов обычно (по мере увеличения размера молекулы эта закономерность проявляется все менее точно) равны общей размерности пространства колебательных мод минус единица [209]. Это говорит о том, что квазидиагональная матрица гамильтониана, в которой пертурбативно учтены малые взаимодействия и оставлены резонансные, как правило, имеет уникальную квазидиагональную структуру. Соответственно, уникален и вид вектора полиадных коэффициентов. Полученный результат весьма интересен для теории колебаний молекул. Одним из его важных следствий является новая формулировка правила работы

с резонансными членами, поскольку любые потенциально резонансные операторы, векторы которых ортогональны вектору полиады, могут обрабатываться вариационно, а не обладающие этим свойством должны рассматриваться как возмущение. С практической точки зрения, с одной стороны, это дает возможность введения численных критериев эффекта резонанса, а с другой – возможность редукции матрицы гамильтониана к независимым блокам существенно меньшего размера, отвечающим различным значениям колебательного квантового числа.

Показано, что определение молекулярно-фиксированной системы координат (МФКС) Экарта удобно проводить с помощью минимизации суммы масс-взвешенных квадратов расстояний между атомами в равновесной и смещенной конфигурациях, а также с использованием формализма кватернионов. Указанный минимум отвечает наименьшему собственному значению особой симметрической матрицы  $4 \times 4$ , зависящей от масс атомов и их декартовых координат в обеих конфигурациях. Соответствующий собственный вектор суть кватернион, описывающий ортогональное преобразование к МФКС Экарта.

Практическая значимость работы состоит, в частности, в том, что на основе комплексного подхода к решению круга необходимых задач создана теоретическая методология, разработаны алгоритмические решения и программное обеспечение для массового неэмпирического моделирования ангармонических колебаний многоатомной полужесткой молекулы, что может быть использовано для рутинной интерпретации сложных колебательных спектров.

Показано, что ангармонический анализ колебаний молекул целесообразно проводить с использованием полного кватернионного силового поля, а не ограничиваться т.н. «полудиагональным» потенциалом. Например, в молекуле транс-1,3-бутадиена колебательные резонансы типа 11-11 доминируют среди всех типов резонансов второго порядка. Учет таких резонансов особенно важен при построении полиадного вектора, который должен быть ортогонален всем резонансным векторам.

Гармонические частоты можно рассматривать как параметры исходной задачи и проводить итерационное уточнение их величин, подгоняя расчетные фундаментальные частоты к экспериментальным. Такие «экспериментальные» значения гармонических частот могут быть сопоставлены с теоретическими квантово-механическими аналогами, полученными из квадратичного силового поля. На примере трех дигалогенидов метана

показано, что экспериментальные и теоретические частоты (гибридный потенциал MP2/cc-pVTZ + CCSD(T)/aug-cc-pVQZ) согласуются со средней точностью  $\sim 2 \text{ см}^{-1}$ .

На базе теоретических предсказаний проведено колебательное отнесение молекул с поворотной изомерией, а именно, 1,3-бутадиена и акрилоилфторида. На многих примерах показано разнообразие и априорная непредсказуемость эффектов сдвига линий за счет резонансов Ферми, их влияние на возникновение спектральных мультиплетов. Уточнено колебательное отнесение фундаментальных и некоторых нефундаментальных переходов для ряда изученных молекул. Убедительным результатом, полученным в настоящей работе, является высокая степень точности неэмпирического предсказания фундаментальных частот некоторых пяти- и шестиатомных молекул (типичные ошибки:  $\sim 1-3 \text{ см}^{-1}$ ).

На модельных примерах показано, что эмпирическая процедура масштабирования гармонического силового поля, требующая предварительного отнесения и подгонки масштабирующих множителей, может давать худшую точность в воспроизведении частот, чем использование неэмпирической модели с гибридным потенциалом.

**6. Методология и методы исследования.** Квантовая механика допускает равнозначные формулировки на основе либо операторного представления физических величин, либо в матричной форме. В практических приложениях находят применение оба подхода. С вариационным методом удобно работать в матричной форме. Теорию возмущений используют как в матричной, так и в операторной форме. На наш взгляд, операторный подход концептуально яснее выражает суть решаемой задачи, хотя матричная форма также может быть удобна для решения теоретических проблем. Как отмечено Примасом, «мы предлагаем формулировать любую квантово-механическую теорию возмущений в операторной форме и использовать факт, что такая теория может быть полностью сформулирована в рамках алгебры Ли» [121]. Действительно, именно операторная теория возмущений Ван Флека (CVPT) особенно удобна для решения поставленных задач [124], и она была выбрана нами в качестве основного теоретического инструмента.

CVPT основана на ряде идей, которые позволяют реализовать ее в удобной и элегантной форме. Кратко перечислим основные из них. Исходный оператор Гамильтона разбивается по порядкам малости ( $k$ ) и последовательно подвергается каноническим преобразованиям, не меняющим его спектр. Каждое из  $k=1, \dots, K$

преобразований аннулирует малые недиагональные возмущения своего порядка с помощью специально подобранного вспомогательного оператора  $S_k$ . Итоговый преобразованный оператор Гамильтона  $\hat{H}^{(K)}$  (исключая резонансные члены) коммутирует с оператором нулевого приближения  $H_0$  (гармоническая задача), а значит оба оператора имеют единую систему волновых функций  $\Psi_0$ . Тогда тривиальной задачей становится интегрирование  $\hat{H}^{(K)}$  в базисе  $\Psi_0$ ; результат является функцией квантовых чисел  $\Psi_0(v_r)$ . Группируя слагаемые по степеням  $v_r + \frac{1}{2}$ , получают эффективный гамильтониан данхэмовского типа. При этом резонансные члены должны обрабатываться вариационно; для расчета матричных элементов используются постоянные  $W$  и  $K$ , относящиеся к резонансам Ферми и Дарлинг-Деннисона, соответственно. Наличие вариационной стадии в CVPT иногда отражают в явном виде путем добавления суффикса  $+WK$ : CVPT $n+WK$ ,  $n$  – порядок теории возмущений.

Вид оператора  $S_k$  становится особенно простым, если перейти от координатно-импульсного представления гамильтониана к эквивалентному представлению Фока с операторами повышения и понижения (ОПП) [122]. Это упрощение дает возможность построить удобную практическую схему решения задачи CVPT. На практике величины молекулярных постоянных, входящих в гамильтониан, известны с некоторой ошибкой, которая не может превышать погрешность фундаментальных постоянных. В практическом плане конечный интерес представляют не аналитические формулы, а численный результат, который можно, например, сравнить с экспериментальными данными. Удобным приемом в реализации CVPT является представление численных коэффициентов при элементарных операторах, входящих в исходный и преобразованный гамильтониан в агрегированной форме вещественного числа с плавающей десятичной точкой [142,149,150]. Использование удвоенной точности в машинном представлении мантииссы вещественного числа (примерно 15 значащих цифр) фактически гарантирует отсутствие эффекта накопления ошибок, поскольку исходные данные в лучшем случае имеют вдвое меньше достоверных знаков.

Таким образом, рабочей схемой реализации CVPT является аналитическое представление операторов, кодируемых в машинном представлении определенным образом. Произведения ОПП эквивалентно преобразуются к нормальному виду в начале расчета и далее по мере необходимости [149]. Алгебраические операторные

преобразования, такие как расчет коммутаторов, приведение подобных членов, сложение операторов и расчет их матричных элементов, проводятся полностью аналитически. Численные коэффициенты, как было указано выше, хранятся в виде вещественных чисел с плавающей точкой. Весьма важным этапом является расчет коммутаторов; он осуществляется путем приведения произведений операторов к нормальному виду. Поскольку операторные полиномы допускают последовательную обработку, их удобно размещать во внешней памяти компьютера в двоичных файлах, кодирующих информацию определенным образом.

Существенно аналитическая реализация метода CVPT является ключевым преимуществом нашего подхода к решению ангармонической задачи. В отличие от вариационного метода, именуемого иногда «методом грубой силы», CVPT можно охарактеризовать как интеллектуальный метод, учитывающий тонкие особенности квантово-механической теории (например, связь между коммутируемостью операторов и общностью их собственных векторов) и дающий эффективное аналитическое решение.

Фундаментальные задачи в области математики, физики и теоретической химии допускают принципиально различные подходы к их решению. Во многих областях естественных наук сопоставление аналитических и численных подходов позволяет не только повышать надежность расчетов, но и выявлять новые аспекты теории либо неучтенные погрешности. Возможность решения сложных прикладных задач различными методами многократно повышает достоверность результатов и создает условия для конкуренции и дальнейшего усовершенствования различных подходов.

В методологическом плане удобно работать с колебательным гамильтонианом Ватсона, поскольку это обеспечивает полную совместимость с VPT2. Существующая реализация Зайберта [149,150] использует обобщенный гамильтониан Мейера-Гюнтхарда-Пикетта [152,153] в криволинейных нормальных координатах. Это существенно усложняет задачу, поскольку оператор кинетической энергии имеет ангармоническую природу и требует разложения в ряд, как и потенциальная функция. При этом переход от криволинейных координат и импульсов к представлению вторичного квантования является приближенным и постулируется. Ввиду сложности подхода Зайберта, трудности сопоставления результатов с VPT2 и приближенного характера перехода к представлению вторичного квантования предпочтение было

отдано гамильтониану Ватсона. Таким образом, выбранная нами модель характеризуется достаточной простотой и совместимостью с существующей VPT2.

Важным аспектом CVPT является выбор порядка в представлении силового поля. В принципе, можно решать задачу в четвертом порядке (CVPT4), используя квартичное силовое поле. Оказывается, такая схема несостоятельна, поскольку CVPT4 требует более полной информации о ППЭ. Общее правило состоит в том, что порядок аппроксимации ППЭ должен на две единицы превышать порядок теории возмущений.

Секстичное поле, требуемое для CVPT4, рассчитать непросто. Метод MP2 обладает достаточной гладкостью решения при небольшой вариации координат (декартовых или нормальных), чтобы численные четвертые производные аналитических квадратичных силовых постоянных были достаточно стабильны. В методе функционала плотности активно используется численное интегрирование, поэтому он менее пригоден для взятия численных производных выше вторых. Альтернативой прямому численному дифференцированию в высоких порядках является первичное использование криволинейных координат с меньшим числом различающихся индексов и последующей трансформацией потенциала в представление прямолинейных координат [224].

## **7. 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 Дарлинг-Деннисона при аналитическом решении задачи в рамках традиционной теории возмущений второго порядка и обычной процедуры 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 кватернионного 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).

**8. Степень достоверности.** Корректность разработанного метода CVPT подтверждается численным совпадением рассчитанных с его помощью



спектроскопических постоянных второго порядка (постоянных ангармоничности, резонансов Ферми и Дарлинг-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.

**9. 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.

## ГЛАВА 1. Общие аспекты теории ангармонических колебаний молекул

### § 1.1. Введение к главе 1

Существуют различные принципиальные теоретические квантово-механические подходы к описанию динамики ядерного движения в молекуле. Научная интуиция подсказывает, что привлечение дополнительных априорных соображений физического и математического характера о свойствах задачи способствует ее более содержательному решению меньшими усилиями. Мы выбрали пертурбативный вариант решения колебательного уравнения Шредингера с учетом этих причин; более подробно обоснование методологии теории возмущений было изложено выше во Введении.

Целью настоящей работы является развитие некоторых фундаментальных вопросов описания ангармонических колебательных состояний и вероятностей переходов полужестких многоатомных молекул в свободном состоянии на основе операторной теории возмущений Ван Флека второго (стандартный вариант), четвертого и более высоких порядков. Решение этого круга задач, в частности, нацелено на разработку эффективной методологии, удобной для исследования ангармонических колебаний молекул большего размера, чем это было достигнуто в аналогичных исследованиях.

Построение гамильтониана молекулярной системы ядер и электронов является центральным вопросом в квантовой химии; он достаточно хорошо изучен и описан в литературе. Ключевыми классическими работами являются исследования Подольского, Эккарта, Вильсона, Ховарда, Ватсона и др. [225-230,152,153]. Из недавних работ следует выделить отличный обзор Чазара с сотр. (2012) [85], из более ранних обзоров упомянем работы [231,232], из последних оригинальных исследований отметим работы Жалая [233], а также Ячменева и Юрченко (2015) [234], в которых хорошо представлена современная проблематика построения гамильтонианов и процитированы важные публикации. В контексте настоящей работы, принципиально важным решением является выбор одного из существующих вариантов колебательного гамильтониана.

Поскольку одной из целей исследования явилось развитие традиционной колебательной теории возмущений второго порядка (VPT2) [106], целесообразно использовать вид гамильтониана, лежащий в ее основе. Речь идет о гамильтониане Ватсона [229], записанном в системе прямолинейных нормальных координат, который

удобен по ряду хорошо известных причин. Очевидно, такой выбор является неединственным; в серии работ Зайберта подробно документировано использование альтернативного гамильтониана Мейера-Гюнтхарда-Пикетта более общего вида в криволинейных координатах также в рамках пертурбативного подхода [152,153,149]. В разделе § 1.2 ниже будут рассмотрены основные факты об обоих видах молекулярного гамильтониана. Указанная альтернатива имеет преимущества и недостатки, которые необходимо принять во внимание в контексте поставленных целей настоящей работы. Очевидно, что для более точного описания движений атомов с конечной амплитудой (по некоторым оценкам, она составляет  $\sim 0.05-0.10 \text{ \AA}$  [152]) предпочтительно использование криволинейных координат; их использование ускоряет сходимость как рядов разложения потенциальной функции, так и теории возмущений, также минимизирует перекрестные члены. С другой стороны, такая модель существенно усложняет рассмотрение; в частности, оператор кинематической энергии становится ангармоническим и требует громоздкого численного разложения в ряд [149].

Использование гамильтониана Мейера-Гюнтхарда-Пикетта требует нелинейного преобразования к криволинейным координатам для потенциальной функции [68,221,235-237]. Такое преобразование требует знания коэффициентов разложения в ряд для криволинейных внутренних координат различных типов. Этот и смежные вопросы будут рассмотрены в § 1.3.

Мы поставили цель построения теории возмущений более высокого порядка на основе существующей теории второго порядка с гамильтонианом Ватсона как с целью развития ее некоторых теоретических аспектов (в том числе: сходимость, резонансные эффекты), так и для выяснения ее эффективности для предсказания систем колебательных состояний полужестких многоатомных молекул. Чазар с сотр. констатирует [85]: «Интересный вопрос молекулярных колебаний затрагивает область применимости приближения гармонического осциллятора и нормальных мод». Касательно теории возмущений, поставленный вопрос следует понимать как степень адекватности теории возмущений, построенной на нормальных модах и многомерном гармоническом осцилляторе в качестве нулевого приближения. Полная совместимость нашей реализации теории возмущений с традиционным вариантом VPT2 может способствовать решению ряда присущих ей проблем, равно как и очертить область ее

применимости. Методология и ключевые формулы обычной формулировки VPT2, наряду с проблемой обработки резонансов, будут рассмотрены в § 1.4.

Наконец, краткий обзор релевантных научных проблем, непосредственно затрагивающих колебательный анализ многоатомных молекул, завершается в § 1.5, в котором рассматриваются параметрические модели подгонки рассчитанных фундаментальных колебательных частот к экспериментальным. В рамках гармонического приближения к ним относятся метод масштабирования силового поля либо непосредственно колебательных частот. В ангармоническом приближении подгонка предсказанных фундаментальных частот может вестись варьированием всего силового поля либо его гармонической части. Классический вариант также предусматривает вариацию непосредственно спектроскопических констант, включая постоянные ангармоничности, резонансные коэффициенты, и др.

## § 1.2. Колебательно-вращательный и колебательный гамильтониан многоатомной молекулы в прямолинейных и криволинейных координатах

Квантово-механический гамильтониан молекулы, представленный в книге Вильсона, Дешиуса и Кросса [30] на основе работ Вильсона-Ховарда [227] и Дарлинга-Деннисона [228], имеет излишне громоздкий вид; его эквивалентное представление было получено в 1968 году Ватсоном [229], который достиг существенного упрощения путем учета коммутационных соотношения и правил сумм. Колебательно-вращательный гамильтониан Ватсона (Ватсона-Эккарта) записан в ортогональных прямолинейных нормальных координатах и имеет следующий вид (суммирование по индексу  $k$  проводится по всем колебательным координатам, число которых  $M$  равно  $3 \times N_{\text{АТОМ}} - 6$  для нелинейной молекулы):

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_k \hat{P}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (\hat{J} - \pi)_\alpha (\hat{J} - \pi)_\beta + U + \hat{V}, \quad (1.1)$$

где  $\hat{V}$  суть потенциал, зависящий от внутренних координат, а слагаемое  $U$  имеет вид:

$$U = -\frac{1}{8} \hbar^2 \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}. \quad (1.2)$$

Обозначения, использованные в этих уравнениях, имеют следующий смысл:

$\alpha$  – оси декартовых координат  $x, y, z$ ;

$\hat{J}_\alpha$  – компонента ( $\alpha$ ) оператора полного углового момента, являющаяся функцией углов Эйлера ( $\varphi, \theta, \gamma$ );

$\pi_\alpha$  – компонента ( $\alpha$ ) оператора кориолисов а взаимодействия (иногда не вполне корректно называемый колебательным угловым моментом), является функцией колебательных координат  $Q_k$  ( $k = 1, \dots, M$ );

$\hat{P}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}$  – оператор импульса, сопряженный  $k$ -ой нормальной колебательной координате  $Q_k$ ;

$\mu_{\alpha\beta}$  – элементы эффективного обратного тензора инерции, который может быть записан в следующей форме:

$$\mu_{\alpha\beta} = \tilde{I}^{-1} I_0 \tilde{I}^{-1}. \quad (1.3)$$

В этом определении  $I_0$  суть тензор инерции молекулы в положении равновесия,

$$I_0 = \sum_i m_i \hat{X}_i^\dagger \hat{X}_i. \quad (1.4)$$

а тензор  $\tilde{I}$  определен следующим образом:

$$\tilde{I} = \sum_i m_i \hat{Z}_i^\dagger \hat{X}_i. \quad (1.5)$$

В выражениях (1.4) и (1.5) косо-симметрические матрицы  $\hat{X}_i$  и  $\hat{Z}_i$  определены как функции равновесных ( $X$ ) и неравновесных ( $Z$ ) координат атомов, соответственно:

$$\hat{X}_i = \begin{pmatrix} 0 & -X_{zi} & X_{yi} \\ X_{zi} & 0 & -X_{xi} \\ -X_{yi} & X_{xi} & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{Z}_i = \begin{pmatrix} 0 & -Z_{zi} & Z_{yi} \\ Z_{zi} & 0 & -Z_{xi} \\ -Z_{yi} & Z_{xi} & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.6)$$

Осталось определить оператор кориолисова взаимодействия:

$$\pi_\alpha = \sum_k \sum_l \zeta_{kl}^\alpha Q_k \hat{P}_l, \quad (1.7)$$

где величины  $\zeta_{kl}^\alpha = -\zeta_{lk}^\alpha$  – суть постоянные кориолисова взаимодействия, определяемые в теории малых колебаний молекул.

Элемент объема при интегрировании гамильтониана имеет вид:

$$dV = d\phi \sin\theta d\theta d\gamma dQ_1 dQ_2 \dots dQ_M. \quad (1.8)$$

Далее, для дополнительной ясности гамильтониан (1.1) можно записать в виде суммы кинетической ( $T$ ) и потенциальной энергии ( $V$ ) следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{T}^{(v)} + \hat{T}^{(r)} + \hat{T}^{(vr)} + \hat{V}, \quad (1.9)$$

$$\hat{T}^{(v)} = \frac{1}{2} \sum_k \hat{p}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta - \frac{1}{8} \hbar^2 \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}, \quad (1.10)$$

$$\hat{T}^{(r)} = \frac{1}{2} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha} \hat{j}_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \mu_{\alpha\beta} [\hat{j}_\alpha, \hat{j}_\beta]_+, \quad (1.11)$$

$$\hat{T}^{(vr)} = - \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta \hat{j}_\alpha. \quad (1.12)$$

Колебательно-вращательный гамильтониан (1.1) является функцией масс ядер  $m_i$ , вращательных и колебательных переменных  $\varphi$ ,  $\theta$ ,  $\gamma$ ,  $Q_k$ , а также параметров потенциальной функции  $V(Q)$ , обычно представленной коэффициентами разложения в ряд Тейлора относительно положения равновесия. Условия Экарта, накладываемые на ориентацию молекулярно-фиксированную систему координат при смещениях атомов из положения равновесия, обуславливают весьма сложную в общем случае функциональную зависимость гамильтониана от углов Эйлера, описывающих ориентацию подвижной системы координат. Для молекул с небольшим числом атомов и имеющих высокую симметрию ориентация подвижной системы в частных случаях приобретает более простой вид, позволяющий решать колебательно-вращательную задачу вариационным методом или с помощью теории возмущений. В качестве яркого примера можно привести работу Ламуру с сотр. [151], посвященную прецизионному расчету колебательно-вращательного спектра молекулы воды.

Применение колебательно-вращательного гамильтониана и решение полной задачи с учетом вращения молекулы в общем случае многоатомной молекулы асимметричного волчка является весьма сложной задачей, для решения которой можно использовать вариационный метод. При увеличении числа атомов приходится идти на определенные упрощения, позволяющие свести задачу к поддающемуся решению виду. Вариационное решение колебательно-вращательной задачи является несколько самостоятельной областью исследований, в которой значительное внимание уделяется решению проблем теоретического характера: изучение точности модели и повышение ее расчетной эффективности, изучение эффектов движения с большой амплитудой и нежесткостью. Полномасштабный вариационный метод применяется для теоретической поддержки спектроскопии высокого разрешения, а также для вычисления подробных колебательно-вращательных спектров малых молекул для практических приложений, например в области оптики атмосферы [14]. Применение вариационного метода для колебательно-вращательного анализа широкого класса практически важных молекул с большим

числом атомов с целью интерпретации спектров представляется менее целесообразным ввиду наличия эффективных альтернативных возможностей. Например, можно решать чисто колебательную задачу с помощью упрощенных вариантов вариационного метода (метод VSCF). Пожалуй, наиболее подходящим инструментом является колебательная теория возмущений, обычно ограничиваемая вторым порядком (VPT2), для которой табулированы формулы, выражающие спектроскопические постоянные через параметры исходного гамильтониана (см. Главу 2).

В рамках колебательной теории возмущений целесообразно перейти к упрощенному варианту гамильтониана Ватсона, в котором молекула рассматривается как находящаяся в состоянии с нулевым значением вращательного квантового числа. Удобно также перейти к безразмерным нормальным координатам  $q_k = \left(2\pi c \sqrt{\omega_k (hc)^{-1}}\right) Q_k$  (здесь  $\omega_k$  – гармонические частоты, а остальные константы имеют обычный смысл) и сопряженным импульсам  $\hat{p}_k = -i \frac{\partial}{\partial q_k}$ , с тем, чтобы молекулярные постоянные имели размерность энергии, например в  $\text{см}^{-1}$ . Тогда оператор кинетической энергии примет вид:

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k \hat{p}_k^2 + \sum_\alpha B_e^\alpha \pi_\alpha^2, \quad \hat{\pi}_\alpha = \sum_k \sum_l \zeta_{kl}^\alpha \left( \frac{\omega_l}{\omega_k} \right)^{1/2} q_k \hat{p}_l. \quad (1.13)$$

Здесь равновесные вращательные постоянные обозначены  $B_e^\alpha$ , а  $\zeta_{kl}^\alpha$  – постоянные колебательно-вращательного взаимодействия. Оператор потенциальной энергии, представленный в виде кватричного разложения в ряд Тейлора, примет вид:

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_r \omega_r q_r^2 + \frac{1}{6} \sum_r \sum_s \sum_t \phi_{rst} q_r q_s q_t + \frac{1}{24} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \phi_{rstu} q_r q_s q_t q_u. \quad (1.14)$$

Далее оператор Гамильтона можно интегрировать в том или ином базисе и находить уровни энергии и аппроксимированные линейными комбинациями базисных ангармонические волновые функции, что составляет суть вариационного метода. Альтернативный пертурбативный подход в виде канонической теории возмущений Ван Флека состоит в том, чтобы последовательно подвергать гамильтониан каноническим преобразованиям, аннулирующим недиагональные члены, но сохраняющим в неприкосновенности энергетический спектр, с тем, чтобы в итоге получить квази-диагональный преобразованный гамильтониан, который можно проинтегрировать в небольшом базисе подходящих функций и таким образом вариационно учесть сильные перекрестные члены, отвечающие резонансам [117,119].

Вариант с гамильтонианом Экарта-Вильсона в нормальных координат очень удобен для эффективного построения теории возмущений с нулевым приближением, отвечающим многомерному гармоническому осциллятору (и жесткому ротатору, если решается и вращательная задача). Последовательная теория чисто колебательного подхода изложена ниже в Главе 2. Тот же самый гамильтониан можно с успехом использовать для вариационного построения в чистом виде (из недавних работ упомянем [238]), либо в гибридном вариационно-пертурбативном варианте [170,126].

В 1968 году появилась важная работа Мейера и Гюнтхарда, посвященная построению гамильтониана для произвольной молекулы, «претерпевающей почти неограниченные деформации» [152]. Действительно, отмечается далее, «в простых органических молекулах атомы смещаются от их равновесных положений примерно на  $0.1 \text{ \AA}$  по порядку величины даже в первом возбужденном состоянии некоторых мод, как можно оценить из волновых функций в нормально-координатном подходе» [152]. Очевидно, что для более высоких степеней возбуждения и для существенно ангармонического потенциала лежащее в основе гамильтониана Ватсона-Экарта приближение малых колебаний и прямолинейных координат становится далеким от реальных потребностей.

Выведенный Мейером и Гюнтхардом [152], и уточненный Пикеттом колебательный гамильтониан имеет следующий вид (авторские обозначения сохранены) [153]:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k,l} g^{-1/4} \frac{\partial}{\partial S_k} g^{1/4} G_{kl}(S) g^{1/4} \frac{\partial}{\partial S_l} g^{-1/4} + V(S) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial}{\partial S_k} + \frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial S_k} \ln g \right) G_{kl}(S) \left( \frac{\partial}{\partial S_l} - \frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial S_k} \ln g \right) + V(S) \end{aligned} \quad (1.15)$$

Здесь, внутренние криволинейные координаты обозначены  $S$ , матрица кинетической энергии, элементы которой являются функциями координат –  $G(S)$ , а величина  $g = g(S)$  – суть скалярная функция внутренних координат  $S$ , определяемая как частное от произведения главных моментов инерции и детерминанта матрицы кинетической

энергии,  $g(S) = \frac{|I|}{|G(S)|} = \frac{I_1 I_2 I_3}{|G(S)|}$ . Заметим, что матрица  $G(S_0)$  в этих обозначениях обратна

матрице  $\mathbf{G}$ , введенной Вильсоном и называемая обратной матрицей кинетической энергии ( $\mathbf{T}^{-1}$ ), с той лишь разницей, что матрица Вильсона не зависит от координат, поскольку смещения атомов прямолинейны. Также заметим, что криволинейные нормальные координаты  $q$  связаны с внутренними координатами  $S$  линейными



соотношениями в виде  $S = Lq$ ,  $q = L^{-1}S$ , где  $L$  – собственные векторы, получаемые при решении обычной колебательной задачи в приближении бесконечно малых колебаний.

По сравнению с гамильтонианом Вильсона, в котором кинетическая энергия не несет в себе ангармонизма, гамильтониан Мейера-Гюнтхарда-Пикетта (MGP) содержит три величины, являющиеся функцией криволинейных координат  $S$ : матрицу кинетической энергии  $G(S)$ , потенциал  $V(S)$ , и функцию  $g(S) = \det(I) / \det(G(S))$ . Для решения колебательной задачи для произвольной молекулы величины  $G(S)$ ,  $g(S)$  необходимо представлять в виде разложения в ряд Тейлора, как и потенциал  $V(S)$ . В аналитической форме колебательная теория возмущений второго порядка была впервые построена Куаде (1976) и проиллюстрирована на примере трехатомных молекул [239].

В качестве криволинейных координат часто используются модельные параметрические координаты Морзе  $\tau = 1 - \exp(-\alpha(r - r_e))$  [240], а также координаты Саймонса-Парра-Финлана  $\rho = (r - r_e) / r$  [241]. В этих выражениях использованы параметры  $\alpha$ ,  $r_e$ , где последний суть равновесное межъядерное расстояние. Координаты Морзе и Саймонса-Парра-Финлана дают возможность определять модельный потенциал непосредственно, а не аппроксимировать его оборванным разложением в ряд Тейлора.

Нетрудно показать, что в одномерном случае для координат Морзе MGP-гамильтониан преобразуется к виду:

$$H_\tau = -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} \frac{\partial}{\partial \tau} (1 - \tau)^2 \frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{8\mu} + V(\tau), \quad (1.16)$$

где  $\mu$  суть приведенная масса. Аналогично, после несложных выкладок получим вид одномерного MGP-гамильтониана для координат Саймонса-Парра-Финлана:

$$H_\rho = -\frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} \left[ \frac{\partial}{\partial \rho} (1 - \rho)^4 \frac{\partial}{\partial \rho} + 2(1 - \rho)^2 \right] + V(\rho). \quad (1.17)$$

Формулы (1.16) и (1.17) можно найти в литературе ([158]), но мы вывели их независимо. Колебательная задача с одномерными возмущенными осцилляторами Морзе и Саймонса-Парра-Финлана была рассмотрена Купером (1988) [242].

В реальных расчетах для произвольной молекулы потенциальная функция  $V(S)$  должна быть каким-то образом получена квантово-механически и представлена в виде разложения в ряд Тейлора, например, до четвертого порядка. В этом случае есть две возможности. Во-первых, можно рассчитать ангармоническое силовое поле в декартовых координатах, а затем нелинейно преобразовать его к внутренним

криволинейным координатам; для этого требуется знание коэффициентов разложения криволинейных внутренних координат в ряд Тейлора, что можно сделать либо аналитически, либо численно [68,235,221,236,237]. Во-вторых, можно рассчитывать силовое поле непосредственно в криволинейных координатах путем численного дифференцирования, как это, например, было предпринято Зайбертом [166,167]. При этом необходимо учесть, что при смещениях из положения равновесия в криволинейных координатах возникает вклад от первых производных от энергии (градиентов), ввиду неравенства нулю вторых производных от декартовых координат по внутренним криволинейным [236].

Выразим вначале первые производные от потенциальной энергии  $V$  по криволинейным координатам через соответствующие производные по декартовым координатам  $x$  и по цепному правилу:

$$\frac{\partial V}{\partial S_r} = \sum_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial S_r}. \quad (1.18)$$

Здесь производные  $\frac{\partial x_i}{\partial S_r}$  нетрудно рассчитать на основе тривиальных матриц из теории гармонических колебаний Ельяшевича-Вильсона (см. § 1.3 ниже), поскольку они совпадают с производными для соответствующих прямолинейных координат  $R$ :

$$\frac{\partial x}{\partial S} = \frac{\partial x}{\partial R} = A = m^{-1} B^+ G^{-1}, \quad BA = B m^{-1} B^+ G^{-1} = I. \quad (1.19)$$

Перейдем теперь ко вторым производным от потенциала:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial S_r \partial S_s} = \sum_i \frac{\partial}{\partial S_r} \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial S_s} \right) = \sum_i \left( \frac{\partial^2 x_i}{\partial S_r \partial S_s} \right) \frac{\partial V}{\partial x_i} + \sum_i \sum_j \frac{\partial x_i}{\partial S_r} \frac{\partial x_j}{\partial S_s} \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}. \quad (1.20)$$

Именно эту формулу получил и использовал Рамеш с сотр. [166,167]. В ней фигурируют вторые производные от декартовых координат по внутренним криволинейным. На самом деле проще рассчитывать обратные производные,  $\frac{\partial^2 S_r}{\partial x_i \partial x_j}$ , что дало основание

Аллену и Чазару (1993) [236] предложить альтернативный (по сравнению с формулой (1.20)) вариант нахождения искомой матрицы вторых производных от потенциала по криволинейным координатам. Начнем с первых производных от потенциала по декартовым координатам:

$$\frac{\partial V}{\partial x_i} = \sum_r \frac{\partial V}{\partial S_r} \frac{\partial S_r}{\partial x_i}. \quad (1.21)$$

Здесь первые производных от криволинейных координат определить еще проще, поскольку они суть матрица  $B$  Ельяшевича-Вильсона,  $\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\partial R}{\partial x} = B$ . Запишем теперь

вторые производные:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = \sum_r \left( \sum_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial S_r} \right) \left( \frac{\partial^2 S_r}{\partial x_i \partial x_j} \right) + \sum_r \sum_s \frac{\partial^2 V}{\partial S_r \partial S_s} \frac{\partial S_r}{\partial x_i} \frac{\partial S_s}{\partial x_j}. \quad (1.22)$$

Перегруппируем это выражение и дважды помножим на матрицу  $A$ :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial S_r \partial S_s} = \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \frac{\partial x_i}{\partial S_r} \frac{\partial x_j}{\partial S_s} - \sum_i \sum_j \left[ \sum_r \left( \sum_k \frac{\partial V}{\partial x_k} \frac{\partial x_k}{\partial S_r} \right) \left( \frac{\partial^2 S_r}{\partial x_i \partial x_j} \right) \right] \frac{\partial x_i}{\partial S_r} \frac{\partial x_j}{\partial S_s}, \quad (1.23)$$

и получим альтернативу формуле (1.20), более удобную с расчетной точки зрения.

Действительно, производные  $\frac{\partial^2 S_r}{\partial x_i \partial x_j}$  нетрудно рассчитать численно, смещая ядра в

декартовых координатах и дифференцируя численно получаемые в разных точках сетки величины внутренних координат. Обратные смещения во внутренних координатах организовать сложнее алгоритмически, поскольку пересчет измененных декартовых координат является более трудной задачей, чем измерение величин внутренних координат. Можно использовать и иную процедуру, раскладывая внутренние криволинейные координаты в ряд по декартовым, находя обратные производные, а затем рассчитывать приращения декартовых координат при изменении внутренних с помощью разложения первых в ряд.

Третьи, четвертые, и более высокие производные в криволинейных внутренних координатах не совпадают с аналогичными производными в прямолинейных координатах; их надо находить численным дифференцированием соответствующих квадратичных силовых постоянных с использованием формул (1.20) или (1.23).

Подведем теперь итоги этого рассмотрения. Колебательный гамильтониан во внутренних криволинейных координатах был получен Мейером-Гюнтхардом-Пикеттом; он может быть использован для пертурбативного решения уравнения Шредингера, но при этом возникают значительные издержки как за счет кинематической ангармоничности, так и за счет потенциальной энергии, поскольку оба вида ангармоничности выражаются рядами сравнительно высокого порядка, и при этом необходимо разложение в ряды внутренних и декартовых координат. Вопрос в том, насколько использование криволинейных координат оправдано с физической точки

зрения для класса многоатомных полужестких молекул, амплитуды смещения ядер которых более чем на порядок меньше межъядерных расстояний для низколежащих энергетических уровней, является важным с теоретической точки зрения и требует дальнейших исследований.

Но это не единственное затруднение. Принципиальным преимуществом использования гамильтониана Вильсона и линейных нормальных координат является возможность введения точных операторов повышения-понижения (ОПП) квантового числа  $\hat{a}^\dagger, \hat{a}$  (также, используются термины «лестничные операторы», «операторы рождения-уничтожения», «представление вторичного квантования» и «представление Фока»), вид которых не зависит от квантового числа исходного состояния. Построение операторной теории возмущений Ван Флека на основе ОПП является удобной и сравнительно простой процедурой, в том числе в высоких порядках. Этот вопрос будет подробно рассмотрен ниже в Главе 2.

Построение ОПП также возможно и для ангармонических потенциалов, например, для потенциала Морзе [243,244] и Пёшля-Теллера [245,246]. В работах Лемуса с сотр. ([247,173] и др.) развивается «алгебраический» подход к ангармонической задаче на основе модельного ангармонического потенциала Морзе) и соответствующих операторов повышения, понижения и номера уровня  $\hat{K}_+, \hat{K}_-, \hat{K}_0$ . При этом, однако, координата и импульс выражаются через ОПП приближенно (см. формулы (53), (54) в работе [173]), поскольку операторы повышения-понижения для осциллятора Морзе являются функцией квантового числа, что затрудняет построение теории, аналогичной гармоническому случаю. Тем не менее, идея переноса методологии пертурбативного решения колебательного уравнения Шредингера с гамильтонианом Ватсона с помощью операторной теории возмущений Ван Флека на гамильтониан в каких-либо криволинейных координатах выглядит весьма перспективно; это дало бы возможность моделирования динамики колебаний молекул с большой амплитудой и эффектами нежесткости, а также позволило добиться высокой точности решения задачи в минимальном порядке теории возмущений. Возможно, эта задача будет решена в будущем.

### § 1.3. Некоторые аспекты теории малых гармонических колебаний молекул Вильсона, необходимые для ангармонического анализа

Для ангармонического анализа колебаний молекулы необходимо знание как минимум квартичного потенциала, поскольку кубические члены не исправляют исходные энергетические уровни системы гармонических осцилляторов. Хотя существуют подходы к решению колебательного уравнения Шредингера, оперирующие с дискретным видом потенциала (пространственная сетка для выбранной системы внутренних координат), разложение электронной энергии молекулы в ряд Тейлора по внутренним координатам является наиболее широкоупотребительным и универсальным представлением поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Сведения о потенциале молекулы удобно получать путем решения электронной задачи тем или иным квантово-механическим методом, в результате которого обычно находят равновесную конфигурацию ядер, полную электронную энергию, а также матрицу вторых производных в декартовых координатах (Гессиан). Последний может быть найден аналитически для популярных методов квантовой механики (метод Хартри-Фока (HF), теории возмущений Мёллера-Плессета второго порядка (MP2), функционала плотности (DFT), связанных кластеров [CCSD(T)]). Далее можно численно рассчитать более высокие производные, даже секстичные члены ряда Тейлора могут быть найдены с достаточной степенью численной устойчивости.

В ряде случаев необходимо работать с большим числом изотопических разновидностей молекулы, например, для полуэмпирического (“semi-experimental”) метода расчета равновесной структуры молекулы [220]. Расчет колебаний молекулы для изотопомеров также актуален; интерпретация колебательных спектров и отнесение полос к фундаментальным переходам и типам внутренних координат должна подтверждаться анализом спектров изотопозамещенных аналогов основной молекулы. Современная тенденция состоит в использовании квантово-механических расчетов на высоком уровне теории, требующих очень серьезных вычислительных ресурсов. Не редкостью стали расчеты с явным учетом полной электронной корреляции (см., например [248,177]). Существенная экономия может быть достигнута при расчете ангармонического потенциала в пространстве внутренних координат, которые могут быть зависимыми от масс атомов (например, нормальных координат). В этой ситуации

становится очевидным вопрос о преобразовании рассчитанной ППЭ для основной молекулы в ее аналоги для серии изотопомеров. Для предметного обсуждения этого вопроса необходим некоторый экскурс к основам теории малых колебаний.

Теория гармонических колебаний молекул Ельяшевича-Вильсона была подробно разработана примерно к середине XX века. Существует множество оригинальных статей и монографий, посвященных ее разнообразным аспектам (см., например, работы [249, 250, 29-31, 251-254]). Начиная с '70-х годов XX века стали активно развиваться квантово-механические методы расчета равновесной структуры, гармонических и ангармонических силовых полей и электрооптических свойств молекул [42-47]. В связи с этим возникла необходимость взглянуть на некоторые аспекты указанной теории под новым углом зрения, что было продиктовано как новыми возможностями квантовой химии, так и возрастающим интересом к ангармоническим расчетам колебаний.

В теории колебаний молекул Ельяшевича-Вильсона используются следующие виды прямолинейных координат смещений ядер атомов из положения равновесия:

$X$  – декартовы смещения ядер из положения равновесия, их число равно  $3 \cdot N_{\text{АТОМ}}$ ;

$R$  – коллективные смещения ядер, отвечающие внутренним координатам;

$Q$  – нормальные координаты, одновременно диагонализующие матрицы кинетической и потенциальной энергии.

Ниже приведена сводка основных уравнений теории колебаний и соотношений между различными видами координат и матриц:

$$L^+FL = \Lambda, \quad L^+G^{-1}L = E, \quad G = LL^+, \quad GFL = L\Lambda, \quad G = Bm^{-1}B^+, \quad (1.24)$$

$$GD = D\Gamma, \quad G^{1/2} = D\Gamma^{1/2}, \quad (G^{1/2})^+FG^{1/2}C = C\Lambda, \quad L = D\Gamma^{1/2}C, \quad (1.25)$$

$$R = LQ, \quad Q = L^{-1}R, \quad LL^{-1} = E, \quad L^{-1} = C^+\Gamma^{-1/2}D^+, \quad L^{-1} = \Lambda^{-1}L^+F, \quad (1.26)$$

$$R = BX, \quad X = AR, \quad BA = E, \quad A = m^{-1}B^+(Bm^{-1}B^+)^{-1} = m^{-1}B^+G^{-1}, \quad (1.27)$$

$$X = aQ, \quad Q = bX, \quad ba = E, \quad a = m^{-1}B^+G^{-1}L = m^{-1}B^+(L^{-1})^+, \quad b = L^{-1}B = \Lambda^{-1}L^+FB. \quad (1.28)$$

В этих формулах фигурируют следующие достаточно хорошо известные из теории малых колебаний матрицы (см., например, недавний обзор [255]):

$B$  – прямоугольная матрица перехода ко внутренним координатам, элементы которой рассчитываются по известным формулам для различных типов координат [256];

$A$  – обратна матрице  $B$ , ее можно рассчитать, зная массы атомов и матрицу  $B$  [257, 42];

$m$  – диагональная матрица, составленная из масс атомов, ее размерность равна  $3 \cdot N_{\text{АТОМ}}$ ;

$G$  – симметрическая обратная матрица кинетической энергии молекулы. Ее обратная матрица может быть легко найдена обращением при условии использования независимых координат;

$F$  – симметрическая матрица гармонических силовых постоянных;

$C$  – собственные векторы матрицы кинетической энергии молекулы;

$\Gamma$  – собственные значения матрицы кинетической энергии молекулы;

$L$  – матрица форм нормальных колебаний, ее вид определяется после решения колебательного уравнения с использованием метода симметризации Миязавы [258];

$L^{-1}$  – обратная матрица форм нормальных колебаний;

$A$  – диагональная матрица частотных параметров, пропорциональных квадратам частот;

$a$  – прямоугольная матрица перехода от нормальных координат к декартовым смещениям, отвечающим условиям Эккарта [259];

$b$  – обратна матрице  $a$ , осуществляет переход от декартовых смещений к нормальным координатам [260,261,262].

Уравнения и определения, суммированные в формулах (1.24-28), составляют основу для нормально-координатного анализа молекулы и являются первым этапом для ангармонического расчета в пертурбативном варианте, в котором рассматривается система возмущенных осцилляторов для нормальных мод, связанных перекрестными членами третьего, четвертого и более высоких порядков.

Квантово-механические программы (например, *Gaussian'09* [73]) обычно позволяют находить матрицы вторых производных от электронной энергии молекулы по декартовым координатам, поэтому при использовании внутренних координат силовые постоянные надо преобразовывать к представлению во внутренних координатах с помощью следующей формулы [263]:

$$F_R \equiv \frac{\partial^2 E}{\partial R^2} = \left( \frac{dX}{dR} \right)^+ \frac{\partial^2 E}{\partial X^2} \left( \frac{dX}{dR} \right) = A^+ F_X A. \quad (1.29)$$

При необходимости можно осуществить обратное преобразование к силовому полю в декартовых координатах, ранг полученной матрицы будет равен  $3 \cdot N_{\text{АТОМ}} - 6$  (5):

$$F_X \equiv \frac{\partial^2 E}{\partial X^2} = \left( \frac{dR}{dX} \right)^+ F_R \left( \frac{dR}{dX} \right) = B^+ F_R B. \quad (1.30)$$

Полезно также рассмотреть вопрос о преобразовании силового поля из представления в декартовых координатах в нормальные (в которых оно диагонально):

$$\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} = \Lambda = \left( \frac{dX}{dQ} \right)^+ \frac{\partial^2 E}{\partial X^2} \left( \frac{dX}{dQ} \right) = a^+ F_X a, \quad (1.31)$$

а также в обратном направлении:

$$F_X \equiv \frac{\partial^2 E}{\partial X^2} = \left( \frac{dQ}{dX} \right)^+ \Lambda \left( \frac{dQ}{dX} \right) = b^+ \Lambda b. \quad (1.32)$$

При использовании лабораторной системы декартовых координат (т.е. снятии условий Экарта) производные  $\frac{dQ}{dX}$  заданы нелинейным соотношением [260,261].

Однако, при работе с молекулярно-фиксированной системой координат, указанные производные могут быть найдены линейно с использованием собственных векторов гессиана в масс-взвешенных декартовых координатах, причем собственные векторы для внешних степеней свободы необходимо генерировать отдельно в явном виде [262]. На самом деле, формула (1.28) предоставляет наиболее удобный вариант расчета указанных частных производных, при этом внешние степени свободы не рассматриваются в явном виде, а система декартовых координат удовлетворяет условиям Экарта.

На практике может возникнуть необходимость преобразований, аналогичных формулам (1.29-30), но для силовых постоянных более высоких порядков (кубичных и квартичных). Это может быть продиктовано тем обстоятельством, что квартичное ангармоническое силовое поле может быть сразу рассчитано квантово-механически в нормальных координатах для определенной изотопической разновидности, в то время как требуется преобразовать поле в нормальные координаты для другой изотопической разновидности. Этот факт неоднократно отмечался в литературе [260,261,262,255].

Пользуясь цепным правилом для расчета частных производных, получим формулу для преобразования кубических силовых постоянных из декартовых силовых постоянных в нормальные:

$$\frac{\partial^3 E}{\partial Q^3} = \Phi_{rst} = \sum_i \sum_j \sum_k \frac{\partial^3 E}{\partial X_i \partial X_j \partial X_k} \frac{\partial X_i}{\partial Q_r} \frac{\partial X_j}{\partial Q_s} \frac{\partial X_k}{\partial Q_t} = \sum_i \sum_j \sum_k F_{ijk} a_{ir} a_{js} a_{kt}. \quad (1.33)$$

Обратное преобразование из нормальных координат к декартовым дается выражением:

$$\frac{\partial^3 E}{\partial X^3} = F_{ijk} = \sum_r \sum_s \sum_t \frac{\partial^3 E}{\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t} \frac{\partial Q_r}{\partial X_i} \frac{\partial Q_s}{\partial X_j} \frac{\partial Q_t}{\partial X_k} = \sum_r \sum_s \sum_t \Phi_{rst} b_{ri} b_{sj} b_{tk}. \quad (1.34)$$

Таким образом, ангармоническое силовое поле может быть преобразовано из представления в нормальных координатах для основной изотопической разновидности в декартовы координаты, а затем в нормальные координаты другой изотопической



разновидности. При этом необходимо учитывать различия в ориентации декартовых осей координат относительно главных осей инерции, которые индивидуальны для изотопомеров.

Формулы (1.33-34) весьма полезны при серийном расчете постоянных колебательно-вращательного взаимодействия  $\alpha_r^{(B)}$ . Обычно квантово-механический расчет дает лишь кубическое силовое поле в декартовых координатах для основной изотопической разновидности молекулы, либо непосредственно в масс-зависимых нормальных координатах, в то время как постоянные  $\alpha_r^{(B)}$  необходимо рассчитывать для большой серии изотопомеров с целью последующей коррекции экспериментальных вращательных постоянных.

Нетрудно записать формулы, аналогичные (1.33-34) для случая квартичных силовых постоянных, что используется для расчета ангармонических частот:

$$\frac{\partial^4 E}{\partial Q^4} = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \frac{\partial^4 E}{\partial X_i \partial X_j \partial X_k \partial X_l} \frac{\partial X_i}{\partial Q_r} \frac{\partial X_j}{\partial Q_s} \frac{\partial X_k}{\partial Q_t} \frac{\partial X_l}{\partial Q_u} = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l F_{ijkl} a_{ir} a_{js} a_{kt} a_{lu} . \quad (1.35)$$

$$\frac{\partial^4 E}{\partial X^4} = \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \frac{\partial^4 E}{\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t \partial Q_u} \frac{\partial Q_r}{\partial X_i} \frac{\partial Q_s}{\partial X_j} \frac{\partial Q_t}{\partial X_k} \frac{\partial Q_u}{\partial X_l} = \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \Phi_{rstu} b_{ri} b_{sj} b_{tk} b_{ul} . \quad (1.36)$$

Эти формулы очень удобны для преобразования квартичных силовых полей, вычисленных непосредственно в нормальных координатах, например с помощью дорогостоящих квантово-механических методов (CCSD(T)), в аналогичное представление для изотопических разновидностей.

#### § 1.4. Преобразования между декартовыми, нормальными и внутренними криволинейными системами координат

При решении ангармонической колебательной задачи исходный молекулярный потенциал естественно представлять в виде разложения в ряд Тейлора по внутренним «истинным» криволинейным координатам смещений (растяжения химических связей, изгибы плоских и неплоских валентных углов, торсионные углы и пр.). Использование таких криволинейных координат обеспечивает изотопическую инвариантность коэффициентов разложения, в то время как линеаризованные «прямолинейные» координаты являются масс-зависимыми в силу условий Экарта [235]. В контексте ангармонической колебательной задачи зачастую бывает необходимо осуществлять

преобразования коэффициентов разложения потенциала между различными наборами координат, как внутренними криволинейными, так и внутренними прямолинейными, нормальными, либо декартовыми смещениями. Такие преобразования требуют знания коэффициентов разложения одних типов координат по другим.

Хотя основным в данной работе является гамильтониан Ватсона, выраженный в прямолинейных нормальных координатах, преобразования силовых полей между разными представлениями необходимы, например, для анализа и использования литературных данных, а также для разработки перспективных методов получения силовых полей высоких порядков. В данном параграфе рассматривается необходимый формализм, полезный для решения указанных задач, а также предложены некоторые рекомендации по практическому применению таких преобразований [221,235,236,237].

Классическая гармоническая колебательная задача решается в приближении бесконечно малых линейных смещений ядер из равновесной конфигурации [29,30,31]. Внешние трансляционные и вращательные масс-зависимые координаты  $R_0$ , число которых равно  $6(5) \times 3N_{\text{АТОМ}}$ , являются нулевыми по определению. Внутренние линейные координаты смещений  $R$ , число которых равно  $3N_{\text{АТОМ}} - 6(5)$ , вводятся таким образом, чтобы автоматически выполнялись условия Экарта. Координаты  $R$  связаны с декартовыми координатами смещений атомов  $X$  посредством матрицы  $B$ , элементы которой равны первым производным внутренних координат по декартовым координатам в равновесной конфигурации:

$$R_i = \sum_a B_i^a X_a, \quad B_i^a = \frac{\partial R_i}{\partial X_a}. \quad (1.37)$$

Функция потенциальной энергии молекулы во внутренних прямолинейных координатах  $R$  определена посредством квадратичной формы следующим образом:

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} R_i R_j. \quad (1.38)$$

Если рассматривать колебания в ангармоническом приближении с конечной амплитудой, в разложении потенциальной функции по степеням внутренних координат возникают члены более высокого порядка. В таком случае часто используют т.н. «криволинейные» внутренние координаты  $S$ , которые отвечают смещениям атомов вдоль «истинных» криволинейных траекторий смещений ядер [235,33]. Координаты  $S$  можно выразить через декартовы смещения  $X$  посредством разложения в ряд вида:

$$S_i = \sum_a B_i^a X_a + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b B_i^{ab} X_a X_b + \frac{1}{6} \sum_a \sum_b \sum_c B_i^{abc} X_a X_b X_c + \dots \quad (1.39)$$

В этой формуле коэффициенты  $B_i^a$ ,  $B_i^{ab}$ ,  $B_i^{abc}$  и т.д., как и в (1.37), суть производные 1-го, 2-го и 3-го порядка от координат  $S$  по декартовым смещениям  $X$  [264]. Несмотря на различие в определении координат  $R$  и  $S$ , их первые производные по координатам  $X$  равны [235]. Эти производные представляют собой  $\bar{S}$ -векторы Ельяшевича-Вильсона [30]. Потенциальная энергия молекулы  $V$  в координатах  $S$  имеет следующий вид:

$$V(S) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j F_{ij} S_i S_j + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k F_{ijk} S_i S_j S_k + \frac{1}{24} \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l F_{ijkl} S_i S_j S_k S_l \dots \quad (1.40)$$

Здесь коэффициенты  $F_{ij\dots}$  равны производным  $\partial^{(n)}V / \partial S_i \partial S_j \dots$  в положении равновесия.

Элементы обратной матрицы кинетической энергии  $G$  в координатах  $R$  не являются их функцией и не зависят от амплитуды изменения  $R$ . Указанные элементы матрицы  $G$  полностью определены первыми производными  $\partial R_i / \partial X_a$  в точке равновесия. Напротив, в координатах  $S$  кинетическая энергия выражена через матричные элементы, которые сами являются функциями координат  $S$ .

Неоспоримым преимуществом криволинейных внутренних координат является свойство инвариантности потенциала при изотопозамещении [235]. Однако построение моделей ангармонических колебаний удобно проводить с использованием нормальных координат  $Q$ , линейно зависящих от декартовых смещений  $X$ , поскольку оператор кинетической энергии имеет вид квадратичной формы (1.38).

Следовательно, для расчета спектроскопических постоянных ангармоничности и колебательно-вращательного взаимодействия с помощью теории возмущений второго порядка (VPT2) необходимо преобразовывать потенциальную функцию, выраженную в координатах  $S$  (1.40), в нормальные координаты,

$$V(Q) = \frac{1}{2} \sum_r \lambda_r Q_r^2 + \frac{1}{6} \sum_r \sum_s \sum_t \Phi_{rst} Q_r Q_s Q_t + \frac{1}{24} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \Phi_{rstu} Q_r Q_s Q_t Q_u \dots \quad (1.41)$$

Здесь параметры  $\lambda_r$  пропорциональны квадратам гармонических частот:  $\lambda_r = 4 \pi^2 c^2 \omega_r^2$ , а ангармонические силовые постоянные  $\Phi_{rst}$ ,  $\Phi_{rstu}$  равны производным  $\partial^{(n)}V / \partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t \dots$ .

Как отмечалось выше, нормальные координаты  $Q$  зависят от масс атомов. При этом потенциальная функция, выраженная в криволинейных координатах  $S$ , инвариантна к изотопозамещению. Таким образом, потенциал  $V(S)$ , не зависящий от масс атомов,

следует уметь преобразовывать к альтернативному представлению в нормальных координатах, зависящих от масс атомов конкретного изотопомера.

Криволинейные координаты  $S$  могут быть разложены в ряд Тейлора по нормальным координатам  $Q$  (см. аналогичное разложение (1.39) выше по координатам  $X$ ):

$$S_i = \sum_r L_i^r Q_r + \frac{1}{2} \sum_r \sum_s L_i^{rs} Q_r Q_s + \frac{1}{24} \sum_r \sum_s \sum_t L_i^{rst} Q_r Q_s Q_t \dots \quad (1.42)$$

Здесь константы  $L_i^r, L_i^{rs}, L_i^{rst}$  суть производные координат  $S$  по нормальным координатам  $Q$  первого, второго и третьего порядка. При этом производные  $L_i^r = \partial S_i / \partial Q_r$  равны элементам матрицы форм нормальных колебаний в гармонической задаче [235].

Подставляя разложение (1.42) в (1.40) и сравнивая с разложением (1.41), нетрудно трансформировать представление силовых постоянных в нормальных координатах в представление во внутренних криволинейных координатах следующим образом [235]:

$$\lambda_r \equiv \Phi_{rr} = \sum_i \sum_j F_{ij} L_i^r L_j^r, \quad (1.43)$$

$$\Phi_{rst} = \sum_i \sum_j \sum_k F_{ijk} L_i^r L_j^s L_k^t + \sum_i \sum_j F_{ij} (L_i^{rs} L_j^t + L_i^{rt} L_j^s + L_i^{st} L_j^r), \quad (1.44)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{rstu} = & \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l F_{ijkl} L_i^r L_j^s L_k^t L_l^u + \sum_i \sum_j F_{ij} (L_i^{rs} L_j^{tu} + L_i^{rt} L_j^{su} + L_i^{ru} L_j^{st}) + \\ & + \sum_i \sum_j \sum_k F_{ijk} (L_i^{rs} L_j^t L_k^u + L_i^{rt} L_j^s L_k^u + L_i^{ru} L_j^s L_k^t + L_i^{st} L_j^r L_k^u + L_i^{su} L_j^r L_k^t + L_i^{tu} L_j^r L_k^s) \\ & + \sum_i \sum_j F_{ij} (L_i^{rst} L_j^u + L_i^{rsu} L_j^t + L_i^{rtu} L_j^s + L_i^{stu} L_j^r) \end{aligned} \quad (1.45)$$

Совершенно очевидно, что квадратичные силовые постоянные, представленные во внутренних криволинейных координатах (см. (1.44) и (1.45)), в процессе преобразования к представлению нормальным координатам вносят вклад в производные более высокого порядка. Рассмотрим важное следствие из этого обстоятельства.

Поскольку первые производные от координат  $R$  и  $S$  по декартовым смещениям  $X$  равны ( $B_i^a = \partial R_i / \partial X_a = \partial S_i / \partial X_a$ ), и ввиду равенства вторых производных потенциальной энергии  $V$  по координатам  $R$  и  $S$  ( $F_{rs} = \partial^2 V / \partial R_r \partial R_s = \partial^2 V / \partial S_r \partial S_s$ ), гармоническая колебательная задача

$$GFL = L\lambda, \quad G = Bm^{-1}B^\dagger, \quad (1.46)$$

допускает интересную альтернативную интерпретацию. В ее рамках отыскание частот и форм нормальных колебаний можно трактовать как первый этап ангармонического

расчета, в котором силовые постоянные выражены в криволинейных координатах  $S$ . Полученная матрица форм колебаний будет действительна для обоих координат,  $R$  и  $S$ .

При решении ангармонической колебательной задачи в рамках, например, теории возмущений второго порядка требуется кватричное силовое поле, записанное в нормальных координатах. Исходное силовое поле может быть выражено во внутренних криволинейных координатах, которое обладает свойством инвариантности при изотопозамещении. Тогда для выполнения преобразований (1.43-45) требуется знание коэффициентов  $L_i^r, L_i^{rs}, L_i^{rst}$ , которые могут быть рассчитаны согласно формулам [235]:

$$L_i^r \equiv \partial S_i / \partial Q_r = \sum_a \frac{\partial S_i}{\partial X_a} \frac{\partial X_a}{\partial Q_r} = \sum_a B_i^a Z_a^r, \quad (1.47)$$

$$L_i^{rs} \equiv \partial^2 S_i / \partial Q_r \partial Q_s = \sum_a \sum_b \frac{\partial^2 S_i}{\partial X_a \partial X_b} \frac{\partial X_a}{\partial Q_r} \frac{\partial X_b}{\partial Q_s} = \sum_a \sum_b B_i^{ab} Z_a^r Z_b^s, \quad (1.48)$$

$$L_i^{rst} \equiv \partial^3 S_i / \partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t = \sum_a \sum_b \sum_c \frac{\partial^3 S_i}{\partial X_a \partial X_b \partial X_c} \frac{\partial X_a}{\partial Q_r} \frac{\partial X_b}{\partial Q_s} \frac{\partial X_c}{\partial Q_t} = \sum_a \sum_b \sum_c B_i^{abc} Z_a^r Z_b^s Z_c^t, \quad (1.49)$$

где постоянные  $Z_a^r$  могут быть найдены по известной формуле [259]:

$$Z_a^r \equiv \partial X_a / \partial Q_r = [m^{-1} B^+ G^{-1} L]_{ar} = [m^{-1} B^+ (L^{-1})^+]_{ar}. \quad (1.50)$$

При использовании криволинейных координат первые производные  $B_i^a$  совпадают с элементами обычной  $B$ -матрицы Вильсона [30]. Напротив, расчет вторых и третьих производных представляет немалое затруднение. Формулы для расчета вторых и третьих производных  $B_i^{ab}, B_i^{abc}$ , в принципе, можно вывести дифференцированием выражений, задающих внутренние координаты смещений различных типов. Вывод этих формул можно найти в ряде публикаций (см., например, [235,264]).

На наш взгляд, во избежание ошибок при работе с громоздкими выражениями можно прибегнуть к альтернативному варианту расчета производных  $B_i^{ab}$  и  $B_i^{abc}$  путем численного дифференцирования первых производных  $B_i^a$  одно- и двукратно. Различные литературные варианты конечно-разностных формул могут позволить достигнуть требуемой точности [265].

Вопросы преобразования ангармонических силовых полей из декартовых координат, связанных с нормальными координатами линейным преобразованием, во внутренние криволинейные координаты подробно рассмотрены в статье Аллена и Чазара [236].

Трансформация квадратичных, кубичных и квартичных силовых постоянных, выраженных в криволинейных внутренних координатах, к представлению в нормальных координатах, может быть осуществлена с помощью преобразований (1.43-45). Для решения многих задач (см. выше) необходимо проводить обратное преобразование от нормальных координат к внутренним криволинейным.

В работе [236] описаны преобразования между силовыми постоянными в декартовых и внутренних координатах  $S$  с использованием коэффициентов  $B$  и  $A$ :

$$B_i^a = \frac{\partial S_i}{\partial X_a}, \quad A_a^i = \frac{\partial X_a}{\partial S_i} = \left[ m^{-1} B^+ (B m^{-1} B^+)^{-1} \right]_a^i, \quad (1.51)$$

Их замена на аналоги коэффициенты для нормальных координат,  $L$  и  $M$ ,

$$L_i^r = \frac{\partial S_i}{\partial Q_r}, \quad M_r^i = \frac{\partial Q_r}{\partial S_i} = (L^{-1})_r^i, \quad (1.52)$$

позволяет выполнить преобразования, верные для трансформации потенциала между нормальными координатами  $Q$  и внутренними координатами  $S$ , соответственно.

Как было отмечено в работе Пулаи в программной работе [46], квантово-механический расчет силовых постоянных необходимо проводить в точке равновесия при равенстве остаточных сил нулю. Как показал Аллен с сотр. в работе [236], при использовании криволинейных координат градиенты, выраженные в декартовых или нормальных координатах, вносят вклад в квадратичные силовые постоянные, представленные во внутренних координатах. Очевидно, что в точке минимума потенциальной энергии преобразование между силовыми постоянными, выраженными в декартовых (нормальных) координатах с одной стороны, и во внутренних координатах, с другой, линейно в обе стороны и для криволинейных, и для прямолинейных координат. Суммируем основные результаты из работ [236,237].

Силы, выраженные в декартовых координатах, могут быть преобразованы в силы во внутренних координатах в соответствии с выражением:

$$F_i = -\partial V / \partial S_i = -\sum_a \frac{\partial V}{\partial X_a} A_a^i = \sum_a f_a A_a^i. \quad (1.53)$$

Здесь  $f$  суть силы в декартовых координатах (далее обозначение  $f$  используется для силовых постоянных). Преобразование квадратичных силовых постоянных, выраженных в декартовых координатах, в соответствующие постоянные во внутренних криволинейных координатах определено выражением:

$$\begin{aligned}
F_{ij} &= \frac{\partial^2 V}{\partial S_i \partial S_j} = \sum_a \sum_b \frac{\partial^2 V}{\partial X_a \partial X_b} A_a^i A_b^j - \sum_k \frac{\partial V}{\partial S_k} \left( \sum_a \sum_b \frac{\partial^2 S_k}{\partial X_a \partial X_b} A_a^i A_b^j \right) = \\
&= \sum_a \sum_b f_{ab} A_a^i A_b^j - \sum_k f_k \left( \sum_a \sum_b B_k^{ab} A_a^i A_b^j \right)
\end{aligned} \tag{1.54}$$

В случае нормальных координат, формула (1.54) примет следующий вид:

$$\begin{aligned}
F_{ij} &= \frac{\partial^2 V}{\partial S_i \partial S_j} = \sum_r \sum_s \frac{\partial^2 V}{\partial Q_r \partial Q_s} M_r^i M_s^j - \sum_k \frac{\partial V}{\partial S_k} \left( \sum_a \sum_b \frac{\partial^2 S_k}{\partial Q_r \partial Q_s} M_r^i M_s^j \right) = \\
&= \sum_r \lambda_r M_r^i M_r^j \sum_k f_k \left( \sum_r \sum_s L_k^{rs} M_r^i M_s^j \right)
\end{aligned} \tag{1.55}$$

Для удобства работы с достаточно громоздким формализмом преобразований ангармонических силовых постоянных от декартовых (нормальных) координат ко внутренним криволинейным  $S$  целесообразно использовать следующие обозначения:

$$C_x^{ij\dots} = \sum_a \sum_b \dots \left( B_x^{ab\dots} A_a^i A_b^j \dots \right), \tag{1.56}$$

$$N_x^{ij\dots} = \sum_a \sum_b \dots \left( L_x^{ab\dots} M_a^i M_b^j \dots \right), \tag{1.57}$$

Кубичные силовые постоянные во внутренних координатах  $S$  могут быть получены из силовых постоянных в декартовых (нормальных) координатах по формулам:

$$F_{ijk} = \sum_a \sum_b \sum_c f_{abc} A_a^i A_b^j A_c^k - \left( \sum_x F_{ix} C_x^{jk} + \sum_x F_{jx} C_x^{ik} + \sum_x F_{kx} C_x^{ij} \right) - \sum_x F_x C_x^{ijk}, \tag{1.58}$$

$$F_{ijk} = \sum_r \sum_s \sum_t \Phi_{rst} M_r^i M_s^j M_t^k - \left( \sum_x F_{ix} N_x^{jk} + \sum_x F_{jx} N_x^{ik} + \sum_x F_{kx} N_x^{ij} \right) - \sum_x F_x N_x^{ijk} \tag{1.59}$$

Далее, квартичные силовые постоянные во внутренних координатах  $S$  могут быть получены из силовых постоянных в декартовых (нормальных) координатах с использованием следующих формул:

$$\begin{aligned}
F_{ijkl} &= \sum_a \sum_b \sum_c \sum_d f_{abcd} A_a^i A_b^j A_c^k A_d^l - \sum_x F_x C_x^{ijkl} - \\
&- \left( \sum_x F_{ix} C_x^{jkl} + \sum_x F_{jx} C_x^{ikl} + \sum_x F_{kx} C_x^{ijl} + \sum_x F_{lx} C_x^{ijk} \right) \\
&- \left( \sum_x \sum_y F_{xy} C_x^{ij} C_y^{kl} + \sum_x \sum_y F_{xy} C_x^{ik} C_y^{jl} + \sum_x \sum_y F_{xy} C_x^{ij} C_y^{jk} + \right) \\
&- \left( \sum_x F_{ijx} C_x^{kl} + \sum_x F_{ikx} C_x^{jl} + \sum_x F_{ilx} C_x^{jk} + \sum_x F_{jlx} C_x^{ik} + \sum_x F_{jlx} C_x^{ik} + \sum_x F_{klx} C_x^{ij} \right)
\end{aligned} \tag{1.60}$$

$$\begin{aligned}
F_{ijkl} = & \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \Phi_{rstu} M_r^i M_s^j M_t^k M_u^l - \sum_x F_x N_x^{ijkl} - \\
& - \left( \sum_x F_{ix} N_x^{jkl} + \sum_x F_{jx} N_x^{ikl} + \sum_x F_{kx} N_x^{ijl} + \sum_x F_{lx} N_x^{ijk} \right) \\
& - \left( \sum_x \sum_y F_{xy} N_x^{ij} N_y^{kl} + \sum_x \sum_y F_{xy} N_x^{ik} N_y^{jl} + \sum_x \sum_y F_{xy} N_x^{ij} N_y^{jk} + \right) \\
& - \left( \sum_x F_{ijx} N_x^{kl} + \sum_x F_{ikx} N_x^{jl} + \sum_x F_{ilx} N_x^{jk} + \sum_x F_{jlx} N_x^{il} + \sum_x F_{jlx} N_x^{ik} + \sum_x F_{klx} N_x^{ij} \right)
\end{aligned} \tag{1.61}$$

Из формул (1.60) и (1.61) видно, что при трансформации силовых постоянных, выраженных в декартовых (нормальных) координатах, к представлению в криволинейных внутренних координатах, градиенты и силовые постоянные в декартовых (нормальных) координатах в низкого порядка (по сравнению с третьим и четвертым, соответственно) дают вклад в силовые постоянные более высокого порядка.

Преобразование кватричного силового поля, представленного во внутренних криволинейных координатах, в новое представление в нормальных координатах требует знания производных от криволинейных координат по нормальным ( $L_i^r, L_i^{rs}, L_i^{rst}$ ). При этом обратное преобразование по формулам, полученным в работе [236], использует те же самые величины и дополнительно первые производные нормальных координат по внутренним криволинейным,  $\partial Q / \partial S$ . Аналогичное обратное преобразование упоминается в работе [68], которое требует также вторых и третьих производных ( $\partial^2 Q / \partial S^2, \partial^3 Q / \partial S^3$ ). Совокупность производных  $\partial^{(n)} Q / \partial S^{(n)}$  в работе [68] названа  $Y^*$ -тензором по аналогии с  $L^*$ -тензором в [235], которые определяются по формулам:

$$Y_r^i = \partial Q_r / \partial S_i = (L^{-1})_r^i, \tag{1.62}$$

$$Y_r^{ij} = \partial^2 Q_r / \partial S_i \partial S_j = - \sum_s \sum_t Y_s^i Y_t^j \left( \sum_k Y_r^k L_k^{st} \right), \tag{1.63}$$

$$\begin{aligned}
Y_r^{ijk} &= \partial^3 Q_r / \partial S_i \partial S_j \partial S_k \\
&= - \sum_s \sum_t \sum_u Y_s^i Y_t^j Y_u^k \left( \sum_l Y_r^l L_l^{stu} \right) - \sum_s \sum_t (Y_s^i Y_t^{jk} + Y_s^j Y_t^{ik} + Y_s^k Y_t^{ij}) \left( \sum_l Y_r^l L_l^{st} \right)
\end{aligned} \tag{1.64}$$

Сходные формулы для производных  $A_a^{ij\dots} = \partial^{(n)} X_a / \partial S_i \partial S_j \dots$  получены в работе [236] (формулы (25), (29) в [236]).

Вышеприведенные формулы содержат весь необходимый формализм для прямого и обратного преобразования между силовыми полями, представленными во внутренних криволинейных и нормальных (либо декартовых) координатах.



## § 1.5. Методы масштабирования силового поля и колебательных частот. Гибридная модель ангармонического силового поля

Метод масштабирования гармонического квантово-механического силового поля, разработанный Пулаи с сотр. [45,48] (общепринятая аббревиатура: SQMFF, Scaled Quantum Mechanical Force Field), является практичным и эффективным средством подгонки теоретических гармонических частот к экспериментальным фундаментальным (ангармоническим) частотам [49-58]. При этом используются потенциально переносимые между молекулами сходного строения небольшие наборы эмпирических масштабирующих множителей силового поля (ММСП), число которых не превышает число нормальных мод. Масштабирующие множители являются атрибутом нормальных координат; предполагается, что в нормальных модах доминируют те или иные внутренние координаты, что дает основание ожидать характеристичности частот и переносимости множителей. Исправленные значения гармонических силовых постоянных определяются путем умножения каждой из постоянных  $F_{kl}$  на среднее геометрическое пары соответствующих ММСП,  $(S_k S_l)^{1/2}$ . Величины ММСП определяются путем минимизации взвешенной суммы невязок между предсказанными частотами (гармоническими) и экспериментальными [49,56].

Метод SQMFF предполагает регулярный характер ангармонических сдвигов частот и переносимость ММСП [50,57,58]. Представление о переносимости ММСП служит основой для предсказания и интерпретации спектров более сложных молекул на основе ММСП, найденных для малых молекул, имеющих необходимые структурные фрагменты [55]. Было показано [54], что в первом порядке теории возмущений масштабирование матрицы силовых постоянных по Пулаи при определенных допущениях равносильно масштабированию самих частот колебаний и не приводит к изменению их форм, при этом поправки второго порядка к частотам и формам колебаний обращаются в нуль. Далее, согласно работе [54], частоты гармонических колебаний, рассчитанные по теории возмущений первого порядка, хорошо согласуются с точными значениями, а матрица перехода к возмущенным собственным векторам квазидиагональна и лишь небольшая доля ее элементов заметно отличается от нулевых.

Интересный результат был получен в работе [52], где было продемонстрировано, что преимущества метода SQMFF в наибольшей степени раскрываются при использовании

силового поля, рассчитанного методом Хартри-Фока на уровне его предела. Разумеется, при этом экспериментальные частоты должны быть скорректированы на ангармонизм.

Оценивая метод SQMFF в целом, можно сделать вывод о том, что подгонка в его рамках заведомо различных по своему физическому смыслу величин фундаментальных колебаний и гармонических частот друг к другу, равно как и привнесение сугубо эмпирической составляющей (необходимость априорного задания отнесения частот, подверженного ошибкам) придает процедуре масштабирования феноменологическую составляющую и ставит под вопрос надежность предсказаний [58].

Фактически ангармонические частоты могут быть сдвинуты относительно гармонических на десятки  $\text{см}^{-1}$ , а в случае валентных С–Н колебаний на величины порядка 100-150  $\text{см}^{-1}$ . К числу эффектов, которые в принципе не могут быть описаны гармонической моделью, можно отнести образование диад и полиад состояний с резонансными сдвигами частот (с понижением или повышением невозмущенной энергии до десятков  $\text{см}^{-1}$ ) и активным перераспределением интенсивностей, а также возможность ненулевых интенсивностей многоквантовых переходов. В реальности часто возникают ситуации, когда число наблюдаемых достаточно интенсивных пиков в колебательном спектре превышает число ожидаемых фундаментальных переходов в данном диапазоне энергии. Для молекул с поворотной изомерией число наблюдаемых переходов кратно возрастает. Далее, колебательные состояния, отвечающие фундаментальным переходам, зачастую значительно перемешаны с двух- и трех- и многоквантовыми состояниями, поэтому отнесение наблюдаемых полос к фундаментальным состояниям становится не вполне однозначным. Строго говоря, ангармонические колебательные состояния характеризуются собственными квантовыми числами, а использование вместо них квантовых чисел гармонического осциллятора является приближением, оправданным лишь до определенной степени возбуждения.

Вышесказанное несколько не умаляет практической ценности и удобства метода масштабирования в тех случаях, когда ангармонический расчет по каким-либо причинам невозможен или неоправдан. Метод SQMFF особенно подходит для молекул большого размера или содержащими тяжелые ядра, а также отчасти к молекулам с эффектами нежесткости, для которых гармоническая частота является неплохой оценкой энергии истинного колебательного состояния. Существует поистине огромная

библиография, описывающая успешное применения метода SQMFF к решению соответствующих задач колебательной спектроскопии и родственных проблем.

Масштабирование силового поля может быть использовано и в рамках ангармонической задачи. Например, можно исправлять квадратичные силовые постоянные, оставляя более высокие по порядку члены в неприкосновенности. Действительно, как показано Алленом и Чазаром [236], качество квантово-механического предсказания ангармонических силовых постоянных может быть выше качества предсказания гармонических в силу разного баланса вкладов. Во-вторых, вклад кубичных и более высоких силовых постоянных в постоянные ангармоничности существенно меньше вклада гармонических. Встречаются работы, применяющие масштабирование всего ангармонического силового поля (см., например, [266,267]).

Коль скоро критически важными по двум вышеуказанным причинам являются гармонические силовые постоянные и при использовании нормальных координат они фигурируют в гамильтониане в диагональной форме, правомерен вопрос о вариации непосредственно силовых постоянных, минуя посредника в виде масштабирующих множителей. Эта идея была предложена и реализована в работе Миани с сотр. (2000) [268] на примере молекулы бензола. Суть этой методики в том, что гармонические силовые постоянные в нормальных координатах исправляются в рамках итерационного уточнения путем внесения поправок, равных разностям между предсказанными и экспериментальными ангармоническими фундаментальными частотами. Исправленное общее поле, которое можно назвать «гибридным», должно улучшить точность предсказания и многоквантовых переходов (обертонов и комбинационных тонов). Последнее особенно важно для более точного расчета их интенсивностей при наличии резонансов, поскольку малый сдвиг возмущенных частот может вызвать существенное перераспределение интенсивностей.

Методика Миани с сотр. [268] выглядит следующим образом:

1) На нулевом шаге ( $k = 0$ ): расчет гармонических  $\omega_r^{(0)}$  и фундаментальных частот

$\nu_r^{(0)}$  из квантово-механического силового поля и постоянных ангармоничности  $x_{rs}^{(0)}$ , зависящих, в том числе, 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  $\omega_r^{(k)} = \omega_r^{(k-1)} + \Delta_r^{(k)}$  используя экспериментальные частоты:  $\Delta_r^{(k)} = \nu_r^{obs} - \nu_r^{(k-1)}$ ;
- 3) Пересчет постоянных ангармоничности  $x_{rs}^{(k)}$  и фундаментальных частот  $\nu_r^{(k)}$  на основе оценки  $\omega_r^{(k)}$ ;
- 4) Проверка сходимости процесса уточнения; в качестве критерия можно использовать среднеквадратичное отклонение (RMSD) между предсказанными и экспериментальными частотами. Иначе возврат к шагу (2).

Следует сделать оговорку, что функциональная зависимость фундаментальных частот от гармонических может быть недостаточно гладкой и даже иметь особые точки, поэтому целесообразно вводить сглаживание поправок, умножая их на величину, меньшую единицы. В отдельных случаях нельзя добиться сходимости процесса; в таких случаях некоторые гармонические силовые постоянные необходимо зафиксировать.

Когда скоро известны величины оптимизированных гармонических частот  $\Omega$ , можно определить ММСП, сравнивая «экспериментальные» и неэмпирические диагональные гармонические силовые постоянные [221]:

$$C_i = \left[ (L^{-1})^+ \Omega L^{-1} \right]_{ii} / F_{ii}, \quad (1.65)$$

где  $L$  – матрица форм колебаний, а  $F$  – матрица силовых постоянных, рассчитанная каким-либо неэмпирическим методом. В случае близости отдельных величин  $C_i$  из можно сгруппировать и использовать как единый усредненный ММСП. Поскольку ММСП определяются лишь из диагональных силовых постоянных, величины первых будут немного отличаться от ММСП, полученных при прямой оптимизации обычным образом [49,52-54,56,58].

Найденные по вышеуказанной процедуре «экспериментальные» (подходящий английский аналог этого термина: ‘semi-empirical’) величины гармонических частот по своему физическому смыслу должны соответствовать частотам, определяемым из квантово-механических неэмпирических расчетов путем, например, диагонализации гессиана электронной энергии в равновесной точке в декартовых масс-взвешенных координатах (наиболее простой способ, не требующий введения внутренних координат). Такого рода сравнения не особенно часто встречаются в литературе, хотя это весьма интересный общетеоретический вопрос, могущий подтвердить или опровергнуть адекватность сразу нескольких моделей, дающих вклад в конечный результат. Это

касается и теории возмущений второго порядка (VPT2), ответственной за подгонку гармонических частот, и неэмпирического метода, использованного для оптимизации геометрии и расчета силовых постоянных. Если удастся показать, что гармонические частоты в обоих случаях близки, то это будет не только анализировать степень качества использованных моделей, но и обосновывать возможность предсказания ангармонических колебательных состояний путем замены величин гармонических частот на их аналоги, рассчитанные на максимально возможном уровне квантово-механического расчета, вплоть до использования явно коррелированных методов и экстраполяции к т.н. полному базисному набору (CBS, Complete Basis Set). Такого рода модель уже описана в литературе; она получила название «гибридного силового поля» [27,28], но ее использование обусловлено скорее эмпирическими соображениями, что квантово-механические модели, по экономическим причинам подходящие для расчета всего ангармонического поля, дают заведомо худшие по качеству гармонические силовые постоянные, чем их аналоги на более высоком уровне теории.

Очень интересной с практической точки зрения, но пока никем не исследованной возможностью является исправление гармонических силовых постоянных в рамках ангармонической модели с помощью масштабирования. В этом случае масштабирующие множители учитывали бы лишь систематическую ошибку экономичного квантово-механического метода, а не «абсорбировали» все виды поправок, включая ангармоничность. Поскольку нас интересуют существенно неэмпирические предсказания, систематическая проверка эффективности указанной рецептуры в рамках данной работы нами не проводилась.

## ГЛАВА 2. Решение колебательного уравнения Шредингера на основе операторной канонической теории возмущений Ван Флека

### § 2.1. Модельный Гамильтониан и Колебательное Уравнение Шредингера

Для ангармонического колебательного анализа многоатомной молекулы с использованием колебательного гамильтониана Ватсона  $H = T + V$  удобно [106] использовать безразмерные нормальные координаты  $q_r = (4\pi^2 c^2 \omega_r (hc)^{-1})^{1/2} Q_r$ , где  $\omega_r$  суть гармонические частоты, а  $Q_r$  – вильсоновская нормальная координата [30]. Известно, что только кубичных ангармонических силовых постоянных недостаточно для получения ненулевого вклада в ангармонические постоянные, поэтому для получения физически значимого решения потенциал необходимо дополнить как минимум квартичными членами, что соответствует обычному второму порядку теории возмущений,

$$V = V_0 + V_1 + V_2 = \frac{1}{2} \sum_r \omega_r q_r^2 + \frac{1}{6} \sum_r \sum_s \sum_t \phi_{rst} q_r q_s q_t + \frac{1}{24} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \phi_{rstu} q_r q_s q_t q_u. \quad (2.1)$$

Для записи оператора кинетической энергии [229] далее необходимо ввести сопряженные координатам импульсы  $p_r = -i(\partial / \partial q_r)$ , а также операторы кориолисова взаимодействия  $\hat{\pi}_\alpha$  при собственном значении вращательного оператора, равным нулю:

$$T = T_0 + T_2 = \frac{1}{2} \sum_r \omega_r p_r^2 + \sum_{\alpha=x,y,z} B_e^\alpha \pi_\alpha^2, \quad \pi_\alpha = \sum_r \sum_s \zeta_{rs}^\alpha \left( \frac{\omega_s}{\omega_r} \right)^{1/2} q_r p_s. \quad (2.2)$$

Здесь равновесные вращательные постоянные обозначены  $B_e^\alpha$ , а постоянные кориолисова взаимодействия обозначены  $\zeta_{rs}^\alpha$ . Суммирование в выражении (2.1) выполняется по всем колебательным степеням свободы,  $M$ . Мы будем рассматривать молекулы типа асимметрического волчка, поскольку наличие вырожденных мод существенно усложняет формализм.

Полный гамильтониан  $H = T + V$ , сгруппированный по порядкам малости, имеет следующий вид,

$$H = T + V = \left[ \frac{1}{2} \sum_r \omega_r (p_r^2 + q_r^2) \right] + \left[ \frac{1}{6} \sum_r \sum_s \sum_t \phi_{rst} q_r q_s q_t \right] + \left[ \frac{1}{24} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \phi_{rstu} q_r q_s q_t q_u + \sum_{\alpha=x,y,z} B_e^\alpha \left( \sum_{r \neq s} \sum_{t \neq u} \zeta_{rs}^\alpha \zeta_{tu}^\alpha \left( \frac{\omega_s}{\omega_r} \right)^{1/2} \left( \frac{\omega_u}{\omega_t} \right)^{1/2} q_r p_s q_t p_u \right) \right], \quad (2.3)$$

где  $\phi_{rst}$  и т.д. суть силовые постоянные (в единицах  $\text{см}^{-1}$ ), выраженные в безразмерных нормальных координатах. Известно, что колебательное уравнение Шредингера

$$H\Psi = E\Psi, \quad (2.4)$$

с гамильтонианом вида (2.3) не поддается аналитическому решению. Хорошо изученным приближенным решением этой ангармонической колебательной проблемы является теория возмущений второго порядка (VPT2) [67,92,95,99,104,106,109,110,114,115,269,270]. Одним из основных допущений теории возмущений является гладкость искомых собственных значений уравнения Шредингера (2.4) как функций параметров  $\omega_r, \phi_{rst}, \phi_{rstu}, B_e^\alpha, \zeta_{rs}^\alpha$ , входящих в гамильтониан (2.3).

Собственные значения в (2.4) могут быть представлены в виде ряда по степеням диагональных матричных элементов гармонической модели,  $\langle \Psi_0 | \frac{1}{2}(p_r^2 + q_r^2) | \Psi_0 \rangle = v_r + \frac{1}{2}$ ,

$$\begin{aligned} E(hc)^{-1} = & E_0 + \sum_r^M \omega_r \left( v_r + \frac{1}{2} \right) + \sum_{r \leq s}^M x_{rs} \left( v_r + \frac{1}{2} \right) \left( v_s + \frac{1}{2} \right) + \\ & + \sum_{r \leq s \leq t}^M y_{rst} \left( v_r + \frac{1}{2} \right) \left( v_s + \frac{1}{2} \right) \left( v_t + \frac{1}{2} \right) + \sum_{r \leq s \leq t \leq u}^M z_{rstu} \left( v_r + \frac{1}{2} \right) \left( v_s + \frac{1}{2} \right) \left( v_t + \frac{1}{2} \right) \left( v_u + \frac{1}{2} \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.5)$$

Разложение (2.5) является обобщением данхэмовского эмпирического разложения колебательно-вращательной энергии двухатомной молекулы на случай многоатомной молекулы в отсутствии вращения [271]. Обширная литература свидетельствует о том, что параметры  $\omega_r, x_{rs}$  в уравнении (2.5) могут быть получены путем подгонки предсказанных уровней энергии к наблюдаемым в экспериментальных спектрах, причем остаточные невязки будут достаточно малы (порядка  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ ). В большинстве случаев в разложении (2.5) ограничиваются ангармоническими силовыми постоянными при сохранении приемлемой точности, что может свидетельствовать в пользу состоятельности второго порядка теории возмущений. При этом следует сделать оговорку, что резонансные эффекты должны учитываться особым образом, о чем пойдет речь ниже.

Эффективность теории возмущений второго порядка обусловлена, в том числе, следующими двумя обстоятельствами. Во-первых, в ее рамках спектроскопические константы  $E_0, \omega_r, x_{rs}, \dots$  в разложении (2.5), а также постоянные резонансных взаимодействий, могут быть получены в виде замкнутых выражений как функций параметров гамильтониана  $\omega_r, \phi_{rst}, \phi_{rstu}, B_e^\alpha, \zeta_{rs}^\alpha$ . В отличие от теории возмущений, вариационный метод напрямую вычисляет энергетические уровни и волновые функции,

а для определения спектроскопических констант необходимо решать обратную задачу, т.е. подгонять указанные константы методом наименьших квадратов (см., например, [272]). В рамках теории возмущений выражения для ангармонических постоянных могут быть получены либо с помощью стандартной теории возмущений Рэлея-Шредингера (RSPT), либо канонической теории возмущений Ван Флека (CVPT) [108]:

$$x_{rr} = \frac{1}{16} \phi_{rrrr} - \frac{1}{32} \sum_s^M \phi_{rrs}^2 \left[ \frac{1}{2\omega_r + \omega_s} - \frac{1}{2\omega_r - \omega_s} + \frac{4}{\omega_s} \right]. \quad (2.6)$$

$$x_{rs} = \frac{1}{4} \phi_{rrss} - \frac{1}{4} \sum_t^M \frac{\phi_{rrt} \phi_{tss}}{\omega_t} + \sum_{\alpha=x,y,z} B_e^\alpha (\zeta_{rs}^\alpha)^2 \left[ \frac{\omega_r}{\omega_s} + \frac{\omega_s}{\omega_r} \right] - \frac{1}{8} \sum_t^M \phi_{rst}^2 \left[ \frac{1}{\omega_r + \omega_s + \omega_t} + \frac{1}{-\omega_r + \omega_s + \omega_t} + \frac{1}{\omega_r - \omega_s + \omega_t} - \frac{1}{\omega_r + \omega_s - \omega_t} \right]. \quad (2.7)$$

Посредством этих выражений феноменологические спектроскопические постоянные  $\omega_r, x_{rs}, \dots$ , получаемые путем подгонки энергетических уровней разложения Данхэма к наблюдаемому спектру, приобретают конкретный физический смысл.

Во-вторых, как было показано Купером, решение одномерной ангармонической задачи для потенциала Морзе с помощью теории возмущений Рэлея-Шредингера дает верный ответ, совпадающий с точным аналитическим решением [146,147]. Это является одним из ключевых преимуществ теории возмущений, поскольку функция Морзе обеспечивает реалистичную аппроксимацию молекулярных потенциалов.

Несмотря на достаточную для многих практических приложений точность, достигаемую во втором порядке теории возмущений для реальных молекулярных потенциалов, вопрос о сходимости данхэмовского разложения (2.5) недостаточно исследован. Ответ на этот вопрос может быть получен при разработке теории в четвертом и более высоких порядках, и проведении соответствующих численных расчетов. Такого рода исследования является одной из целей данной работы.

Теория возмущений второго порядка имеет еще одно практическое преимущество. Как видно из выражений (2.6) и (2.7) для ангармонических постоянных  $x_{ij}$ , в них отсутствуют вклады от кватричных силовых постоянных типов  $\phi_{iii}, \phi_{ijk}, \phi_{ijkl}$ . Такие силовые постоянные дают вклад в недиагональные матричные элементы, являющиеся функциями констант резонансов Дарлинга-Деннисона (ДДР)  $K^{(DD)}$ , из которых в некотором приближении можно ограничиться лишь константами  $K_{aabb}$ , которые требуют знания  $\phi_{aabb}$ , в отличие от некоторых других типов указанных констант, для расчета



которых необходимо полное квартичное силовое поле. В работах, посвященных колебательному анализу достаточно больших молекул, как правило, ограничиваются так называемым «полудиагональным» силовым полем, не содержащим постоянных  $\phi_{ijkl}$ , что дает большую экономию в процедуре получения силового поля. Эта схема реализована в программе Gaussian'09 [112,73].

Существует семь различных типов констант  $K^{(DD)}$ , получение аналитических выражений для них требует «интенсивной алгебры» [148,273-279]. Аналитические выражения для констант  $K^{(DD)}$  могут содержать т.н. «резонансные знаменатели»:

$$K_{aa,bb} = \frac{1}{4}\phi_{aabb} - \sum_{\alpha=x,y,z} B_e^\alpha (\zeta_{ab}^\alpha)^2 \frac{(\omega_a + \omega_b)^2}{\omega_a \omega_b} - \frac{1}{4} \sum_k \phi_{ijk}^2 \left( \frac{1}{\omega_k + \omega_a - \omega_b} + \frac{1}{\omega_k - \omega_a + \omega_b} \right) - \frac{1}{16} \sum_k \phi_{aak} \phi_{bbk} \left( \frac{1}{\omega_k + 2\omega_a} + \frac{1}{\omega_k - 2\omega_a} + \frac{1}{\omega_k + 2\omega_b} + \frac{1}{\omega_k - 2\omega_b} \right). \quad (2.8)$$

Как утверждается в работе [274], «модель теории возмущений не дает надежных значений констант Дарлинга-Деннисона ввиду малых знаменателей» в уравнениях типа (2.8). Слагаемые с малыми знаменателями могут быть опущены [273,277], что эквивалентно обработке соответствующих взаимодействий как резонансов первого порядка. Это вопрос подробно рассмотрен ниже в § 2.7.

## § 2.2. Каноническая Теория Возмущений Ван Флека (CVPT)

В этом разделе мы рассмотрим основы канонической теории возмущений Ван Флека (CVPT) и представим общую формулу для канонических (контактных) преобразований, необходимую для расчетов в высоких порядках. Описание методов получения операторов  $S_k$ , являющихся генераторами указанных преобразований, будет дано ниже.

В рамках CVPT, исходный гамильтониан  $H$  в алгебраической операторной форме подвергается последовательности из  $K$  канонических преобразований  $U = U_K \dots U_2 U_1$ , которые постепенно приводят его к искомой форме,  $\hat{H}$ :

$$\hat{H} = U H U^{-1} = U_K \dots U_2 U_1 H U_1^{-1} U_2^{-1} \dots U_K^{-1}. \quad (2.9)$$

Целью последовательности этих преобразований является достижение коммутативности оператора  $\hat{H}$  с оператором  $H_0$  нулевого порядка теории возмущений, за

исключением резонансных членов, которые обрабатываются отдельно в рамках вариационной задачи в ограниченном базисе волновых функций.

Используемые канонические преобразования оставляют спектр собственных значений преобразованного оператора  $\hat{H}$  без изменений,

$$\hat{H}\hat{\Psi} \equiv UHU^{-1}\hat{\Psi} = E\hat{\Psi}, \quad (2.10)$$

но при этом, однако, модифицируются волновые функции,

$$\hat{\Psi} = U\Psi, \quad \Psi = U^{-1}\hat{\Psi}. \quad (2.11)$$

Каждое из унитарных преобразований в методе Ван Флека определено в экспоненциальной форме [117,119],

$$U_k = \exp(iS_k), \quad U_k^{-1}U_k = I, \quad (2.12)$$

где анти-эрмитовый оператор  $S_k = -S_k^\dagger, \langle S_k \rangle_{diag} = 0$  называется генератором унитарного преобразования. Выбор этого оператора производится таким образом, чтобы гарантировать унитарность канонического преобразования. Определение фактического вида операторов  $S_1, S_2, \dots, S_k$  будет рассмотрено ниже. При использовании координатно-импульсного представления их можно получить, например, решая специальную систему линейных уравнений [96,98,101,102].

Представление  $U_k = \exp(iS_k)$  следует интерпретировать как разложение экспоненты в степенной ряд с последующей подстановкой аргумента  $iS_k$  в качестве переменной:

$$U_k = \exp(iS_k) = 1 + iS_k - \frac{1}{2}S_k^2 - i\frac{1}{6}S_k^3 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} S_k^n. \quad (2.13)$$

Как уже отмечалось выше, серия унитарных преобразований  $U_1, U_2, \dots, U_k$ , постепенно переводит  $H$  в  $\hat{H}$  при соблюдении следующего условия коммутации ( $[A, B] = AB - BA$ ),

$$[\hat{H}_k, H_0] = 0. \quad (2.14)$$

Здесь  $H_0$  суть гамильтониан в гармоническом приближении для нулевого порядка теории возмущений. В данном случае он имеет вид:

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_r \omega_r (q_r^2 + p_r^2). \quad (2.15)$$

Хорошо известно, что решение уравнение Шредингера нулевого порядка,

$$H_0\Psi_0 = E_0\Psi_0 \quad (2.16)$$

нетрудно получить аналитически в замкнутой форме [30,104].

Коммутационное соотношение (2.14) равносильно тому, что гамильтониан нулевого порядка и преобразованный гамильтониан  $\hat{H}$  имеют общую систему собственных функций. Выполнение этого условия обеспечивает решение проблемы: знание явной формы преобразованного гамильтониана  $\hat{H}$  и его собственных функций  $\Psi_0$  сводит определение собственных значений к тривиальной задаче расчета диагональных матричных элементов,

$$E_i = \langle (\Psi_0)_i | \hat{H} | (\Psi_0)_i \rangle. \quad (2.17)$$

Таким образом, главными вопросами являются: (а) выбор операторов  $S_1, S_2, \dots, S_k$ , задающих конкретные унитарные преобразования, и (б) метод расчета преобразованного гамильтониана (2.9). Подставляя экспоненциальное разложение (2.13) в уравнение (2.9) и собирая подобные члены, получим следующее выражение, известное как формула Кэмпбелла-Хаусдорфа,

$$\begin{aligned} \hat{H} &= H + i[S, H] - \frac{1}{2!}[S, [S, H]] - \frac{i}{3!}[S, [S, [S, H]]] + \dots = \\ &= H + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(i)^n}{n!} \underbrace{[S, [S, \dots [S, H] \dots]]}_n \end{aligned} \quad (2.18)$$

Представление итогового унитарного преобразования  $U$  в качестве произведения  $K$  операторов,  $U = U_K \dots U_2 U_1$ , принципиально для постепенного приведения гамильтониана к требуемой форме в соответствии с порядками теории возмущений. Это позволяет заменить бесконечное разложение (2.18) отдельным рассмотрением порядков малости. Для этого необходимо ввести варьируемый от нуля до единицы параметр возмущения  $\lambda$ , что соответствует невозмущенной и полностью возмущенной задачам, соответственно. Исходный гамильтониан (2.12) представляют в виде суммы невозмущенного  $H_0$  и оператора возмущения, убывающие по порядку величины члены которого умножают на возрастающие степени параметра возмущения  $\lambda$ ,

$$H(\lambda) = H_0 + \sum_{k=1}^K \lambda^k H_k. \quad (2.19)$$

Обычно оператор возмущенной задачи  $H$  может быть естественным образом представлен в виде полиномов по операторам динамических переменных (например, нормальных координат, импульсов, моментов импульсов) с коэффициентами, в таком случае целесообразно группировать члены оператора  $H$  в разложении (2.3) таким образом, чтобы значение индекса  $k$  в (2.19) соответствовало суммарной степени

аргументов оператора. Очевидно, что слагаемые гамильтониана с кубическими силовыми постоянными будут отнесены к третьей степени параметра возмущения, а слагаемые с квартичными силовыми постоянными – к четвертой, и т.д.

Купер (1987) [147] сделал интересное наблюдение, что в случае осциллятора Морзе величина  $(x_e)^{-1/2}$ , где величина  $x_e = h\omega_e(8\pi D_e)^{-1}$  является постоянной ангармоничности, служит естественным параметром возмущения.

Для успешной реализации канонической теории возмущений Ван Флека параметр  $\lambda$  также необходимо ввести под экспоненту, отвечающую за унитарные преобразования,  $U_k(\lambda) = \exp(i\lambda^k S_k)$ . Переписывая уравнения после включения параметра возмущения, сбора подобных членов и приравнивая друг другу выражения при одинаковых степенях  $\lambda$ , можно получить следующее общее выражение для гамильтониана  $\hat{H}^{(K)}$ , подвергнутого  $K$  последовательным унитарным преобразованиям [97,199],

$$\hat{H}_k^{(K)} = \hat{H}_k^{(K-1)} + \sum_{m=0}^{l-1} \frac{i^{l-m}}{(l-m)!} \underbrace{[S_K, [S_K, \dots [S_K, \hat{H}_{Km+L}^{(K-1)}] \dots]}_{l-m}, \quad (2.20)$$

где  $l = (k - L) / K$  и  $L = \text{mod}(k, K)$  является остатком от деления  $k$  на  $K$ . В аналогичной формуле (19) в статье [97] допущена ошибка: верхний предел суммирования указан равным  $(n - k - \delta) / 2$ , что неверно. В работе [124] единая формула (2.20) представлена в виде трех более простых путем рассмотрения трех случаев,  $k < K, k = K, k > K$ . Используемая нами формула (2.20) более универсальна. В книге Макушкина и Тютерева (1984) [107] приводится эквивалентный вид формулы (2.20):

$$\hat{H}_k^{(K)} = \hat{H}_k^{(K-1)} + \sum_{m=0}^{\lfloor n/k \rfloor} \frac{i^m}{m!} \underbrace{[S_K, [S_K, \dots [S_K, \hat{H}_{Km-k}^{(K-1)}] \dots]}_m, \quad (2.21)$$

где обозначение  $\lfloor n/k \rfloor$  означает взятие целой части после деления.

В Таблице 2.1 приведена иллюстрация работы формулы (2.20) в четвертом порядке теории возмущений, автоматически сгенерированная компьютером. Анализ этой Таблицы позволяет увидеть ряд особенностей инкрементального применения канонических преобразований, в том числе неизменность вкладов более низкого порядка, а также использование определенных членов для генерации  $S_K$ -операторов.

Таблица 2.1. Сгенерированная компьютером по формуле (2.20) последовательность канонических преобразований гамильтониана в четвертом порядке СВРТ.  $H(N,K)$  обозначает слагаемое гамильтониана  $N$ -го порядка малости, преобразованное  $K$  раз.

Порядок	Преобразования членов гамильтониана разных порядков малости
1	Неизменные члены гамильтониана: $H(0, 1) = H(0, 0)$ , поскольку $N = 0 < K$ .
	Вывод генератора $S(1)$ из члена $H(1, 0)$ . $h(1, 1) = h(1, 0) + i^{(1)} / 1! * [S(1), h(0, 0)]$ $h(2, 1) = h(2, 0) + i^{(2)} / 2! * [S(1), [S(1), h(0, 0)]]$ $+ i^{(1)} / 1! * [S(1), h(1, 0)]$ $h(3, 1) = h(3, 0) + i^{(3)} / 3! * [S(1), [S(1), [S(1), h(0, 0)]]]$ $+ i^{(2)} / 2! * [S(1), [S(1), h(1, 0)]]$ $+ i^{(1)} / 1! * [S(1), h(2, 0)]$ $h(4, 1) = h(4, 0) + i^{(4)} / 4! * [S(1), [S(1), [S(1), [S(1), h(0, 0)]]]]]$ $+ i^{(3)} / 3! * [S(1), [S(1), [S(1), h(1, 0)]]]$ $+ i^{(2)} / 2! * [S(1), [S(1), h(2, 0)]]$ $+ i^{(1)} / 1! * [S(1), h(3, 0)]$
2	Неизменные члены гамильтониана: $H(0, 2) = H(0, 1)$ , поскольку $N = 0 < K$ . $H(1, 2) = H(1, 1)$ , поскольку $N = 1 < K$ .
	Вывод генератора $S(2)$ из члена $H(2, 1)$ . $h(2, 2) = h(2, 1) + i^{(1)} / 1! * [S(2), h(0, 1)]$ $h(3, 2) = h(3, 1) + i^{(1)} / 1! * [S(2), h(1, 1)]$ $h(4, 2) = h(4, 1) + i^{(2)} / 2! * [S(2), [S(2), h(0, 1)]]$ $+ i^{(1)} / 1! * [S(2), h(2, 1)]$
3	Неизменные члены гамильтониана: $H(0, 3) = H(0, 2)$ , поскольку $N = 0 < K$ . $H(1, 3) = H(1, 2)$ , поскольку $N = 1 < K$ . $H(2, 3) = H(2, 2)$ , поскольку $N = 2 < K$ .
	Вывод генератора $S(3)$ из члена $H(3, 2)$ . $h(3, 3) = h(3, 2) + i^{(1)} / 1! * [S(3), h(0, 2)]$ $h(4, 3) = h(4, 2) + i^{(1)} / 1! * [S(3), h(1, 2)]$
4	Неизменные члены гамильтониана: $H(0, 4) = H(0, 3)$ , поскольку $N = 0 < K$ . $H(1, 4) = H(1, 3)$ , поскольку $N = 1 < K$ . $H(2, 4) = H(2, 3)$ , поскольку $N = 2 < K$ . $H(3, 4) = H(3, 3)$ , поскольку $N = 3 < K$ .
	Вывод генератора $S(4)$ из члена $H(4, 3)$ . $h(4, 4) = h(4, 3) + i^{(1)} / 1! * [S(4), h(0, 3)]$

Операторы  $S_K$  определяются из следующих уравнений общего вида:

$$\hat{H}_K^{(K)} = \hat{H}_K^{(K-1)} + i[S_K, H_0], \quad (2.22)$$

где  $S_K$  выбирается так, чтобы  $\hat{H}_K^{(K)}$  приобрел требуемую (квази)диагональную форму за счет аннулирования недиагональных операторов в  $\hat{H}_K^{(K-1)}$ . В отсутствие резонансов это условие эквивалентно требованию коммутруемости операторов  $\hat{H}_K^{(K)}$  и  $H_0$ ,

$$[\hat{H}_K^{(K)}, H_0] = 0. \quad (2.23)$$

Коммутруемость суммарного преобразованного оператора гамильтона  $\hat{H}^{(K)}$  с  $H_0$  гарантирует, что оба оператора имеют общую систему волновых функций. При этом волновые функции и матричные элементы оператора  $H_0$  известны, следовательно преобразованный суммарный оператор  $\hat{H}^{(K)}$  можно проинтегрировать и получить его собственные значения, что решает поставленную задачу (в четном порядке).

Следует заметить, что при наличии резонансов выражение (2.14) необходимо модифицировать. На практике это означает, что в преобразованном гамильтониане резонансные члены сохраняются в неизменном виде. Они дадут вклад в недиагональные матричные элементы гамильтониана, которые могут быть удалены численно.

Полностью преобразованный гамильтониан  $\hat{H}^{(K)}$  получается суммированием,

$$\hat{H}^{(K)} = H_0 + \sum_{k=1}^K \hat{H}_k^{(K)}. \quad (2.24)$$

Общая схема канонических преобразований наглядно представлена в виде Таблицы 2.2, где строки отвечают порядку теории возмущений, а столбцы показывают эволюцию вкладов в гамильтониан по мере воздействия на них канонических преобразований.

Второй порядок теории возмущений является наиболее важным по ряду причин. Как уже отмечалось, он точно решает задачу для потенциала Морзе, который хорошо аппроксимирует реальные потенциалы. Во-вторых, в многомерном случае решение может быть получено в преимущественно аналитическом виде, хотя формализм носит достаточно громоздкий характер и подвержен значительным сложностям в реализации. В третьих, решение задачи об уровнях энергии (без вычисления вероятностей переходов) получается достаточно простым в силу некоторых обстоятельств.

Таблица 2.2. Общая схема канонических преобразований Ван Флека <sup>1</sup>

Порядок	$H_0$	$H_1$	$H_2$	Унитарный оператор
0	$\hat{H}_0^{(0)} = U_0 H_0 U_0^{-1}$	$\hat{H}_1^{(0)} = U_0 H_1 U_0^{-1}$	$\hat{H}_2^{(0)} = U_0 H_2 U_0^{-1}$	$U_0 = 1$
1	–	$\hat{H}_1^{(1)} = U_1 \hat{H}_1^{(0)} U_1^{-1}$	$\hat{H}_2^{(1)} = U_1 \hat{H}_2^{(0)} U_1^{-1}$	$U_1 = 1 + iS_1$
2	–	–	$\hat{H}_2^{(2)} = U_2 \hat{H}_2^{(1)} U_2^{-1}$	$U_2 = 1 + iS_2 - \frac{1}{2}S_2^2$

<sup>1</sup> Исходный гамильтониан дается разложением (2.19) по порядкам теории возмущений, унитарные преобразования  $U$  определены разложением (2.13), а трансформированные слагаемые гамильтониана  $\hat{H}_n^{(K)}$  определены общей формулой (2.20).

Применяя уравнение (2.20) до второго порядка CVPT, получим следующие выражения для однократно преобразованных слагаемых гамильтониана:

$$\tilde{H}_0^{(1)} = H_0, \quad (2.25)$$

$$\tilde{H}_1^{(1)} = H_1 + i[S_1, H_0], \quad (2.26)$$

$$\tilde{H}_2^{(1)} = H_2 + i[S_1, H_1] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_0]], \quad (2.27)$$

В отсутствие резонансных членов в  $H_1$ , соответствующее слагаемое  $\tilde{H}_1^{(1)}$  может быть обнулено при надлежащем выборе оператора  $S_1$  [106]. Отсюда следует, что

$$H_1^{(1)} = 0 \rightarrow 0 = H_1 + i[S_1, H_0] \rightarrow [S_1, H_0] = -iH_1. \quad (2.28)$$

Последнее равенство позволяет существенно упростить выражение (2.27) для  $\tilde{H}_2^{(1)}$ ,

$$\tilde{H}_2^{(1)} = H_2 + \frac{1}{2}i[S_1, H_1]. \quad (2.29)$$

Суммируя однократно преобразованные слагаемые гамильтониана, получим [106]:

$$\tilde{H}^{(1)} = H_0 + H_2 + \frac{1}{2}i[S_1, H_1]. \quad (2.30)$$

которое по-прежнему содержит недиагональные члены второго порядка малости. Они могут быть аннулированы за счет второго канонического преобразования:

$$\tilde{H}_2^{(2)} = \tilde{H}_2^{(1)} + i[S_2, H_0]. \quad (2.31)$$

Ключевым является то обстоятельство, что рассматривать в явном виде второе каноническое преобразование не обязательно, поскольку оно не затрагивает диагональные операторы, ответственные за энергетический спектр [105]. Фактически

второе каноническое преобразование удаляет все нерезонансные члены в  $H_2$  и модифицирует лишь члены более высоких порядков, например:

$$\tilde{H}_3^{(2)} = \tilde{H}_3^{(1)} + i[S_2, \tilde{H}_1^{(1)}] \quad (2.32)$$

$$\tilde{H}_4^{(2)} = \tilde{H}_4^{(1)} + i[S_2, \tilde{H}_2^{(1)}] - \frac{1}{2}[S_2, [S_2, H_0]] \quad (2.33)$$

Таким образом, во втором порядке теории возмущений нерезонансные члены в  $H_2$  можно считать удаленными, фактически не рассматривая явный вид  $S_2$ . Необязательность знания явного вида оператора  $S_2$  для определения спектра собственных значений  $\tilde{H}^{(2)}$  является отражением общей закономерности, известной как теорема Вигнера: «блочно-диагональная часть  $K$ -кратно преобразованного гамильтониана совпадает с эффективным гамильтонианом вплоть до порядка  $2K+1$ » [105,107].

Однако, явный вид  $S_2$  необходим для канонических преобразований операторов дипольного момента и других молекулярных свойств, таких как поляризуемость, и т.п. [114,180,184,185,191,193,195,196,199,280]. Однако в данный момент нас интересует энергетический спектр, поскольку он определяет положения центров колебательно-вращательных полос. Таким образом, для того, чтобы получить выражение для энергии как функции набора колебательных квантовых чисел, достаточно рассчитать диагональные матричные элементы  $\tilde{H}^{(1)}$ :

$$\langle \Psi_A(\vec{\nu}) | \tilde{H}^{(1)} | \Psi_A(\vec{\nu}) \rangle = \langle \Psi_A(\vec{\nu}) | H_0 + H_2 + \frac{1}{2}i[S_1, H_1] | \Psi_A(\vec{\nu}) \rangle. \quad (2.34)$$

Интегрируемый в уравнении (2.34) оператор  $\tilde{H}^{(1)}$  существенно проще оператора  $\tilde{H}^{(2)}$ ,

$$\hat{H}^{(2)} = H_0 + H_1 + i[S_1, H_0] + H_2 + i[S_1, H_1] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_0]] + i[S_2, H_0], \quad (2.35)$$

интегрирование которого дало бы точно такой же результат для диагональных элементов. В результате мы получим разложение данхэмовского типа как функцию колебательных квантовых чисел  $\nu_r$  и спектроскопических констант  $G_0$ ,  $\omega_r$  и  $x_{rs}$  [106]:

$$E(hc)^{-1} = G_0 + \sum_r^M \omega_r \left( \nu_r + \frac{1}{2} \right) + \sum_{r \leq s}^M x_{rs} \left( \nu_r + \frac{1}{2} \right) \left( \nu_s + \frac{1}{2} \right). \quad (2.36)$$

Более подробно вопрос получения данхэмовского разложения в более высоких порядках рассмотрен ниже.



### § 2.3. Супероператорная формулировка CVPT

В начале 60-х годов 20-го века Примас [120,121] ввел супероператорный формализм в каноническую теорию возмущений Ван Флека. Поскольку этот формализм активно использовался во многих отечественных работах (см., например, [107]), для его понимания целесообразно кратко пояснить суть этого математического приема.

Как было показано выше в § 2.2, операторы  $S_K$  определяются из решения однотипных уравнений общего вида (2.22):

$$\hat{H}_K^{(K)} = \hat{H}_K^{(K-1)} + i[S_K, H_0], \quad (2.37)$$

которое можно переписать в виде

$$i[S_K, H_0] = \hat{H}_K^{(K)} - \hat{H}_K^{(K-1)}. \quad (2.38)$$

Из этого уравнения видно, что оператор  $S_K$  можно найти, если обратить операцию его коммутации с оператором  $H_0$ . В таком случае в левой части появится искомый оператор  $S_K$ , а на правую часть будет действовать оператор (называемый супероператором) указанного обращения коммутации, обозначаемый как  $[, H_0]^{-1}(\dots)$ .

В правой части (2.38) величина  $\hat{H}_K^{(K-1)}$  известна в явном виде, а про величину  $\hat{H}_K^{(K)}$  мы знаем, что она суть выделенная диагональная часть от  $\hat{H}_K^{(K-1)}$ , а следовательно вся правая часть суть выделенная недиагональная часть  $\hat{H}_K^{(K-1)}$ . Вводя супероператоры  $\langle \dots \rangle, \| \dots \|$  выделения соответственно диагональной и недиагональной части некоторого оператора, получим новое выражение для искомого оператора  $S_K$ , где суперпозиция двух супероператоров обозначена как  $\mathfrak{Z}(\dots)$ ,

$$S_K = -i[, H_0]^{-1} \| \hat{H}_K^{(K-1)} \| = -i\mathfrak{Z}(\hat{H}_K^{(K-1)}). \quad (2.39)$$

Как мы видим, использование математического супероператорного формализма в некотором смысле делает прямолинейным процесс получения операторов  $S_K$ . Тогда основное уравнение (2.20) может быть записано по-новому, без апеллирования к вспомогательным операторам  $S_K$ , с помощью следующей рекурсивной формулы:

$$\hat{H}_k^{(K)} = \hat{H}_k^{(K-1)} + \sum_{m=0}^{l-1} \frac{i^{l-m}}{(l-m)!} \underbrace{[-i\mathfrak{Z}(\hat{H}_K^{(K-1)}), \dots, [-i\mathfrak{Z}(\hat{H}_K^{(K-1)}), \hat{H}_{K+m+L}^{(K-1)}] \dots]}_{l-m}. \quad (2.40)$$

Напомним, что здесь  $l = (k - L) / K$ , а  $L = \text{mod}(k, K)$  является остатком от деления  $k$  на  $K$ .

Теперь можно выписать явный вид полностью преобразованного гамильтониана как сумму всех слагаемых вида (2.40), где индекс  $k$  пробегает значения от 0 до  $K$ ,

$$\hat{H}^{(K)} = \sum_{k=0}^K \left( \hat{H}_k^{(K-1)} + \sum_{m=0}^{l-1} \frac{i^{l-m}}{(l-m)!} \underbrace{[-i\mathfrak{Z}(\hat{H}_K^{(K-1)}), \dots, [-i\mathfrak{Z}(\hat{H}_K^{(K-1)}), \hat{H}_{K+m+L}^{(K-1)}] \dots]}_{l-m} \right). \quad (2.41)$$

В этой формуле используются рекурсивные обращения к частной формуле (2.40).

#### § 2.4. Операторы повышения и понижения и определение генераторов унитарных преобразований

Долгое время (приблизительно 30 лет), с тех пор как операторная теория возмущений была развита Шаффером, Нильсеном и Томасом (см., напр. [89]), рассматривалось исключительно координатно-импульсное представление гамильтониана и  $S$ -операторов, определяющих унитарные преобразования. Соответствующий формализм весьма громоздок и можно только восхищаться тому, что важнейшие теоретические положения и практические результаты были получены фактически вручную в то время, когда ныне развитые системы компьютерной алгебры полностью отсутствовали. Ситуация изменилась после того, как было найдено, что хорошо известные в квантовой механике операторы повышения и понижения радикально упрощают формализм CVPT.

Идея формулировки CVPT с использованием операторов повышения и понижения (ОПП) (в литературе используется термины «операторы рождения и уничтожения» (creation and annihilation operators), «лестничные операторы» (ladder operators), «представление вторичного квантования» и «представление Фока») была предложена в 1970 году Бирссом и Чоем [122], и далее развита в работах [107,103,105,123]. Следует также упомянуть обзоры [144,111].

Операторы повышения и понижения определены следующим образом,

$$a^\dagger = 2^{-1/2}(q - i p), \quad a = 2^{-1/2}(q + i p). \quad (2.42)$$

Коммутационные свойства ОПП таковы:

$$[a^\dagger, a] = a^\dagger a - a a^\dagger = -1, \quad [a, a^\dagger] = a a^\dagger - a^\dagger a = +1 \quad (2.43)$$

Преобразование из представления координат и импульсов в представление ОПП может быть выполнено посредством подстановки вида,

$$q = 2^{-1/2}(a^\dagger + a), \quad p = 2^{-1/2}i(a^\dagger - a). \quad (2.44)$$

В случае многомерной проблемы колебательных осцилляторов у каждой пары ОПП появится отдельный индекс, отвечающий конкретной степени свободы, при этом операторы с различными индексами коммутируют.

Действуя на гармонические волновые функции нулевого порядка, ОПП увеличивают или уменьшают величину их колебательного квантового числа, по этой причине ОПП иногда называют лестничными операторами,

$$a^\dagger |v\rangle = \sqrt{v+1} |v+1\rangle, \quad a |v\rangle = \sqrt{v} |v-1\rangle. \quad (2.45)$$

При действии оператора понижения на волновую функцию с нулевым квантовым числом она, естественно, обнуляется.

Произведения ОПП в различной последовательности (операторы для одной и той же степени свободы не коммутируют) могут быть эквивалентны, то есть давать одинаковый результат при действии на волновые функции. Существуют различные схемы их упорядочивания [107], из которых удобно использовать нормальное упорядочивание. В рамках нормального упорядочивания ОПП организуются так, что все операторы рождения располагаются слева, а операторы уничтожения – справа:  $(a^\dagger)^m (a)^n$ . Произвольное произведение ОПП может быть редуцировано к нормальной форме при использовании следующей рекурсивной формулы (здесь  $i$  – индекс) [149],

$$(a^\dagger)^k a^l (a^\dagger)^m (a)^n = (a^\dagger)^{k+m} (a)^{l+n} + \sum_{i=1}^{\min(l,m)} \left[ \left( \frac{1}{i!} \prod_{j=0}^{i-1} (l-j)(m-j) \right) (a^\dagger)^{k+m-i} (a)^{l+n-i} \right]. \quad (2.46)$$

Как было впервые отмечено Бирссом и Чоем [122], применение ОПП дает ряд существенных преимуществ в рамках СВРТ, поскольку они ближе к физической сути задачи, чем операторы координаты и импульса. Прежде всего, использование ОПП радикально упрощает получение трансформационных операторов  $S_1, S_2, \dots, S_K$ . Далее, с помощью ОПП очень удобно представлять операторы, отвечающие колебательным резонансам.

При использовании ОПП, исходный гамильтониан  $H$  преобразуют путем подстановки (2.44) в (2.3). Гамильтониан гармонической части (2.15) приобретет вид:

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_r \omega_r (q_r^2 + p_r^2) = \frac{1}{2} \sum_r \omega_r (2a_r^\dagger a_r + 1). \quad (2.47)$$

В принципе, такая подстановка может быть проведена для ангармонического гамильтониана напрямую, с помощью дальнейшего раскрытия скобок и сбора слагаемых с одинаковыми операторами, однако существует гораздо более удобный

путь. Для этого слагаемые  $H$  необходимо сгруппировать таким образом, чтобы слагаемые с различными комбинациями степеней координат суммировались отдельно, в таком случае отдельные степени координат можно заранее привести к нормальному виду. В таком случае слагаемые  $V_1$  и  $V_2$  в (2.1) приобретут вид:

$$V_1 = \frac{1}{6} \left[ \sum_{r=1}^M \phi_{rrr} q_r^3 + 3 \sum_{r=1}^{M-1} \sum_{s=r+1}^M (\phi_{rrs} q_r^2 q_s + \phi_{rss} q_r q_s^2) + 6 \sum_{r=1}^{M-2} \sum_{s=r+1}^{M-1} \sum_{t=s+1}^M \phi_{rst} q_r q_s q_t \right], \quad (2.48)$$

$$V_2 = \frac{1}{24} \left[ \sum_{r=1}^M \phi_{rrrr} q_r^4 + 6 \sum_{r=1}^{M-1} \sum_{s=r+1}^M \phi_{rrss} q_r^2 q_s^2 + 4 \sum_{r=1}^{M-1} \sum_{s=r+1}^M (\phi_{rrrs} q_r^3 q_s + \phi_{rsss} q_r q_s^3) + \right. \\ \left. 12 \sum_{r=1}^{M-2} \sum_{s=r+1}^{M-1} \sum_{t=s+1}^M (\phi_{rrst} q_r^2 q_s q_t + \phi_{rssst} q_r q_s^2 q_t + \phi_{rstt} q_r q_s q_t^2) + 24 \sum_{r=1}^{M-3} \sum_{s=r+1}^{M-2} \sum_{t=s+1}^{M-1} \sum_{u=t+1}^M \phi_{rstu} q_r q_s q_t q_u \right]. \quad (2.49)$$

Ангармонический оператор кинетической энергии второго порядка  $T_2$  примет вид,

$$\hat{T}_2 = -\frac{1}{4} \sum_{\alpha=x,y,z} B_e^\alpha \left( \sum_{r \neq s} \sum_{t \neq u} \zeta_{rs}^\alpha \zeta_{tu}^\alpha \sqrt{\frac{\omega_s \omega_u}{\omega_r \omega_t}} \Theta_{rstu} \right), \quad \text{где} \quad (2.50)$$

$$\Theta_{rstu} = a_r^+ a_s^+ a_t^+ a_u^+ - a_r^+ a_s^+ a_t^+ a_u + a_r^+ a_s^+ a_t a_u^+ - a_r^+ a_s^+ a_t a_u - a_r^+ a_s a_t^+ a_u^+ + \\ + a_r^+ a_s a_t^+ a_u - a_r^+ a_s a_t a_u^+ + a_r^+ a_s a_t a_u + a_r a_s^+ a_t^+ a_u^+ - a_r a_s^+ a_t^+ a_u + a_r a_s^+ a_t a_u^+ - \\ - a_r a_s^+ a_t a_u - a_r a_s a_t^+ a_u^+ + a_r a_s a_t^+ a_u - a_r a_s a_t a_u^+ + a_r a_s a_t a_u \quad (2.51)$$

В операторе (2.51) индивидуальные слагаемые могут иметь повторяющиеся индексы, в таком случае их надо привести к нормальному виду с помощью (2.46).

Вероятно, наибольшим преимуществом использования ОПП в рамках СВРТ является возможность определения трансформационного оператора  $S_K$  непосредственно из  $\hat{H}_K^{(K-1)}$  с использованием достаточно простой формулы, предложенной Бирссом и Чоем [122]. Если гамильтониан  $\hat{H}_K^{(K-1)}$  представлен в виде суммы слагаемых нормального вида,

$$\hat{H}_K^{(K-1)} = \sum_j h_j \prod_{l=1}^M \left[ (a_l^\dagger)^{m_{jl}} (a_l)^{n_{jl}} + (a_l^\dagger)^{n_{jl}} (a_l)^{m_{jl}} \right], \quad (2.52)$$

а не подлежащие аннулированию диагональные операторы ( $m_{jl} = n_{jl}$ ) удалены из (2.52), требуемый трансформационный оператор  $S_K$  определяется с помощью формулы [122,107],

$$S_K = -i \sum_j h_j \left( \sum_{l=1}^M (m_{jl} - n_{jl}) \omega_l \right)^{-1} \prod_{l=1}^M \left[ (a_l^\dagger)^{m_{jl}} (a_l)^{n_{jl}} - (a_l^\dagger)^{n_{jl}} (a_l)^{m_{jl}} \right]. \quad (2.53)$$

Следует сделать общую оговорку, что в гамильтониане (2.52) должны отсутствовать резонансные операторы, поскольку в противном случае в трансформационном операторе (2.53) появятся члены с аномально большими коэффициентами, что приведет

к неверным результатам и расходимости теории возмущений. Случай наличия резонансов будет рассмотрен в соответствующем параграфе ниже.

Структура формулы (2.53) обусловлена коммутационным соотношением [103],

$$\left[ (a^\dagger)^m (a)^n - (a^\dagger)^n (a)^m, H_0 \right] = -(m-n)\omega \left\{ (a^\dagger)^m (a)^n + (a^\dagger)^n (a)^m \right\}. \quad (2.54)$$

Ввиду важности формулы (2.53) для CVPT, давайте рассмотрим, как она работает на упрощенном примере. Возьмем отдельную пару комплексно сопряженных слагаемых одномерного гамильтониана,

$$H = h_{mn} \left\{ (a^\dagger)^m (a)^n + (a^\dagger)^n (a)^m \right\} \quad (2.55)$$

Тогда, в соответствии с формулой (2.53),  $S$ -генератор приобретет следующий вид:

$$\begin{aligned} S &= -i \frac{h_{mn}}{\omega} \left\{ \frac{1}{(m-n)} (a^\dagger)^m (a)^n + \frac{1}{(n-m)} (a^\dagger)^n (a)^m \right\} = \\ &= -i \frac{h_{mn}}{(m-n)\omega} \left\{ (a^\dagger)^m (a)^n - (a^\dagger)^n (a)^m \right\} \end{aligned} \quad (2.56)$$

Запишем теперь коммутатор  $i[S, H_0]$ , подставляя вместо  $S$  правую часть (2.56) и вынося коэффициенты за скобки коммутатора,

$$i[S, H_0] = \frac{h_{mn}}{(m-n)\omega} \left[ (a^\dagger)^m (a)^n - (a^\dagger)^n (a)^m, H_0 \right]. \quad (2.57)$$

В соответствии с коммутационным соотношением (2.54), правую часть (2.57) можно записать в эквивалентной форме, равной исходному слагаемому с обратным знаком:

$$i[S, H_0] = \frac{h_{mn}}{(m-n)\omega} \left( -(m-n)\omega \left\{ (a^\dagger)^m (a)^n + (a^\dagger)^n (a)^m \right\} \right) = -H. \quad (2.58)$$

Таким образом, мы показали, что сложение  $H$  с коммутатором  $i[S, H_0]$  обнуляет полученное выражение.

Вернемся теперь к основному уравнению (2.22), которое используется для редукции гамильтониана к требуемому виду. Запишем его в перегруппированном виде:

$$i[S_K, H_0] = \hat{H}_K^{(K-1)} - \hat{H}_K^{(K)}. \quad (2.59)$$

Сравнивая это уравнение с равенством (2.58) становится совершенно очевидно, что уравнение (2.59) решено правильно. Действительно, что слагаемые, которые необходимо аннулировать в  $\hat{H}_K^{(K-1)}$  для того, чтобы получить правильный вид  $\hat{H}_K^{(K)}$ , в точности равны выражению  $i[S_K, H_0]$ . При этом диагональные члены в  $\hat{H}_K^{(K-1)}$  остаются в целости и неприкосновенности и благополучно переходят в  $\hat{H}_K^{(K)}$ . Нетрудно показать,

что эта схема благополучно работает в общем случае, когда гамильтониан представляет собой сумму слагаемых вида (2.55), а также в многомерном случае.

Коль скоро операторы  $S_K$  определены с помощью (2.53), для выполнения преобразований CVPT с помощью основной формулы (2.20) необходимо уметь рассчитывать вложенные коммутаторы вида:  $[S_K, [S_K, \dots [S_K, H] \dots]]$ . Как отмечалось Зайбертом [149], расчет простого коммутатора  $[S_K, H]$ ,

$$[S_K, H] = \sum_k \sum_j s_k h_j \prod_{r=1}^N \left[ (a_r^+)^{m_{kr}} (a_r)^{n_{kr}} (a_r^+)^{m_{jr}} (a_r)^{n_{jr}} - (a_r^+)^{m_{jr}} (a_r)^{n_{jr}} (a_r^+)^{m_{kr}} (a_r)^{n_{kr}} \right], \quad (2.60)$$

эквивалентен его приведению к нормальному виду с использованием формулы (2.46) и последующего сбора однородных операторных членов. Вложенные коммутаторы обрабатываются последовательно.

## § 2.5. Обработка резонансных операторов в рамках CVPT

До сих пор мы рассматривали идеализированную ситуацию приведения исходного операторного вида колебательного гамильтониана с помощью серии канонических преобразований к диагональному виду в заданном порядке теории возмущений, при этом было принято, что резонансные слагаемые отсутствуют. В реальности резонансные эффекты широко распространены в молекулярной динамике и присутствуют практически во всех молекулах начиная с трехатомных (возможны исключения). Хрестоматийным примером является резонанс Ферми (ФР) в молекуле  $\text{CO}_2$  [35,36]. Резонансные взаимодействия обычно вызывают появление аномально больших по абсолютной величине ангармонических постоянных и затруднениям в подгонке констант данхэмовского разложения к наблюдаемым уровням энергии. Обработка резонансов обсуждалась в ранних работах Нильсена с сотр. [92,95,90] и во многих последующих публикациях. Как отмечается в монографии Папоушека и Алиева, общий подход состоит в отделении резонансных слагаемых из пертурбативного процесса редукции гамильтониана и в последующей численной диагонализации.

Как видно из общего выражения для  $S$ -оператора (2.53), численный коэффициент исходного элементарного недиагонального оператора, входящего в состав гамильтониана, делится на линейную комбинацию гармонических частот, взятых с весами соответствующих степеней операторов ОПП,

$$S_K = -i \sum_j \left[ \frac{h_j}{\sum (m_{jl} - n_{jl}) \omega_l} \right] \prod_{l=1}^M (a_l^\dagger)^{m_{jl}} (a_l)^{n_{jl}}. \quad (2.61)$$

Ситуация, когда коэффициент в квадратных скобках принимает аномально большие значения, обусловлена эффектом колебательного резонанса. В таком случае теория возмущений несостоятельна и разложение данхэмовского типа может расходиться.

Коэффициент в квадратной скобке перед оператором в уравнении (2.61) отвечает за требуемую малость канонического преобразования. Он очевидно безразмерен и можно сделать предположение, что существует его некоторое пороговое значение  $\Xi^\dagger$ ,

$$\Xi_k = \left| h_k \left( \sum_{l=1}^M (m_{kl} - n_{kl}) \omega_l \right)^{-1} \right| > \Xi^\dagger. \quad (2.62)$$

при превышении которого может возникнуть эффект колебательного резонанса. Очевидно, что частотный знаменатель в уравнении (2.62) отвечает за разность энергий  $\Delta E$  двух взаимодействующих состояний, которые взаимно-однозначно характеризуются видом резонансного оператора в (2.61), и коэффициентами перед  $\omega_l$  в (2.62),

$$\Delta E = \left| \sum_{l=1}^M (m_{kl} - n_{kl}) \omega_l \right|. \quad (2.63)$$

Резонансы, выявленные теоретически, нетрудно наблюдать экспериментально. Характерным для резонанса, например, является эффект перераспределения колебательной интенсивности между «ярким» колебательным состоянием, являющимся донором интенсивности, и «темным» состоянием, являющим ее акцептором.

Тот факт, что именно отношение между численным коэффициентом  $h_k$  и частотным знаменателем, а не одна лишь величина знаменателя играют роль в возникновении резонанса, отмечался в литературе [124]. Подходящая величина параметра  $\Xi^\dagger$  как критерия резонанса может быть выбрана путем расчета величин  $\Xi_k$  для хорошо изученных в литературе случаев, где факт резонанса налицо. Например, в случае молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , резонанс Ферми  $\omega_1 \approx 2\omega_2$  параметр  $\Xi_k$  равен  $\sim 0.1$ , а для резонанса Дарлинга-Деннисона  $2\omega_1 \approx 2\omega_3$  он равен  $\sim 0.2$ . Можно резюмировать (более точно критерии резонансов будут рассмотрены ниже), что для исключения ситуации резонанса частотный знаменатель должен быть по величине приблизительно на порядок больше константы при резонансном операторе. Удобство резонансного критерия  $|\Xi_k| \geq \Xi^\dagger$

состоит в его безразмерности и универсальности не только в первом, но и в более высоких порядках теории возмущений.

Таким образом, для корректной обработки резонансов на стадии формирования оператора  $S_K$  с использованием уравнения (2.53), необходимо использовать критерий (2.62) для элементарных недиагональных операторов гамильтониана, взятых с предыдущего шага  $K-1$ . Обычно накладывается дополнительное требование, чтобы разность энергий  $\Delta$ , равная величине знаменателя в (2.63), не превышала некоторого порогового значения  $\Delta^\dagger$ , равного, например,  $200-600 \text{ см}^{-1}$ . При соблюдении этих условий соответствующие операторы считаются резонансными и не используются для формирования оператора  $S_K$ . Они сохраняются в неизменном виде после канонического преобразования. В результате, преобразованный гамильтониан  $\hat{H}^{(K)}$  будет содержать не только диагональные члены, коммутирующие с  $H_0$ , но и резонансные операторы  $\hat{R}_j$ :

$$\hat{H}^{(K)} = \hat{H}_D^{(K)} + \hat{H}_R^{(K)}, \quad \hat{H}_R^{(K)} = \sum_j \hat{R}_j. \quad (2.64)$$

Резонансные операторы дадут вклады лишь в недиагональные матричные элементы гамильтониана после интегрирования с волновыми функциями нулевого порядка. Полное решение задачи об уровнях энергии ангармонического осциллятора достигается путем численной диагонализации матрицы гамильтониана, ограниченной некоторым небольшим блоком в соответствии со спецификой задачи и ожидаемой точностью.

Колебательный резонанс может быть взаимно-однозначно представлен оператором  $\hat{R}$  с использованием элементарных операторов ОПП. При этом суммарная частота, получаемая путем комбинирования гармонических частот, относящихся к операторам рождения и взятых с весами их степеней, примерно равна суммарной частоте, полученной аналогично из операторов уничтожения,

$$\hat{R} = f \prod_{l=1}^M [(a_l^\dagger)^{m_l} (a_l)^{n_l} + (a_l^\dagger)^{n_l} (a_l)^{m_l}], \quad m_l \neq n_l, \quad \sum_{l=1}^M m_l \omega_l \approx \sum_{l=1}^M n_l \omega_l. \quad (2.65)$$

Можно показать, что суммарная степень  $P$  резонансных операторов меньше или равна степени соответствующего порядка гамильтониана, которая на двойку больше порядка преобразования  $K$ , а также может быть либо четной, либо нечетной, в соответствии с четностью порядка  $K$ ,

$$P = \sum_{l=1}^M (m_l + n_l) \leq K + 2, \quad (2.66)$$



Согласно общепринятой терминологии, резонансы первого порядка называют резонансами Ферми. Резонансы второго порядка обычно называют резонансами Дарлинг-Деннисона (ДДР), хотя этот термин скорее относится лишь к одному виду резонанса, 2-2, впервые открытого для обертонов валентных колебаний O–H молекулы H<sub>2</sub>O [228]. Во втором порядке также могут появляться резонансные операторы не только четвертой степени, но и второй, эта особая ситуация рассмотрена ниже (резонанс 1-1).

Ограничения традиционной формулировки VPT2 отчетливо проявляются при расчете ангармонических интенсивностей фундаментальных полос [185,184,187-191,193,281]. В рамках операторной теории возмущений эта процедура требует знания явной формы трансформационных операторов вплоть до второго порядка  $S_1, S_2$ , которые используются для канонических преобразований операторов дипольного момента или поляризуемости, представленных в виде разложений по степеням координаты [185,189]. Помимо громоздкости таких преобразований и потенциальной уязвимости к ошибкам в программной реализации, также необходимо тщательно синхронизировать удаление резонансных членов из операторов  $S_1, S_2$  с явным рассмотрением соответствующих резонансов в рамках вариационной процедуры.

## § 2.6. Вариационный учет резонансных взаимодействий

Приведение квазидиагонального гамильтониана, полученного после серии канонических преобразований, к полностью диагональной форме требует дополнительной численной диагонализации выделенного блока матрицы гамильтона, если в молекуле присутствует хотя бы один резонанс Ферми [90,282]. В рамках теории возмущений, естественным выбором базисных функций являются произведения одномерных функций гармонического осциллятора,  $\Psi_0 = \prod_{k=1}^M \psi_k^{(0)}$ , отвечающих решению нулевого порядка. Как неоднократно отмечалось в работах Зайберта с сотр. (см., например, [166]), ключевым преимуществом CVPT по сравнению с вариационным методом является то, что на этой стадии для получения вполне удовлетворительного результата требуется существенно меньший по размеру базисный набор.

Полная гамильтонова матрица в базисе волновых функций нулевого приближения (гармонический осциллятор)  $\Psi_0 \equiv |v_1, v_2, v_3, \dots, v_M\rangle$ , вообще говоря, имеет достаточно

большую размерность, ограниченную величиной диссоциационного предела. Она составлена из матричных элементов всевозможных пар функций  $\Psi_0(\bar{v}^A)$  и  $\Psi_0(\bar{v}^B)$ , характеризуемых своими наборами квантовых чисел. Легко показать, что ненулевой матричный элемент  $X_{A,B}$  недиагонального оператора вида

$$\hat{R} = f \prod_{l=1}^M \{ (a_l^\dagger)^{m_l} (a_l)^{n_l} + (a_l^\dagger)^{n_l} (a_l)^{m_l} \} \quad (2.67)$$

определяется следующим выражением, где  $k_l = m_l - n_l$ :

$$X_{A,B} = \langle \Psi_0(\bar{v}^A) | \hat{R} | \Psi_0(\bar{v}^B) \rangle = \langle v_1 + k_1, v_2 + k_2, \dots, v_M + k_M | \hat{R} | v_1, v_2, \dots, v_M \rangle. \quad (2.68)$$

Среди чисел  $k_l$  присутствуют как положительные, так и отрицательные, в противном случае резонанс невозможен. Подстановка в (2.68) всех возможных комбинаций квантовых чисел с требованием  $v_l + k_l \geq 0$ , даст бесконечное число матричных элементов, которые будут отличаться численными коэффициентами, возникающими за счет умножения на собственные значения ОПП. Если ввести векторные обозначения для наборов квантовых чисел  $v_l, k_l$ , выражение (2.68) можно записать в эквивалентной форме для переноса отрицательных значений  $k_l$  вправо,

$$\langle \Psi_0(\bar{v}^A) | \hat{R}^{(K)} | \Psi_0(\bar{v}^B) \rangle = \langle \bar{v} + \bar{k} (k_l > 0) | \hat{R}^{(K)} | \bar{v} - \bar{k} (k_l < 0) \rangle. \quad (2.69)$$

Поскольку все недиагональные операторы имеют свои эрмитово-сопряженные пары, итоговая матрица гамильтона также будет эрмитовой.

Вопрос заключается в выборе оптимального базисного набора. Очевидным решением является автоматическое включение всех базисных функций, для которых сумма колебательных квантовых чисел меньше или равна величине:  $N_{\max} = 2, 3$  или  $4$ ,

$$\Psi_0 = \prod_{k=1}^M \psi_k^{(0)}(v_k), \quad \sum_{k=1}^M v_k \leq N_{\max}. \quad (2.70)$$

Такая рецептура может давать недостаточно точное решение в том случае, если какие-либо существенные многоквантовые взаимодействия будут исключены из рассмотрения, однако такой риск в большей мере присутствует в малых молекулах с более разреженной плотностью состояний, поскольку при множественных взаимодействиях возмущения индивидуальных уровней должны быть меньше по величине ввиду распределения колебательной энергии по большему числу состояний.

Однако, включение всех базисных функций с более высокой суммарной степенью колебательного возбуждения чем  $N_{\max} = 4$  может оказаться неприемлемым ввиду

экспоненциального нарастания размера базиса при увеличении числа атомов. Например, для десятиатомной молекулы размер базисного набора с установкой  $N_{\max} = 4$  будет превышать 20,000 функций.

Идеальным решением проблемы является потенциальная ситуация, при которой всевозможные недиагональные взаимодействия были бы собраны воедино в рамках блоков матрицы гамильтона конечного размера. Другими словами, желательный выбор базисного набора и его внутренняя организация должны обеспечивать блочно-диагональную структуру матричного представления гамильтониана.

Оказывается, блочно-диагональная структура гамильтониана контролируется посредством учета полиадного квантового числа (см. Главу 3). Коль скоро известен целочисленный полиадный «вес» обычного индивидуального квантового числа для нормальных мод, взвешенная сумма всех квантовых чисел и дает величину квантового числа полиады. Указанные целочисленные коэффициенты могут быть найдены достаточно просто на основе знания структуры резонансных операторов (см. Главу 3 и ссылки в ней). Величина полиадных коэффициентов варьируется от единицы до нескольких десятков, в зависимости от размера молекулы. Квантовое число полиады является атрибутом не только любого возмущенного колебательного состояния, но и всех базисных функций. Таким образом, группируя базисные функции поблочно с сохранением единого полиадного числа внутри блока, можно обеспечить строгую блочно-диагональную структуру гамильтониана и экономично диагонализировать блоки индивидуально. По мере возрастания полиадного квантового числа размеры блоков будут возрастать, но число блоков можно ограничить для покрытия интересующего исследователя спектрального диапазона.

В то время, как традиционный вариант VPT2 дает аналитические выражения для констант Ферми резонансов  $W$  и констант резонансов Дарлинга-Деннисона  $K_{DD}$ , численно-аналитический вариант CVPT2 предоставляет вид резонансных операторов, выраженных посредством ОПП. В связи с этим важно установить взаимосвязь между константами  $W$ ,  $K_{DD}$  и резонансными операторами.

Вычисление величин матричных элементов гамильтониана на основе операторов ОПП является более надежным вариантом, ибо уменьшает риск ошибок. Действительно, знания одних только величин констант  $W$ ,  $K_{DD}$  недостаточно. Необходимо также знать, в какие матричные элементы они дают вклады и с какими коэффициентами. Надежную

схему расчета величин недиагональных матричных элементов удобно построить на основе явного знания совокупности резонансных операторов, выраженных посредством ОПП. Коль скоро задана пара базисных функций, определенная наборами квантовых чисел для нормальных мод, суммарная величина соответствующего матричного элемента дается выражением, в котором сканируются все резонансные операторы и суммируется их вклады:

$$H_{AB} = \langle \Psi_A(\vec{v}) | \hat{R} | \Psi_B(\vec{v}) \rangle = \langle \Psi_A(\vec{v}) | \sum_j f_j \prod_{k=1}^M \{ (a_k^\dagger)^{m_{kj}} (a_k)^{n_{kj}} + (a_k^\dagger)^{n_{kj}} (a_k)^{m_{kj}} \} | \Psi_B(\vec{v}) \rangle. \quad (2.71)$$

Таким образом, необходимо иметь подборку формул, связывающих между собой вид резонансных операторов  $\hat{R}$  и константы  $W$ ,  $K$  для двух типов резонансов Ферми и семи типов резонансов Дарлинг-Деннисона.

Подборка таких формул дается ниже, за исключением случая резонанса 1-1, который рассмотрен отдельно в § 2.9:

(А) Резонанс Ферми (1-2, 1-11), матричные элементы совпадают с константой  $W$ :

$$\begin{aligned} \langle v_r + 2, v_s | \hat{R}(rr, s) | v_r, v_s + 1 \rangle &= \frac{\sqrt{2}}{8} \phi(rr, s) \sqrt{(v_r + 1)(v_r + 2)(v_s + 1)} \\ \rightarrow \hat{R}(rr, s) &= \frac{\sqrt{2}}{8} \phi(rr, s) [(a_r^\dagger)^2 a_s + (a_r)^2 a_s^\dagger] \end{aligned} \quad (2.72)$$

$$\begin{aligned} \langle v_r + 1, v_s + 1, v_t | \hat{R}(rs, t) | v_r, v_s, v_t + 1 \rangle &= \frac{\sqrt{2}}{4} \phi(rs, t) \sqrt{(v_r + 1)(v_s + 1)(v_t + 1)} \\ \rightarrow \hat{R}(rs, t) &= \frac{\sqrt{2}}{4} \phi(rs, t) [a_r^\dagger a_s^\dagger a_t + a_r a_s a_t^\dagger] \end{aligned} \quad (2.73)$$

(Б) Резонанс Дарлинг-Деннисона, двухквантовые переходы (2-2, 2-11, 11-11):

$$\begin{aligned} \langle v_r + 2, v_s | \hat{R}(rr, ss) | v_r, v_s + 2 \rangle &= \frac{K(rr, ss)}{4} \sqrt{(v_r + 1)(v_r + 2)(v_s + 1)(v_s + 2)} \\ \rightarrow \hat{R}(rr, ss) &= \frac{K(rr, ss)}{4} [(a_r^\dagger)^2 (a_s)^2 + (a_r)^2 (a_s^\dagger)^2] \end{aligned} \quad (2.74)$$

$$\begin{aligned} \langle v_r + 2, v_s, v_t | \hat{R}(rr, st) | v_r, v_s + 1, v_t + 1 \rangle &= \frac{K(rr, st)}{4} \sqrt{(v_r + 1)(v_r + 2)(v_s + 1)(v_t + 1)} \\ \rightarrow \hat{R}(rr, st) &= \frac{K(rr, st)}{4} [(a_r^\dagger)^2 a_s a_t + (a_r)^2 a_s^\dagger a_t^\dagger] \end{aligned} \quad (2.75)$$

$$\begin{aligned} \langle v_r + 1, v_s + 1, v_t, v_u | \hat{R}(rs, tu) | v_r, v_s, v_t + 1, v_u + 1 \rangle &= \frac{K(rs, tu)}{4} \sqrt{(v_r + 1)(v_s + 1)(v_t + 1)(v_u + 1)} \\ \rightarrow \hat{R}(rs, tu) &= \frac{K(rs, tu)}{4} [a_r^\dagger a_s^\dagger a_t a_u + a_r a_s a_t^\dagger a_u^\dagger] \end{aligned} \quad (2.76)$$

(В) Резонанс Дарлинг-Деннисона, трехквантовые переходы (1-111, 1-21, 1-111):

$$\begin{aligned}
& \langle v_r + 1, v_s, v_t, v_u | \hat{R}(r, stu) | v_r, v_s + 1, v_t + 1, v_u + 1 \rangle = \\
& = \frac{K(r, stu)}{4} \sqrt{(v_r + 1)(v_s + 1)(v_t + 1)(v_u + 1)} \\
& \rightarrow \hat{R}(r, stu) = \frac{K(r, stu)}{4} [a_r^\dagger a_s a_t a_u + a_r a_s^\dagger a_t^\dagger a_u^\dagger]
\end{aligned} \tag{6.77}$$

$$\begin{aligned}
& \langle v_r + 1, v_s, v_t | \hat{R}(r, sst) | v_r, v_s + 2, v_t + 1 \rangle = \frac{K(r, sst)}{4} \sqrt{(v_r + 1)(v_s + 1)(v_s + 2)(v_t + 1)} \\
& \rightarrow \hat{R}(r, sst) = \frac{K(r, sst)}{4} [a_r^\dagger (a_s)^\dagger a_t + a_r (a_s^\dagger)^\dagger a_t^\dagger]
\end{aligned} \tag{2.78}$$

$$\begin{aligned}
& \langle v_r + 1, v_s | \hat{R}(r, sss) | v_r, v_s + 3 \rangle = \frac{K(r, sss)}{4} \sqrt{(v_r + 1)(v_s + 1)(v_s + 2)(v_s + 3)} \\
& \rightarrow \hat{R}(r, sss) = \frac{K(r, sss)}{4} [a_r^\dagger (a_s)^\dagger a_t + a_r (a_s^\dagger)^\dagger a_t^\dagger]
\end{aligned} \tag{2.79}$$

## § 2.7. Резонансы Ферми и систематические критерии их выявления

Введение систематических и физически обоснованных критериев выявления резонансов Ферми и более высоких порядков играет ключевую роль в СВРТ. Для принятия решения относительно резонансных взаимодействий колебательных состояний могут быть использованы физические величины различных типов.

В рамках стандартной теории возмущений Рэлея-Шредингера (ТВРШ), возмущенная волновая функция в первом порядке может быть выражена в виде линейной комбинации волновых функций нулевого порядка,  $\Psi_k^{(1)} = \sum_{l \neq k} C_{k,l}^{(1)} \Psi_l^{(0)}$ , где коэффициенты линейной комбинации являются недиагональными перекрестными матричными элементами, деленными на разницу между уровнями энергии, т.е.  $C_{k,l}^{(1)} = \frac{\langle \Psi_l^{(0)} | \hat{R} | \Psi_k^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_l^{(0)}}$ , где  $\hat{R}$  является оператором возмущения. Коэффициенты  $C_{k,l}^{(1)}$  определяют уровень смешивания колебательных состояний нулевого порядка и характеризуют применимость теории возмущений. Величина коэффициента  $C_{k,l}^{(1)}$  может быть использована в качестве одного из параметров, определяющих «силу» резонанса [283], однако один и тот же резонансный оператор дает вклады в семейство матричных элементов, возмущающих множество пар состояний с различной величиной разности в энергии между ними, поэтому коэффициент  $C_{k,l}^{(1)}$  может быть использован для оценки силы резонанса между конкретными уровнями энергии, а не резонансного оператора.

На базе теории возмущений Релея-Шредингера существует систематический подход, позволяющий математически точно формулировать критерии наступления резонансного случая [181]. Существует следующая теорема [283]: Функция комплексного переменного  $f(z)$ , разложенная в ряд Тейлора в точке  $z_0$ , будет сходящейся в точке  $z_1$  при условии, что функция является несингулярной при любых значениях  $z$ , находящихся внутри круга с центром в точке  $z_0$  и радиусом, равным  $|z_1 - z_0|$ . При наличии у исходной функции сингулярной точки  $z_s$ , такой что  $|z_s - z_0| < |z_1 - z_0|$ , указанный ряд Тейлора будет расходящимся в точке  $z_1$ . Радиус круга, определяемый условием  $|z_0 - z| < |z_0 - z_s|$ , называется радиусом сходимости ряда. Функция внутри этого круга сходимости называется аналитической. Если функция обладает таким свойством при любом значении комплексного аргумента, она называется полной (“entire”). Полином конечного порядка обладает таким свойством полноты.

В работе [182] (и других работах этой группы) указанный подход апробирован на примере конкретных молекул небольшого размера. Энергетические уровни рассчитываются на основе рекуррентных формул ТВРШ в высоких порядках (несколько десятков), полученные функциональные зависимости описываются аппроксимантами Падэ-Эрмита и анализируется наличие и положение сингулярных точек. Таким образом можно дать однозначный ответ на вопрос, подвергается ли возмущенный уровень резонансному эффекту или данный уровень энергии сходится к точному значению в более или менее высоком порядке ТВРШ. Данный подход очень интересен с теоретической точки зрения, но его крайне трудно применять в общем случае. Таким образом, на практике необходимы более простые подходы.

Один из популярных критериев выявления резонансов Ферми был сформулирован Мартином с сотр. [284]. Этот критерий базируется на модельной матричной ( $2 \times 2$ ) оценке эффекта включения или исключения резонансного взаимодействия в эффективном гамильтониане для фундаментального перехода, участвующего в резонансе Ферми. Для резонанса Ферми первого (I) типа ( $2\omega_i \approx \omega_k$ , 2-1) и для резонанса второго (II) типа ( $\omega_i + \omega_j \approx \omega_k$ , 11-1), соответственно, эти эффекты (обозначим их  $X^{(I)}, X^{(II)}$ ) даются выражениями [284]:

$$X^{(I)} = \frac{D_{iik}}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{\phi_{iik}^2}{4D_{iik}^2}} - 1 - \frac{\phi_{iik}^2}{8\Delta_{iik}^2} \right), \quad (2.80)$$

$$X^{(II)} = \frac{D_{ijk}}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{\phi_{ijk}^2}{2D_{ijk}^2}} - 1 - \frac{\phi_{ijk}^2}{4\Delta_{ijk}^2} \right). \quad (2.81)$$

Здесь величины  $\Delta(\omega)$  и  $D(v^*)$ , образованные из гармонических ( $\omega_i$ ) и ангармонических ( $(v_i^*, (2v_i)^*, (v_i + v_j)^*)$ ) частот, имеют следующие значения (звездочки (\*) означают использование невозмущенных ангармонических постоянных при расчете фундаментальных колебаний, выражения в скобках обозначают обертона и комбинационные переходы, соответственно):

$$\Delta_{iik} = 2\omega_i - \omega_k, \quad \Delta_{ijk} = \omega_i + \omega_j - \omega_k, \quad (2.82)$$

$$D_{iik} = |(2v_i)^* - v_k^*|, \quad D_{ijk} = |(v_i + v_j)^* - v_k^*|. \quad (2.83)$$

Согласно работе [284], если критерии  $X^{(I)}, X^{(II)}$  превышают пороговое значение  $X^\dagger$ , а величина резонансного знаменателя меньше некоторого порогового значения  $\Delta^\dagger$ , данное взаимодействие следует рассматривать вариационно с помощью диагонализации. Критерии  $X^{(I)}, X^{(II)} \geq X^\dagger$  имеют размерность  $\text{см}^{-1}$ , их обычно выбирают эмпирически. Например, в работах [114, 180] предложены величины  $\Delta^\dagger = 200 \text{ см}^{-1}$  и  $X^\dagger = 1 \text{ см}^{-1}$ .

Давайте рассмотрим критерии Мартина с сотр. [284] более подробно с целью выявления их сильных и слабых сторон. Эффект «депертурбирования» ангармонических постоянных путем удаления слагаемых, содержащих знаменатели  $2\omega_i - \omega_k$  (тип I) или  $\omega_i + \omega_j - \omega_k$  (тип II) влияет на фундаментальные частоты  $\nu_k$  следующим образом [284]:

$$\nu_k^{(I)} = \nu_k^* - \frac{\phi_{iik}^2}{16\Delta_{iik}}, \quad \nu_k^{(II)} = \nu_k^* - \frac{\phi_{ijk}^2}{8\Delta_{ijk}}. \quad (2.84)$$

С другой стороны, вариационные значения  $\nu_k$  после диагонализации матриц  $2 \times 2$ ,

$$\begin{pmatrix} (2v_i)^* & \phi_{iik}/4 \\ \phi_{iik}/4 & \nu_k^* \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} (v_i + v_j)^* & \phi_{ijk}/\sqrt{8} \\ \phi_{ijk}/\sqrt{8} & \nu_k^* \end{pmatrix} \quad (2.85)$$

составляют (принимая, что  $(2v_i)^* > \nu_k^*$  и  $(v_i + v_j)^* > \nu_k^*$ ):

$$\nu_{\pm}^{(I)} = \left( \nu_k^* + \frac{D_{iik}}{2} \right) \pm \frac{D_{iik}}{2} \sqrt{1 + \frac{\phi_{iik}^2}{4D_{iik}^2}}, \quad (2.86)$$

$$\nu_{\pm}^{(II)} = \left( \nu_k^* + \frac{D_{ijk}}{2} \right) \pm \frac{D_{ijk}}{2} \sqrt{1 + \frac{\phi_{ijk}^2}{2D_{ijk}^2}}. \quad (2.87)$$

Выбирая правильные знаки в уравнениях (2.86), (2.87) в предположении, что  $2\omega_i > \omega_k$  и  $\omega_i + \omega_j > \omega_k$ , мы получаем из уравнений (2.84), (2.86) и (2.87):

$$v_k^{(I)} - v_-^{(I)} = -\frac{\phi_{ik}^2}{16\Delta_{ik}} - \frac{D_{ik}}{2} + \frac{D_{ik}}{2} \sqrt{1 + \frac{\phi_{ik}^2}{4D_{ik}^2}} = -\frac{\phi_{ik}^2}{16\Delta_{ik}} + \frac{D_{ik}}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{\phi_{ik}^2}{4D_{ik}^2}} - 1 \right), \quad (2.88)$$

$$v_k^{(II)} - v_-^{(II)} = -\frac{\phi_{ijk}^2}{8\Delta_{ijk}} - \frac{D_{ijk}}{2} + \frac{D_{ijk}}{2} \sqrt{1 + \frac{\phi_{ijk}^2}{2D_{ijk}^2}} = -\frac{\phi_{ijk}^2}{8\Delta_{ijk}} + \frac{D_{ijk}}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{\phi_{ijk}^2}{2D_{ijk}^2}} - 1 \right). \quad (2.89)$$

Эти выражения совпадают с уравнениями (A24), (A25) в работе [284] если принять, что  $\Delta(\omega) \approx D(v^*)$ . Поскольку величины  $D(v^*)$  неизвестны на этапе отбора резонансов Ферми, другой альтернативы нет.

Мартин с сотр. [284] далее упростил величины  $X^{(I)}$  и  $X^{(II)}$  (уравнения (2.80) и (2.81)) путем разложения в ряд Тейлора и ограничиваясь первым членом разложения:

$$f(x) = a \left( \sqrt{1+x} - 1 - \frac{1}{2}x \right) \approx -\frac{1}{8}ax^2 + \frac{1}{16}ax^3 + \dots \quad (2.90)$$

Полагая, что  $X^{(I)}$  и  $X^{(II)}$  являются функциями переменных  $\frac{\phi_{ik}^2}{4D_{ik}^2}$  и  $\frac{\phi_{ijk}^2}{2D_{ijk}^2}$ , а также допуская, что  $\Delta(\omega) \approx D(v^*)$ , мы получаем упрощенные формы уравнений (2.80) и (2.81), используя (2.90):

$$X^{(I)} = \frac{D_{ik}}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{\phi_{ik}^2}{4D_{ik}^2}} - 1 - \frac{\phi_{ik}^2}{8\Delta_{ik}^2} \right) \approx -\frac{\phi_{ik}^4}{256\Delta_{ik}^3}, \quad (2.91)$$

$$X^{(II)} = \frac{D_{ijk}}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{\phi_{ijk}^2}{2D_{ijk}^2}} - 1 - \frac{\phi_{ijk}^2}{4\Delta_{ijk}^2} \right) \approx -\frac{\phi_{ijk}^4}{64\Delta_{ijk}^3}. \quad (2.92)$$

Правые части формул (2.91) и (2.92) совпадают с формулами, предложенными в [284]. Необходимо выяснить, какую ошибку вносит обрыв ряда на первом члене.

Более общий подход может быть сформулирован на основе канонической теории возмущений (CVPT) в операторной форме. Известно, что CVPT хорошо работает при условии, что безразмерный скалярный коэффициент  $\Xi_l$  в  $S_K$ -генераторе не превышает некоторое пороговое значение  $\Xi^\dagger$ . Эти коэффициенты  $\Xi_l$  имеют простую структуру (см. уравнение (2.53)) и равны численному коэффициенту  $\chi_l$  при элементарном операторе, входящего в трансформируемый оператор гамильтона (коэффициент  $\chi_l$  пропорционален кубической силовой постоянной в первом порядке ( $S_1$ ) или имеет более сложную



структуру в более высоких порядках), деленному на линейные комбинации частот нулевого порядка, например  $\Delta_{ik} = 2\omega_i - \omega_k$  или  $\Delta_{ijk} = \omega_i + \omega_j - \omega_k$  для резонансов Ферми.

Нетрудно получить явные выражения для коэффициентов  $\Xi_l^{(I)}, \Xi_l^{(II)}$  непосредственно из соответствующих кубических членов гамильтониана. Силовые постоянные  $\phi_{ik}$  имеют факториальный множитель  $1/3!$  и комбинаторный фактор 3, что суммарно дает коэффициент  $1/2$ . Преобразование каждой степени нормальной координаты в представление ОПП дополнительно привносит множитель  $2^{-1/2}$ . В итоге, коэффициент при ОПП, отвечающем резонансу Ферми типа 2-1, равен  $2^{1/2}8^{-1}\phi_{ik}$ . Для резонанса Ферми типа 1-11 аналогично (комбинаторный фактор равен 6) получается операторный коэффициент  $2^{1/2}4^{-1}\phi_{ijk}$ . После деления этих операторных коэффициентов на соответствующие знаменатели  $\Delta_{ik}$  и  $\Delta_{ijk}$ , мы окончательно получаем следующие условия резонансов:

$$\Xi_l^{(I)} = \frac{\sqrt{2}}{8} \left| \frac{\phi_{ik}}{2\omega_i - \omega_k} \right| > \Xi^*, \quad \Xi_l^{(II)} = \frac{\sqrt{2}}{4} \left| \frac{\phi_{ijk}}{\omega_i + \omega_j - \omega_k} \right| > \Xi^*. \quad (2.93)$$

В более высоких порядках, коэффициенты  $\Xi_l$  имеют схожие формы как частные от более сложных коэффициентов, деленных на линейные комбинации гармонических частот, что легко видеть из уравнения (2.53). Безразмерную величину  $\Xi_l$  целесообразно назвать *резонансным индексом*. Величины, аналогичные  $\Xi_l^{(I)}, \Xi_l^{(II)}$  в уравнении (2.93), использовались в работах Исааксона с сотр [285,286]. А именно, были предложены критерии  $|\phi_{ik} / (2\omega_i - \omega_k)| > 0.20$  и  $|\phi_{ijk} / (\omega_i + \omega_j - \omega_k)| > 0.20$  для обоих типов резонансов Ферми. На наш взгляд, эти критерии излишне жесткие, т.е. отвечают сильным резонансам. При этом не было учтено различие в виде коэффициента  $\frac{1}{2}$  между резонансами Ферми разных типов.

Существует множество эмпирических способов определить, подвержены ли определенные уровни энергии резонансному эффекту. Например, подгонка ангармонических постоянных с целью описания уровней энергии в случае участия резонансных взаимодействий приведет к аномально большому рассогласованию между предсказанными и наблюдаемыми уровнями. Дарлинг и Деннисон открыли резонанс второго порядка типа 2-2 в молекуле воды именно таким образом [228]. В дополнение, связанные резонансом уровни энергии (полиады) характеризуются существенным

перераспределением интенсивностей уровней. В литературе имеются обширные данные по наблюдаемым экспериментально резонансным эффектам в малых молекулах. Наш опыт изучения резонансных эффектов в малоатомных молекулах говорит о том, что типичные величины  $\Xi_r$  отвечают пороговому значению резонансного индекса  $\Xi^\dagger$ , лежащему в интервале 0.05-0.50 (безразмерно). Удобство резонансного индекса состоит в том, что он физически обоснован, поскольку подлежащие проверке величины являются безразмерными численными коэффициентами  $S$ -генераторов в любом порядке теории возмущений; они аналогичны как для резонансов Ферми, так и Дарлинг-Деннисона.

Мы предлагаем новый метод определения порогового значения  $\Xi^\dagger$  резонансного индекса. Он основан на рассмотрении образования слабо взаимодействующих между собой кластеров колебательных уровней, внутри которых наблюдаются множественные резонансы. Такие кластеры называются полиадами; эта концепция играет фундаментальную роль в теории молекулярных колебаний и динамики [205,207, 208,287,288]. Матрица Гамильтона, реорганизованная таким образом, чтобы состояния с одинаковыми значениями квантовых чисел полиад были собраны в блоки, приобретает блок-диагональную структуру. Другими словами, матричные элементы вне полиадных блоков равны нулю. В нашей работе [209] показано, что анализ полиадной структуры и определение полиадных коэффициентов нормальных мод (они являются неотрицательными целыми весовыми коэффициентами, которые определяют вклад квантовых чисел нормальных мод в суммарное квантовое число всей полиады) дает физически обоснованные указания на величину  $\Xi^\dagger$ , являющуюся по сути дискриминантом резонансов (резонансным индексом). Подробное рассмотрение вопроса будет дано ниже в Главе 3, посвященной полиадам.

### § 2.8. Резонансы второго порядка Дарлинг-Деннисона

Обычно эффект влияния резонансов Ферми на ангармонические постоянные учитывается путем удаления из соответствующих аналитических выражений слагаемых, содержащих так называемые «резонансные знаменатели» [289,284]. Аналогичный подход к обработке влияния резонансов первого порядка на константы резонансного взаимодействия второго порядка также обсуждался в литературе [273,277,290]. Нами

было найдено, что такой метод обработки резонансов в рамках VPT2 не вполне корректен в случае резонансов второго порядка Дарлингга-Деннисона (ДДР) [223]. Как было выяснено нами в ходе численных расчетов, величины констант Дарлингга-Деннисона, полученные с помощью описанной полуэмпирической процедуры удаления слагаемых с признаками резонансов Ферми, не всегда совпадают с точными значениями. Термин «точное значение» в этом контексте означает, что константы Дарлингга-Деннисона могут быть получены альтернативным способом в рамках систематической процедуры CVPT2 численно-аналитического приведения гамильтониана к квази-диагональному виду и последующего интегрирования недиагональных операторов, отвечающих требуемым типам резонансов второго порядка [149,211]. Поэтому целесообразно пересмотреть общий формализм VPT2, относящийся к указанной проблеме, для выявления сути дела.

Общие выражения для первого канонического преобразования (2.25-27) в случае присутствия резонансных слагаемых следует модифицировать. Уравнение (2.26) примет вид:

$$H_1^{(1)} = H_1 + i[S_1^*, H_0] = (H_1^* + H_1^\dagger) + i[S_1^*, H_0]. \quad (2.94)$$

Здесь вводятся новые обозначения, основанные на разделении возмущения гамильтониана первого порядка  $H_1$  на чисто нерезонансную (\*) и чисто резонансную (†) части,  $H_1 = H_1^* + H_1^\dagger$ . Следовательно, генератор канонического преобразования теперь будет влиять только на нерезонансные слагаемые; обозначим его  $S_1^*$ . В таком случае, как и следует ожидать, лишь нерезонансные слагаемые гамильтониана будут аннулированы, а уравнение (2.28) приобретет следующий вид:

$$H_1^{(1)} = H_1^\dagger \rightarrow H_1^\dagger = (H_1^* + H_1^\dagger) + i[S_1^*, H_0] \rightarrow [S_1^*, H_0] = iH_1^*. \quad (2.95)$$

Модифицированный генератор  $S_1^*$  должен быть далее использован для модификации возмущений гамильтониана более высоких порядков. В частности, член второго порядка примет следующий вид, аналогичный уравнению (2.27):

$$\begin{aligned} \tilde{H}_2^{(1)} &= H_2 + i[S_1^*, H_1] - \frac{1}{2}[S_1^*, [S_1^*, H_0]] = \\ &= H_2 + i[S_1^*, (H_1^* + H_1^\dagger)] - \frac{1}{2}i[S_1^*, H_1^*] = H_2 + \frac{1}{2}i[S_1^*, H_1^*] + i[S_1^*, H_1^\dagger]. \end{aligned} \quad (2.96)$$

После суммирования слагаемых вплоть до второго порядка, получим следующее корректное выражение для однократно канонически преобразованного гамильтониана:

$$H^{(1)} = H_0 + H_1^\dagger + H_2 + \frac{1}{2}i[S_1^*, H_1^*] + i[S_1^*, H_1^\dagger] = H_0 + H_1^\dagger + H_2 + \frac{1}{2}i[S_1^*, (H_1^* + 2H_1^\dagger)]. \quad (2.97)$$

Это выражение является основным для получения как диагональных, так и недиагональных матричных элементов; оно надлежащим образом учитывает резонансы первого порядка. Сравнивая выражение (2.97) с аналогичным в нерезонансном случае (уравнение (2.30)), мы видим, что они не совпадают. Во-первых, присутствует неизменный резонансный член первого порядка  $H_1^\dagger$ , который не вносит прямого вклада в диагональные матричные элементы, но порождает небольшое число недиагональных матричных элементов, относящихся к резонансам Ферми. Эти недиагональные члены должны быть аннулированы численной диагонализацией матрицы гамильтониана. Во-вторых, коммутатор  $\frac{1}{2}i[S_1, H_1]$  при наличии резонансов преобразуется к виду  $\frac{1}{2}i[S_1^*, (H_1^* + 2H_1^\dagger)]$ . Это различие требует дальнейшего тщательного рассмотрения.

Очень важно помнить, что на стадии вывода замкнутых выражений в рамках VPT2 нет подразделения на нерезонансные и резонансные члены, поскольку различие проявляется при условии знания численных значений констант, входящих в оператор Гамильтона. Отсутствие указанного подразделения по сути и является причиной появления исследуемой проблемы. Для того, чтобы разделить «чистые» и «резонансные» части  $H^{(1)}$  и найти решение проблемы, давайте вернемся к оригинальным свободным от резонансов уравнениям (2.16-18) и разделим генератор  $S_1$  на две части,  $S_1^* + S_1^\dagger$ , при этом первая часть относится к нерезонансным членам, а вторая часть является избыточной и должна быть некоторым образом удалена из окончательных выражений. Рассматривая ключевой коммутатор  $\frac{1}{2}i[S_1, H_1]$  в уравнении (2.29), получим следующее выражение:

$$\frac{1}{2}i[S_1, H_1] = \frac{1}{2}i[(S_1^* + S_1^\dagger), (H_1^* + H_1^\dagger)] = \frac{1}{2}i[S_1^*, (H_1^* + 2H_1^\dagger)] - \frac{1}{2}i[S_1^*, H_1^\dagger] + \frac{1}{2}i[S_1^\dagger, H_1]. \quad (2.98)$$

Подстановка этого коммутатора в уравнение (2.30) и сравнение результата с правильной формой (уравнение (2.97)) показывает, что два последних слагаемых в уравнении (2.98) являются избыточными и должны удаляться в рамках некоторой систематической процедуры. «Обычное» выражение (2.30) не предполагает присутствия резонансных слагаемых, а член  $H_1$  также не разделяется на резонансные и

нерезонансные части. Теперь необходимо понять, какова роль и как необходимо поступать с двумя последними коммутаторами в уравнении (2.98).

К счастью, последний коммутатор в уравнении (2.98),  $\frac{1}{2}i[S_1^\dagger, H_1]$ , который вносит вклад как в диагональные, так и в недиагональные матричные элементы, имеет отчетливый признак, которым является присутствие «резонансных знаменателей». Слагаемые с такими признаками могут быть вручную удалены, указанная процедура их удаления является обоснованием стандартного метода работы с резонансами как для ангармонических констант, так и для констант Дарлинг-Деннисона [273,100,104,106,289,284,277,290,179]. Можно показать, что слагаемые, относящиеся к коммутатору  $\frac{1}{2}i[S_1^\dagger, H_1]$ , характеризуются присутствием резонансных знаменателей вида  $(\pm 2\omega_i \pm \omega_j)^{-1}$  и  $(\pm \omega_i \pm \omega_j \pm \omega_k)^{-1}$ , где данные комбинации гармонических частот отвечают резонансам Ферми [100,104,106].

Остающийся коммутатор  $-\frac{1}{2}i[S_1^*, H_1^\dagger]$  в уравнении (2.98) также избыточен, его особенности следует рассмотреть особо. Вообще говоря, этот коммутатор ненулевой. Он состоит из недиагональных операторов суммарной степени два или четыре, которые не дают вклада в диагональные ангармонические постоянные. Необходимо выяснить, влияет ли этот коммутатор на константы Дарлинг-Деннисона, то есть могут ли какие-либо входящие в него операторы давать вклад в соответствующие матричные элементы. Теоретические условия, которые бы давали запрет на такого рода влияние этого коммутатора, отсутствуют. Необходимо рассчитать явный вид этого коммутатора для конкретных молекул и на практических примерах изучить его влияние на константы Дарлинг-Деннисона. Такого рода исследование описано ниже в § 6.3.

Таким образом, верные выражения для ангармонических постоянных и констант Дарлинг-Деннисона могут быть получены из следующих диагональных и недиагональных матричных элементов, соответственно:

$$\langle \Psi_A(\vec{v}) | H^{(1)} | \Psi_A(\vec{v}) \rangle = \langle \Psi_A(\vec{v}) | H_0 + H_2 + \frac{1}{2}i[S_1^*, H_1^*] | \Psi_A(\vec{v}) \rangle, \quad (2.99)$$

$$\langle \Psi_A(\vec{v}) | H^{(1)} | \Psi_B(\vec{v}) \rangle = \langle \Psi_A(\vec{v}) | H_2 + \frac{1}{2}i[S_1^*, H_1^*] + i[S_1^*, H_1^\dagger] | \Psi_B(\vec{v}) \rangle. \quad (2.100)$$

Следует напомнить, что для получения верных значений ангармонических постоянных и постоянных Дарлинг-Деннисона не обязательно рассматривать второе каноническое

преобразование в явном виде. Поэтому верные уровни энергии получаются при интегрировании как правильного вида  $H^{(2)}$ , так и  $H^{(1)}$  в уравнениях (2.99-100).

## § 2.9. Особенности резонанса Дарлингга-Деннисона типа 1-1

Случай резонанса второго порядка типа 1-1 является особым, его природа довольно необычна по сравнению со всеми остальными резонансами второго порядка. В отличие от резонансов Ферми (первого порядка) и остальных шести типов резонансов второго порядка, резонанс 1-1 связывает ненулевым недиагональным матричным элементом две базисные функции, относящиеся к фундаментальным переходам (при условии их одинакового типа симметрии). Этот тип резонанса также проявляет себя в случае констант колебательно-вращательного взаимодействия  $\alpha_r^B$  и в этом контексте его часто называют кориолисовым резонансом [100]. Классическим примером резонанса типа 1-1 является молекула формальдегида, где фундаментальные переходы  $\nu_2$  и  $\nu_3$  связанными перекрестным матричным элементом  $\langle \nu_{j \neq 2} = 0, \nu_2 = 1 | \hat{R}_{2,3} | \nu_{k \neq 3} = 0, \nu_3 = 1 \rangle = 7 \text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что потенциально резонансные операторы вида  $\hat{R}(r, s)$  возникают не только за счет кинетического слагаемого  $T_2 = \sum_{\alpha=x,y,z} B_e^\alpha \pi_\alpha^2$  в уравнении (2.2), но и за счет потенциального термина  $V_2 = \frac{1}{24} \sum_{rstu} \phi_{rstu} q_r q_s q_t q_u$ , поэтому термин «кориолисов резонанс» следует считать условным.

Если такого типа резонанс проявляет себя в определенной молекуле, семейство соответствующих резонансных операторов можно представить в виде суммы, состоящей из  $M+1$  элементарных операторов (здесь и далее под «одним» оператором подразумевается пара эрмитово-сопряженных операторов) [124]:

$$\hat{R}_{rs} = f_0 a_r^\dagger a_s + \sum_{j=1}^M f_j a_r^\dagger \hat{N}_j a_s . \quad (2.101)$$

Эта ситуация является необычной, поскольку все остальные резонансы первого и второго порядка могут быть представлены одним единственным резонансным оператором. Причиной такого поведения резонанса типа 1-1 состоит в том, что его можно трактовать как «резонанс нулевого порядка, который проявляет себя лишь во втором порядке». Действительно, в рамках обычной теории возмущений нулевой

порядок выбирается таким образом, чтобы все степени свободы полностью разделялись. Поэтому отсутствие взаимодействий, отвечающих резонансу типа 1-1 в порядках ниже второго, является следствием выбранной модели.

Как было показано в работе [124] и обсуждалось в нашей работе [211], если определенный резонанс впервые проявляет себя в  $L$ -ом порядке, тогда в  $(L+K)$ -ом порядке его операторы дополняются слагаемыми, помноженными на операторы номера уровня в  $(K-L)/2$ -ой степени. Сравнивая уравнение (2.101) с общим выражением для резонансного оператора  $K$ -го порядка [124,211],

$$\hat{R}^{(K)} = \prod_{l=1}^M (a_l^+)^{m_l} \left[ f_0^{(K)} + \sum_{j=1}^M f_j^{(K)} \hat{N}_j + \dots + \sum_{j=1}^M \sum_{k=j}^M \dots f_{jk\dots}^{(K)} \hat{N}_j \hat{N}_k \dots \right] \prod_{l=1}^M (a_l)^{n_l}, \quad (2.102)$$

уравнение (2.101), отвечающее случаю резонанса типа 1-1, можно записать так:

$$\hat{R}_{rs}^{(2)} = a_r^\dagger \left[ f_0^{(2)} + \sum_{j=1}^M f_j^{(2)} \hat{N}_j \right] a_s. \quad (2.103)$$

Можно показать [124,211], что общий вид матричного элемента, отвечающего резонансному оператору (2.102) определяется выражением:

$$\begin{aligned} X_{A,B}^{(K)} &= \left\langle \prod_{l=1}^M \Psi_0(v_l^A) \left| \hat{R}^{(K)} \right| \prod_{l=1}^M \Psi_0(v_l^B) \right\rangle = \\ &= \left( \prod_{l=1}^M C_l^{(m_l)} C_l^{(n_l)} \right) \left[ f_0^{(K)} + \sum_{j=1}^M f_j^{(K)} v_j + \dots + \sum_{j=1}^M \sum_{k=j}^M \dots f_{jk\dots}^{(K)} v_j v_k \dots \right], \end{aligned} \quad (2.104)$$

где коэффициенты перед квадратными скобками имеют следующий вид:

$$C_l^{(m_l)} = \prod_{k=1}^{m_l} \sqrt{v_l^A - k + 1}, \quad C_l^{(n_l)} = \prod_{k=1}^{n_l} \sqrt{v_l^B - k + 1}. \quad (2.105)$$

В случае резонанса второго порядка типа 1-1, выражение (2.104) для матричного элемента может быть переписано в следующей форме, которая аналогична обычному разложению данхэмовского типа для колебательной энергии по степеням  $(v_j + \frac{1}{2})$ :

$$\begin{aligned} X_{A,B}^{(2)} &= \left\langle \prod_{l=1}^M \Psi_0(v_l^A) \left| \hat{R} \right| \prod_{l=1}^M \Psi_0(v_l^B) \right\rangle = \left( \prod_{l=1}^M C_l^{(m_l)} C_l^{(n_l)} \right) \left[ f_0^{(2)} + \sum_{j=1}^M f_j^{(2)} v_j \right] = \\ &= \left( \prod_{l=1}^M C_l^{(m_l)} C_l^{(n_l)} \right) \left[ \left( f_0^{(2)} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M f_j^{(2)} \right) + \sum_{j=1}^M f_j^{(2)} \left( v_j + \frac{1}{2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.106)$$

Полезно сравнить выражение (2.106) с литературной формой для матричного элемента резонанса типа 1-1. Ханнинен и Халонен дают следующую формулу [274]:

$$\begin{aligned}
\langle v_r + 1, v_s | \hat{H} | v_r, v_s + 1 \rangle &= \frac{[(v_r + 1)(v_s + 1)]^{1/2}}{4} \times \\
\left[ 3K_{rr,rs}(v_r + 1) + 3K_{rs,ss}(v_s + 1) + \sum_{j \neq r,s} 2K_{rj,sj} \left( v_j + \frac{1}{2} \right) \right] &= \frac{[(v_r + 1)(v_s + 1)]^{1/2}}{4} \times \\
\left[ \left( 3(K_{rr,rs} + K_{rs,ss}) + \sum_{j \neq r,s} K_{rj,sj} \right) + 3K_{rr,rs}v_r + 3K_{rs,ss}v_s + 2 \sum_{j \neq r,s} K_{rj,sj}v_j \right] &
\end{aligned} \quad (2.107)$$

Выражения для констант  $K_{rr,rs}$  и  $K_{rj,sj}$  можно найти в том же исследовании (формулы (12) и (13) в работе [274]). Росник и Полик [179] дают отдельные выражения для  $K_{rr,rs}$  и  $K_{rs,ss}$ , хотя они могут быть преобразованы друг в друга путем перестановок индексов.

Сравнивая более общее выражение (2.107) с литературной формой (2.106), легко видеть, что между ними нетрудно установить соответствие, так чтобы выражение в квадратных скобках в формуле (2.107) приняло вид константы плюс суммы по всем колебательным степеням свободы, помноженным на  $(v_j + \frac{1}{2})$ . Для этого целесообразно масштабировать обычные константы  $K_{rr,rs}$ ,  $K_{rs,ss}$  и  $K_{rj,sj}$  чтобы устранить множители 2 и 3, то есть ввести обозначения  $K'_{rr,rs} = 3K_{rr,rs}$ ,  $K'_{rs,ss} = 3K_{rs,ss}$ ,  $K'_{rj,sj} = 2K_{rj,sj}$ :

$$\begin{aligned}
\langle v_r + 1, v_s | \hat{H} | v_r, v_s + 1 \rangle &= \\
= \frac{[(v_r + 1)(v_s + 1)]^{1/2}}{4} \left[ \left( K'_{rr,rs} + K'_{rs,ss} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq r,s} K'_{rj,sj} \right) + \sum_{j=r,s} K'_{rj,sj} v_j \right] &= \\
= \frac{[(v_r + 1)(v_s + 1)]^{1/2}}{4} \left[ \frac{1}{2} (K'_{rr,rs} + K'_{rs,ss}) + \sum_{j=1}^M K'_{rj,sj} \left( v_j + \frac{1}{2} \right) \right] &
\end{aligned} \quad (2.108)$$

Сравнивая формулы (2.108) и (2.105-106), получим требуемую взаимосвязь между множителями резонансных операторов  $f_j^{(2)}$  и констант и константами  $K'_{rr,rs}$ ,  $K'_{rs,ss}$ ,  $K'_{rj,sj}$ :

$$f_0^{(2)} = \frac{1}{8} \left( K'_{rr,rs} + K'_{rs,ss} + \sum_{j=1}^M K'_{rj,sj} \right), \quad f_j^{(2)} = \frac{1}{4} K'_{rj,sj}. \quad (2.109)$$

Как видно из выражения (2.108), затруднительно выделить изолированную константу, аналогичную другим типам, которую можно было бы назвать «постоянная резонанса Дарлинга-Деннисона типа 1-1,  $K_{DD}^{(1-1)}$ », поскольку квантовые числа входят в выражения в квадратных скобках. Однако константа  $f_0^{(2)}$  обладает указанным свойством независимости от квантовых чисел и может быть рассмотрена в качестве  $K_{DD}^{(1-1)}$ . При



этом константа  $f_0^{(2)}$  совпадает с величиной матричного элемента для базисных функций, отвечающих фундаментальным переходам.

Приведем для удобства аналитические выражения для модифицированных постоянных  $K'$ :

$$K'_{aa,ab} = \frac{1}{2}\phi_{aaab} - \frac{1}{8}\sum_k \phi_{aak}\phi_{abk} \left( \frac{1}{\omega_a + \omega_a + \omega_k} + \frac{1}{-\omega_a - \omega_a + \omega_k} + \frac{4}{\omega_k} \right) - \frac{1}{8}\sum_k \phi_{aak}\phi_{abk} \left( \frac{1}{\omega_a + \omega_a + \omega_k} + \frac{1}{-\omega_a - \omega_a + \omega_k} + \frac{2}{\omega_a - \omega_a + \omega_k} + \frac{2}{-\omega_a + \omega_a + \omega_k} \right) \quad (2.110)$$

$$K'_{ac,bc} = \phi_{abcc} + 4\sum_{\alpha} B_{\alpha} \zeta_{ac}^{\alpha} \zeta_{bc}^{\alpha} \frac{\omega_a \omega_b + \omega_c^2}{\omega_c \sqrt{\omega_a \omega_b}} - \frac{1}{4}\sum_k \phi_{kab}\phi_{kcc} \left( \frac{2}{\omega_k} + \frac{1}{\omega_a - \omega_b + \omega_k} + \frac{1}{\omega_b - \omega_a + \omega_k} \right) - \frac{1}{4}\sum_k \phi_{kac}\phi_{kbc} \left( \frac{1}{\omega_a + \omega_b + \omega_k} + \frac{1}{\omega_b - \omega_a + \omega_k} + \frac{1}{\omega_a - \omega_b + \omega_k} + \frac{1}{\omega_k - \omega_a - \omega_b} \right) \quad (2.111)$$

Исчерпывающий вывод выражений для всех типов постоянных Дарлингга-Деннисона резонансного взаимодействия второго порядка опубликован в недавней работе Росник и Полик [179]. Они использовали матричную форму канонической теории возмущений Ван Флека и координатно-импульсное представление  $(q,p)$ . Хотя техника и терминология в указанной работе несколько отличается от стандартного подхода Папоушека и Алиева [106], окончательные выражения для постоянных  $K_{DD}$  судя по всему не содержат ошибок или опечаток.

## § 2.10. Ангармоническая энергия нулевого колебательного уровня

Квантовая химия позволяет, в частности, найти минимум электронной энергии молекулы и аппроксимировать ее потенциал отдельными значениям на некоторой сетке или коэффициентами разложения в ряд по выбранным координатам. Система квантованных колебательных уровней энергии может быть найдена путем решения колебательного уравнения Шредингера. Энергия основного колебательного состояния (в англоязычной литературе принят термин “zero-point vibrational energy” (ZPVE,  $E_0$ )), отвечающая нулевым значениям квантовых чисел, является очень важным параметром для расчета термодинамических функций, таких как внутренняя энергия. Точный и достоверный расчет ангармонической квантово-механической колебательной суммы по

состояниям,  $Q_{\text{vib}}$ , которая является функцией  $E_0$ , необходим для теоретического предсказания термодинамических функций и констант равновесия. Например, в приложениях химической теории переходного состояния знание величин  $Q_{\text{vib}}$  требуются как для компонент химической реакции, для переходного состояния, а в отдельных случаях и для серии геометрических структур вдоль пути реакции [291].

Величина  $Q_{\text{vib}}$  при температуре  $T$  дается выражением ( $k$  – постоянная Больцмана):

$$Q_{\text{vib}} = \exp(-E_0 / kT) \left( \prod_{r=1}^M [1 - \exp(-\nu_r / kT)] \right)^{-1}, \quad (2.112)$$

где  $\nu_r$  суть фундаментальные колебательные частоты.

Очевидно, что  $Q_{\text{vib}}$  является функцией  $E_0$ , и ее расчет требует знания как ангармонических постоянных, так и данхэмовского члена  $G_0$ , при этом каждая из этих величин подвержена влиянию резонансов Ферми. После сложения этих двух вкладов (каждый из них по-отдельности имеют феноменологический характер ввиду природы данхэмовского разложения) должно получиться верное значение  $E_0$ , которое не должно зависеть от колебательных резонансов любого рода. Очевидно, что резонансные члены, присутствующие в  $G_0$  и ангармонических постоянных взаимно компенсируют (аннулируют) друг друга, что делает избыточным необходимость удаления таких членов [291]. Имеется ряд литературных источников, в которых даются выражения для расчета как  $G_0$ , так и  $E_0$  [112,179,292-296]. Прочитав работу Пфайффера с сотр. (2013) [204], в которой обсуждается вопрос о выборе подходящей квантово-механической модели для расчета ZPVE ряда молекул и сравниваются различные подходы к расчету ZPVE: «следует заметить, что трудно найти реализацию [расчета] члена  $G_0$ , которая была бы верна». Авторы критикуют программы Gaussian и CFOUR, которые дают неверные результаты. В недавней публикации Росник и Полик (2014) [179] также дается ошибочное выражение для  $G_0$  (см. уравнение (77) в [179]), последний член очевидно должен выглядеть так:  $-\frac{7}{576} \sum_k \phi_{kkk}^2 \omega_k^{-1}$ .

Мы получили альтернативное выражение (по сравнению с литературой) путем сравнительного анализа формул для  $E_0$  из работы [293] и публикаций [295,296]. Первая из этих публикаций дает более развернутый вид формулы, а поздние работы приводят более компактное выражение, которое очевидно содержит ошибку в кинетическом члене. Заимствуя правильный вид кинетического члена из работы [293], получим:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_i \omega_i + \frac{1}{32} \sum_{ij} \phi_{ijj} - \frac{1}{32} \sum_{ijk} \frac{\phi_{ik} \phi_{kjj}}{\omega_k} - \frac{1}{48} \sum_{ijk} \frac{\phi_{ijk}^2}{\omega_i + \omega_j + \omega_k} - \frac{1}{4} \sum_{\alpha=x,y,z} B_e^\alpha \left[ 1 - \sum_{i>j} (\zeta_{ij}^\alpha)^2 \frac{(\omega_i - \omega_j)^2}{\omega_i \omega_j} \right] \quad (2.113)$$

Другая попытка исправления ошибок в выражении для  $E_0$ , допущенных в работах [295,296], была сделана в публикациях [180,115], однако при этом был потерян множитель отношения колебательных частот в кинетическом члене. Прделанное нами сравнение численных результатов, полученных с использованием выражения (2.113), с результатами, полученным численно-аналитическим методом CVPT, показало, что результаты численно эквивалентны, что служит в пользу правильности выражения (2.113), которое рекомендуется нами к широкому использованию ввиду компактности и отсутствия резонансных членов [223]. Следует заметить, что в наиболее поздней публикации Блойно с сотр. (2016) [202] воспроизведен корректный вид формулы (2.113) без ссылки на источник или комментарий, хотя в предыдущей публикации авторов той же группы [180] эта формула приведена с ошибками.

## § 2.11. Спектроскопические постоянные и колебательные состояния

В этом разделе мы рассмотрим как из канонически преобразованного гамильтониана с помощью интегрирования в базисе волновых функций нулевого приближения получается конечный результат в виде набора спектроскопических постоянных и разложения данхэмовского типа для квантованных энергетических состояний. Мы также обсудим, какие изменения возникают при переходе от второго к четвертому и более высоким (четным) порядкам CVPT.

### 1. Второй порядок теории возмущений (CVPT2).

После двух последовательных канонических преобразований гамильтониан приобретает следующий вид,  $\hat{H}^{(2)} = \hat{H}_D + \hat{H}_R$ . Первая, «диагональная» часть,  $\hat{H}_D$ , содержит лишь операторы, которые порождают ненулевые матричные элементы на главной диагонали матрицы Гамильтона в базисе волновых функций нулевого порядка (гармонического осциллятора). Вторая, «резонансная» часть,  $\hat{H}_R$ , напротив порождает ненулевые матричные элементы за пределами главной диагонали. Общее выражение для  $\hat{H}^{(2)}$ , приведенное к нормальному виду для ОПП, будет иметь вид:

$$\hat{H}^{(2)} = \hat{H}_D + \hat{H}_R = \sum_k d_k \prod_{l=1}^M (a_l^\dagger)^{m_{kl}} (a_l)^{m_{kl}} + \sum_k f_k \prod_{l=1}^M \left\{ (a_l^\dagger)^{m_{kl}} (a_l)^{n_{kl}} + (a_l^\dagger)^{n_{kl}} (a_l)^{m_{kl}} \right\}, \quad (2.114)$$

где суммарная степень каждого из произведений операторов ограничена четырьмя (шестью в четвертом порядке и т.д.). Диагональная часть гамильтониана  $\hat{H}_D$  дает главный вклад в колебательную энергию, в то время как резонансная часть  $\hat{H}_R$  должна обрабатываться отдельно путем численной диагонализации ограниченного блока гамильтоновой матрицы в надлежащем образом подобранном базисе нулевого порядка.

Для дальнейшего изложения целесообразно напомнить об удобстве использования оператора номера уровня,  $N \equiv a^\dagger a$ . Собственное значение оператора  $N$  для волновой функции гармонического осциллятора  $\Psi_0(v)$  суть его колебательное квантовое число,  $N \Psi_0(v) = v \Psi_0(v)$ . Понятие «степени» оператора номера уровня удобно ввести так:

$$N^{[n]} \equiv (a^\dagger)^n (a)^n = N(N-1)(N-2)\dots(N-n+1). \quad (2.115)$$

При этом собственные значения оператора номера уровня будут равны,

$$N^{[n]} \Psi_0(v) = v(v-1)(v-2)\dots(v-n+1) \Psi_0(v). \quad (2.116)$$

Такого рода определение «степени» оператора номера уровня выбирается по причине того, что в операторе  $N^{[n]}$  проведено нормальное упорядочивание элементарных ОПП, в отличие от оператора  $N^n \equiv \underbrace{(a^\dagger a)(a^\dagger a)\dots(a^\dagger a)}_n \equiv (a^\dagger a)^n$ . С использованием новых обозначений приведенный к диагональному виду гамильтониан второго порядка  $\hat{H}_D^{(2)}$  может быть записан следующим образом:

$$\hat{H}_D^{(2)} = d_0 + \sum_{i=1}^M d_i N_i + \sum_{i=1}^M d_{ii} N_i^{[2]} + \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M d_{ij} N_i N_j. \quad (2.117)$$

Поскольку операторы  $N_i$  для различных мод коммутируют, двойное суммирование в уравнении (2.117) является ограниченным, то есть соблюдается правило двойной индексации,  $i < j$ . Очевидно, что  $\hat{H}_D^{(2)}$  в виде (2.117) коммутирует с  $H_0$ ; это свойство гарантирует, что волновые функции  $\Psi_0(v)$  также являются волновыми функциями  $\hat{H}_D^{(2)}$ .

Общий вид диагонального матричного элемента  $\hat{H}_D^{(2)}$  в базисе волновых функций нулевого порядка выводится тривиально из выражения (2.117) с учетом (2.116),

$$\left\langle \prod_{i=1}^M \Psi_0(v_i) \left| \hat{H}_D^{(2)} \right| \prod_{i=1}^M \Psi_0(v_i) \right\rangle = d_0 + \sum_{i=1}^M d_i v_i + \sum_{i=1}^M d_{ii} v_i (v_i - 1) + \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M d_{ij} v_i v_j. \quad (2.118)$$

Эта формула для колебательной энергии второго порядка  $E^{(2)}$  как функции квантовых чисел  $(v_1, v_2, \dots, v_M)$  может быть далее преобразована к форме данхэмовского разложения:

$$E^{(2)}(v_1, v_2, \dots, v_M) = E_0 + \sum_{i=1}^M \omega_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i=1}^M x_{ii} \left( v_i + \frac{1}{2} \right)^2 + \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M x_{ij} \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \left( v_j + \frac{1}{2} \right). \quad (2.119)$$

Свойство  $\frac{1}{2}(\hat{p}_i^2 + \hat{q}_i^2) = a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2}$  объясняет, почему в формуле (2.119) колебательная энергия имеет вид разложения по степеням  $(v_i + \frac{1}{2})$  вместо квантовых чисел  $v_i$ .

Нетрудно показать, что величины  $E_0, \omega_i, x_{ii}, x_{ij}$  можно выразить с использованием констант диагонального гамильтониана  $\hat{H}_D^{(2)}$  следующим образом:

$$E_0 = d_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \left( d_i - \frac{3}{2} d_{ii} \right) + \frac{1}{4} \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M d_{ij}, \quad (2.120)$$

$$\omega_i = d_i - 2d_{ii} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M d_{ij}, \quad (2.121)$$

$$x_{ii} = d_{ii}, \quad x_{ij} = d_{ij}. \quad (2.122)$$

Следует заметить, что величина  $E_0$  совпадает с данхэмовским параметром  $Y(0,0)$ , а величина  $d_0$  суть колебательная энергия нулевого состояния (ZPVE).

Фундаментальные частоты могут быть получены из уравнения (2.119):

$$v_i = E^{(2)}(0, 0, \dots, v_i = 1, \dots, 0) - E^{(2)}(0, 0, \dots, 0) = \omega_i + 2x_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^M x_{ij}. \quad (2.123)$$

Аналогично нетрудно получить выражения для первых обертонов и составных частот:

$$2v_i = E^{(2)}(0, 0, \dots, v_i = 2, \dots, 0) - E^{(2)}(0, 0, \dots, 0) = 2\omega_i + 6x_{ii} + \sum_{j \neq i}^M x_{ij}. \quad (2.124)$$

$$\begin{aligned} v_i + v_j &= E^{(2)}(0, 0, \dots, v_i = 1, v_j = 1, \dots, 0) - E^{(2)}(0, 0, \dots, 0) = \\ &= \omega_i + \omega_j + 2x_{ii} + 2x_{ij} + 2x_{jj} + \frac{1}{2} \sum_{l \neq i, j}^M (x_{il} + x_{jl}) \end{aligned} \quad (2.125)$$

Рассмотрение матричных элементов (2.118), отвечающих  $i$ -му фундаментальному колебательному состоянию, показывает, что они включают лишь величины  $d_0, d_i$ ,

$$\left\langle \prod_{l=1}^M \Psi_0(v_l = 0, v_l = 1) \right| \hat{H}_D^{(2)} \left| \prod_{l=1}^M \Psi_0(v_l = 0, v_l = 1) \right\rangle = d_0 + d_i, \quad (2.126)$$

Так что фундаментальные частоты  $v_i$  просто совпадают с  $d_i$ . Тот же самый результат может быть получен путем сравнения уравнений (2.121), (2.122) и (2.123).

Вышеописанный формализм относится лишь к диагональной части преобразованного гамильтониана  $\hat{H}_D^{(2)}$ , и все полученные формулы для колебательных уровней следует считать «невозмущенными», поскольку все резонансные возмущения были исключены из рассмотрения. Полное решение для полностью преобразованного гамильтониана  $\hat{H}^{(2)} = \hat{H}_D^{(2)} + \hat{H}_R^{(2)}$  должно быть получено путем вариационной процедуры диагонализации матрицы гамильтона. Главная диагональ этой матрицы образована значениями колебательных уровней энергии, полученных по формуле (2.117). Недиагональные матричные элементы могут быть рассчитаны достаточно тривиальным образом,

$$\begin{aligned} & \left\langle \prod_{l=1}^M \Psi_0^A(v_l) \left| \hat{H}_R^{(2)} \right| \prod_{l=1}^M \Psi_0^B(v_l) \right\rangle = \\ & = \sum_j f_j \prod_{l=1}^M \left\langle \Psi_0^A(v_l) \left| (a_l^\dagger)^{m_{jl}} (a_l)^{n_{jl}} + (a_l)^{m_{jl}} (a_l^\dagger)^{n_{jl}} \right| \Psi_0^B(v_l) \right\rangle \end{aligned} \quad (2.127)$$

В случае, если полученная матрица гамильтона имеет блочно-диагональную форму (обычно это имеет место в малых 3-6 атомных молекулах с выраженной полиадной структурой колебательных уровней) [297,205,208,209], численная диагонализация даст «строгое» решение. В общем, матрица гамильтона имеет квази-диагональную форму; решение задачи с достаточно хорошей степенью точности может быть получено при ограничении базисного набора суммарным возбуждением в 2, 3, или 4 квантов.

В процессе канонических преобразований можно намеренно отбирать резонансные операторы таким образом, чтобы результирующий гамильтониан приобрел блочно-диагональную форму. Полученные блоки могут быть охарактеризованы в терминах так называемых полиадных квантовых чисел, которые характеризуют как полиады колебательных состояний в целом, так и соответствующие базисные функции [297,205,208,209]. С физической точки зрения, блочно-диагональная структура гамильтониана означает появление дополнительной константы движения, помимо полной энергии [205]. Необходимо выделить только одну дополнительную константу движения помимо энергии, чтобы преобразовать гамильтониан к строго блочно-диагональной форме [158]. Присутствие нескольких квантовых чисел полиад, относящихся к одному и тому же состоянию, как это часто имеет место, нарушает блочно-диагональную структуру гамильтониана [208]. В молекулах большего размера (порядка 10 атомов) со значительным числом резонансов, имеет место множественная полиадная структура, при которой возникает взаимное перекрывание блоков. В этой

ситуации можно воспользоваться экспертным отбором резонансов таким образом, чтобы нежелательные взаимодействия обрабатывались пертурбативно и в итоге гамильтониан приобрел строгую блочную структуру. Это не всегда возможно и случай каждой молекулы должен быть рассмотрен индивидуально. Теория колебательных полиад рассмотрена ниже в Главе 3.

## 2. Четвертый и более высокие порядки теории возмущений (CVPT4).

В четвертом порядке теории возмущений (CVPT4), исходный гамильтониан  $H$  подвергается четырем контактными преобразованиями, при этом он приобретает форму, аналогичную CVPT2, но суммарная степень каждого операторного произведения ограничена шестью по сравнению с четырьмя в случае CVPT2:

$$\hat{H}^{(4)} = \hat{H}_D^{(4)} + \hat{H}_R^{(4)} = \sum_k d_k \prod_{l=1}^M (a_l^\dagger)^{m_{kl}} (a_l)^{m_{kj}} + \sum_j f_j \prod_{l=1}^M \left\{ (a_l^\dagger)^{m_{jl}} (a_l)^{n_{jl}} + (a_l^\dagger)^{n_{jl}} (a_l)^{m_{jl}} \right\}. \quad (2.128)$$

Диагональная часть оператора  $\hat{H}_D^{(4)}$  принимает вид (здесь  $N_i$  – оператор номера уровня):

$$\begin{aligned} \hat{H}_D^{(4)} = & d_0 + \sum_{i=1}^M d_i N_i + \sum_{i=1}^M d_{ii} N_i^{[2]} + \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M d_{ij} N_i N_j + \\ & + \sum_{i=1}^M d_{iii} N_i^{[3]} + \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M d_{ijj} N_i^{[2]} N_j + \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M d_{ijj} N_i N_j^{[2]} + \sum_{i=1}^{M-2} \sum_{j=i+1}^{M-1} \sum_{k=j+1}^M d_{ijk} N_i N_j N_k \end{aligned} \quad (2.129)$$

Представление (2.129) может быть аналитически преобразовано в данхэмовскую форму после некоторых усилий. Используя программу для аналитических преобразований Maple [298], мы получили необходимые формулы, но они более громоздки, чем (2.120)–(2.122), и следовательно риск внесения ошибок при перенесении в программный код возрастает.

В связи с очевидным возрастанием сложности формул для расчета постоянных ангармоничности  $y_{rst}$  мы разработали новую универсальную процедуру, которая легко выполняет необходимое преобразование из (2.129) в данхэмовское представление не только для CVPT4, но в более высоких порядках CVPT в едином стиле. С этой целью, собственное значение оператора  $N^{[n]}$  (см. уравнение (2.116)) представляется в эквивалентной форме с использованием замены переменных вида  $v_i = u_i - \frac{1}{2}$ ,

$$v(v-1)(v-2)\dots(v-n+1) = \left(u - \frac{1}{2}\right) \left(u - \frac{3}{2}\right) \left(u - \frac{5}{2}\right) \dots \left(u - n + \frac{1}{2}\right), \quad (2.130)$$

Для расчета диагонального матричного элемента оператора  $\hat{H}_D^{(4)}$  (2.129) далее необходимо выполнить подстановку (2.130), открыть скобки и собрать воедино члены

при одинаковых степенях  $u_i$ . Выполнение обратной подстановки  $u_i = v_i + \frac{1}{2}$  в полученное выражение дает требуемую форму данхэмовского разложения для колебательной энергии в приближении CVPT4:

$$E^{(4)}(v_1, v_2, \dots, v_M) = E_0 + \sum_i \omega_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i \leq j} x_{ij} \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \left( v_j + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i \leq j \leq k} y_{ijk} \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \left( v_j + \frac{1}{2} \right) \left( v_k + \frac{1}{2} \right) \quad (2.131)$$

Имея величины констант  $E_0, \omega_i, x_{ij}, y_{ijk}$ , нетрудно получить выражения для фундаментальных частот, обертонов и составных частот, по аналогии с формулой (2.123) для CVPT2.

Структура резонансных операторов в третьем и четвертом порядках ( $K = 3, 4$ ) в целом аналогична более низким порядкам с некоторыми отличиями. Резонансная часть оператора  $\hat{H}_R^{(4)}$  в выражении, аналогичном (2.127), имеет вид суммы элементарных операторов вида,

$$\hat{R}^{(K)} = f \prod_{l=1}^M \{ (a_l^\dagger)^{m_l} (a_l)^{n_l} + (a_l^\dagger)^{n_l} (a_l)^{m_l} \}, \quad \sum_{l=1}^M (m_l + n_l) = K + 2. \quad (2.132)$$

Существенным отличием резонансов более высокого порядка ( $K > 2$ ) является то, что унаследованные из более низких порядков резонансные операторы умножаются на степени операторов номера уровня. Например, оператор резонанса Ферми преобразуется следующим образом,

$$\hat{R}_{ii,j}^{(1)} = f_{ii,j}^{(1)} (a_i^\dagger)^2 (a_j) \rightarrow \hat{R}_{ii,j}^{(3)} = f_{ii,j}^{(3)} (a_i^\dagger)^2 (a_j) (a_k^\dagger a_k) \quad \text{или} \quad \hat{R}_{ii,j}^{(3)} = f_{ii,j}^{(3)} (a_i^\dagger)^2 (a_j^\dagger) (a_j)^2. \quad (2.133)$$

Совершенно аналогичная ситуация имеет место для резонансов Дарлингга-Деннисона. Семейство резонансных операторов однотипной структуры, которые накапливаются в недиагональной части  $K$ -кратно преобразованного гамильтониана  $\hat{H}_R^{(K)}$ , имеет вид [124],

$$\hat{R}^{(K)} = \prod_{l=1}^M (a_l^\dagger)^{m_l} \left[ f_0^{(K)} + \sum_{j=1}^M f_j^{(K)} N_j + \dots + \sum_{j=1}^M \sum_{k=j}^M \dots f_{jk\dots}^{(K)} N_j N_k \dots \right] \prod_{l=1}^M (a_l)^{n_l}, \quad (2.134)$$

где число суммирований в квадратных скобках (включая  $f_0^{(K)}$ ) равно  $K/2$ . Матричный элемент  $X_{A,B}^{(K)}$  оператора  $\hat{R}^{(K)}$  имеет вид (см. также (2.127)):

$$X_{A,B}^{(K)} = \left\langle \prod_{l=1}^M \Psi_0(v_l^A) \left| \hat{R}^{(K)} \right| \prod_{l=1}^M \Psi_0(v_l^B) \right\rangle = \left( \prod_{l=1}^M C_l^{(m_l)} \right) \left\langle \prod_{l=1}^M \Psi_0(v_l^A + m_l) \right| \left[ f_0^{(K)} + \sum_{j=1}^M f_j^{(K)} N_j + \dots + \sum_{j=1}^M \sum_{k=j}^M \dots f_{jk\dots}^{(K)} N_j N_k \dots \right] \left( \prod_{l=1}^M C_l^{(n_l)} \right) \left| \prod_{l=1}^M \Psi_0(v_l^B - n_l) \right\rangle, \quad (2.135)$$



Эрмитово-сопряженные части  $\hat{R}^{(K)}$  образуют симметричные относительно главной диагонали пары. Множители  $C_l^{(m_l)}, C_l^{(n_l)}$  в уравнении (2.135) возникают за счет действия операторов ОПП на волновые функции,

$$C_l^{(m_l)} = \prod_{k=1}^{m_l} \sqrt{v_l^A - k + 1}, \quad C_l^{(n_l)} = \prod_{k=1}^{n_l} \sqrt{v_l^B - k + 1}. \quad (2.136)$$

Из выражения (2.134) отчетливо видно, какие именно матричные элементы будут ненулевыми. Поскольку операторы номера уровня в фигурных скобках (уравнение (2.135)) не меняют квантовые числа, условие получения ненулевого матричного элемента ввиду ортогональности базисных функций отвечает следующему соотношению для наборов квантовых чисел  $v_l^A, v_l^B$ ,

$$(v_l^A + m_l) = (v_l^B - n_l) = v_l \geq 0, \quad (2.137)$$

В итоге, недиагональный матричный элемент дается выражением:

$$X_{A,B}^{(K)} = \left( \prod_{l=1}^M C_l^{(m_l)} C_l^{(n_l)} \right) \left[ f_0^{(K)} + \sum_{j=1}^M f_j^{(K)} v_j + \dots + \sum_{j=1}^M \sum_{k=j}^M \dots f_{jk}^{(K)} v_j v_k \dots \right], \quad (2.138)$$

где набор квантовых чисел  $v_l$  определен правилом (2.137). Следовательно, наборы коэффициентов резонансного взаимодействия для резонансов каждого типа может быть удобно представлена в общей форме, которая в некотором смысле аналогична данхэмовскому разложению. Как видно из уравнения (2.138), число ненулевых матричных элементов для каждого типа резонансов формально бесконечно, но фактически оно ограничено наличием диссоциационного предела. На практике максимальный уровень колебательного возбуждения должен выбираться в соответствии с характером задачи. Выражение (2.138) полезно для сравнения теоретических значений коэффициентов резонансов с найденными эмпирически из экспериментальных данных.

### ГЛАВА 3. Квантовые числа колебательных полиад и множественные резонансы ангармонических колебаний молекул.

#### § 3.1. Колебательные полиады, квантовые числа и коэффициенты полиад

Обычная модель гармонических колебаний многоатомных молекул характеризует квантованные энергетические состояния вектором неотрицательных целых квантовых чисел  $\vec{v} = (v_1, v_2, \dots, v_M)$ , отвечающих нормальных модам [299]. Более полная картина ангармонических колебаний многоатомной молекулы существенно сложнее и не может быть сформулирована в виде точного решения в замкнутой форме. Обычный подход к решению ангармонической задачи состоит, например, в построении модели возмущенных гармонических осцилляторов. В рамках этого подхода квантовые числа многомерного гармонического осциллятора (вектор  $\vec{v}$ ) используются для описания ангармонических колебательных состояний. Такого рода описание является хорошим приближением для описания низко- и средне-возбужденных (примерно до  $\sim 10,000 \text{ см}^{-1}$ ) колебательных состояний полужестких молекул. При увеличении степени колебательного возбуждения эта модель может становиться менее неадекватной, в таком случае применяются различные техники, например основанные на концепции локальных мод [300,175], технике адиабатических корреляционных диаграмм [301,302], или полуклассической модели молекулярной динамики [303].

Следует помнить, что даже при достаточно низких уровнях колебательного возбуждения ангармонические колебательные состояния многоатомных молекул могут быть сильно смешаны ввиду множественных резонансных взаимодействий. Поскольку может быть трудно приписать определенное состояние к доминирующей нормальной моде, процедура так называемого «колебательного отнесения» может стать неоднозначной. Для высоковозбужденных и сильно взаимодействующих, ангармонических колебательных состояний смешивание колебательных мод нулевого приближения становится доминирующим. Как утверждалось Келльманом [304], в такой ситуации «традиционная спектроскопическая картина состояний, описываемых в терминах квантовых чисел нормальных мод, становится фундаментально неадекватной». Новая теоретическая концепция, вводимая для теоретического описания кластеров

ангармонических колебательных состояний, связанных множественными резонансными взаимодействиями, называется «полиадой» [149,205-208,287,288,297,305,306].

Всякая полиада состояний имеет уникальный атрибут – полиадное квантовое число, подходящее для характеристики как индивидуальных волновых функций гармонического осциллятора, участвующих в формировании ангармонического состояния, так и для собственно ангармонических состояний. Польза этой концепции была отмечена в ранних работах группы Квака [307,308], в оригинале она называлась «хромофорным квантовым числом».

В этой главе мы рассмотрим теоретические основы и применения подхода, основанных на колебательных полиадах. С самого начала следует отметить, что сфера применимости полиадного метода имеет ряд естественных ограничений. Прежде всего, рассматриваемые молекулярные системы должны быть полужесткими, то есть не иметь колебаний большой амплитуды. Во-вторых, в некоторых известных случаях, таких как молекула формилфторида ( $\text{HFC}=\text{O}$ ), соотношения между частотами и соответствующие константы гамильтониана не позволяют выделить четкую полиадную структуру [138]. В-третьих, необходимо учитывать свойства точечных групп симметрии колебаний.

Полиадный подход можно уподобить использованию соображений симметрии в описании молекулярных колебаний, которые в рамках проблемы гармонических колебаний позволяют редуцировать матрицы  $G$ ,  $F$  в методе Ельяшевича-Вильсона [29, 30] к блочно-диагональной форме. В ангармонической проблеме, общее матричное представление гамильтониана также соответствует ограничениям, накладываемым точечной группой симметрии молекулы, но каждый из блоков симметрии обычно может иметь большой размер ввиду множества квантованных колебательных состояний. Во многих случаях введение полиадного квантового числа, особенно для малых молекул, позволяет разбить каждый из блоков симметрии на подблоки существенно меньшего размера, характеризуемые уникальным общим полиадным квантовым числом.

Каноническая операторная теория возмущений Ван Флека (CVPT) хорошо приспособлена для проведения полиадного анализа колебательных состояний многоатомной молекулы. Во-первых, колебательный гамильтониан в операторной форме, подвергнутый четным числом канонических преобразований, приобретает квази-диагональную (в операторном смысле) форму, в которой все малые недиагональные взаимодействия аннулированы и поглощены диагональными членами. При переходе

к матричному представлению для полной диагонализации остающиеся недиагональные операторы образуют особую структуру матричных элементов, поддающуюся реорганизации (перестановкам) базисных функций таким образом, что матричный гамильтониан может приобретать блочно-диагональную форму, где блоки имеют небольшой конечный размер и соответствуют определенным полиадным квантовым числам. Во-вторых, остающиеся неизменными резонансные операторы позволяют достаточно просто установить закономерность в квантовых числах базисных функций, которая позволяет сразу определить, к какому полиадному блоку относится данная функция и соответствующее ей возмущенное ангармоническое состояние (описываемое набором тех же квантовых чисел для гармонического приближения). В случае сильного смешивания волновых функций нулевого приближения все колебательные состояния в рамках блока также характеризуются единым полиадным квантовым числом. В-третьих, полиадная техника в определенном смысле «помогает» CVPT определиться с выбором резонансов, которые менее выражены и могут альтернативно обрабатываться как возмущение либо рассматриваться как явный резонанс. Оказывается, целочисленные степени элементарных операторов рождения/уничтожения для резонансных операторы могут трактоваться как координаты векторов в пространстве колебательных мод [205], и при этом размерность этого пространства также имеет четкую закономерность, помогающую отделить резонансные операторы от нерезонансных.

Полиадная техника позволяет при определенных ограничениях получить блочно-диагональный вид матрицы гамильтониана, в котором блоки имеют конечный размер для низко- и средне-возбужденных состояний. Полученные наборы уровней энергии после численной диагонализации могут рассматриваться как замкнутые решения для заданного порядка теории возмущений, поскольку при этом нет необходимости искусственно выделять малый блок, игнорируя матричные элементы за его пределами. Второй порядок теории возмущений обычно дает весьма хорошее приближение к точному решению (см. Главу 2), в то время как четвертый порядок может рассматриваться как приближенный к вариационному решению [155,161,166].

Отправной точкой полиадного анализа является следующее определение квантового числа полиады  $P$  [149,287,288,205-208,297,305,306], которое является линейной комбинацией квантовых чисел  $\nu_k$ , относящихся к нормальным модам, помноженным на

неотрицательные целые «весовые» множители, называемые полиадными коэффициентами  $c_k$ ,

$$P = c_1\nu_1 + c_2\nu_2 + \dots + c_M\nu_M = \sum_{k=1}^M c_k\nu_k, \quad (3.1)$$

где  $M$  – число колебательных степеней свободы. Это определение применимо в равной мере как к базисным функциям, которые могут быть собраны в блоки с одинаковым квантовым числом  $P$ , так и к собственно ангармоническим состояниям, которые следовательно объединяются в полиады, связанные множественными резонансами. Такая классификация базисных функций очень полезна, поскольку все недиагональные матричные элементы могут появляться только внутри блоков, в то время как все внеблочные матричные элементы равны нулю. Естественно, такая модель является несколько идеализированной, потому что полиадная картина для каждой молекулы имеет свои особенности. Могут возникать ситуации, когда некоторые полиадные коэффициенты равны нулю ( $c_k = 0$ ), а также множественность определения полиадных коэффициентов. В целом, полиадная картина становится все более размытой при увеличении числа степеней свободы в молекуле.

Основным теоретическим фокусом внимания таким образом становится оптимальная методика применения полиадной техники к конкретным молекулам и определение полиадных коэффициентов. Целью исследования является определение единственного или неединственного набора полиадных коэффициентов, согласованных с существенными колебательными резонансами. Величины коэффициентов могут колебаться от единицы до нескольких десятков, превышение некоторого порога может говорить о неверном их определении. Неотрицательность полиадных коэффициентов означает, что все полиадные блоки имеют конечный размер. Однако, наличие нулевых коэффициентов не разрушает полиадную структуру в целом, хотя и накладывает некоторые ограничения.

Как было показано Келльманом [205] и далее проиллюстрировано Поликом и ван Омменом [208], формализм полиадного квантового числа удобно описывать используя векторное представление колебательных состояний и резонансов. Набор полиадных коэффициентов  $C = \{c_1, c_2, \dots, c_M\}$  можно рассматривать как вектор с компонентами  $\bar{C} = (c_1, c_2, \dots, c_M)$ . Соответственно, резонансы могут быть представлены как векторы, составленные из степеней операторов рождения и уничтожения, относящихся к всем

модам. Ключевой пункт исследования Келльмана [205] состоит в том, что  $M$ -мерное пространство подразделяется на два взаимно ортогональных подпространства: резонансных векторов и векторов(-а) полиадных коэффициентов.

Метод Келльмана нетрудно применить к малым молекулам, для которых можно идентифицировать все релевантные резонансы. К таким молекулам относится, например  $\text{H}_2\text{O}$  [205],  $\text{HCP}$  [305,309],  $\text{HOCl}$  [310,311],  $\text{C}_2\text{H}_2$  [205,206,312],  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  [208],  $\text{CHFCl}_2$  [205],  $\text{O}_3$  [313],  $\text{SiH}_4$  [314],  $\text{SCCl}_2$  [168] и другие молекулы сопоставимого уровня сложности резонансной картины [288]. Коль скоро молекула остается малой, нетрудно идентифицировать все имеющиеся резонансы, либо теоретически на основе теории возмущений [106,284,148,179,211], либо экспериментально [208,315], поскольку резонансы проявляют себя сдвигом уровней, предсказанных обычным данхэмовским разложением колебательной энергии по степеням  $(v_k + \frac{1}{2})^n$ , или проявляют себя перераспределением интенсивностей между «яркими» и «темными» состояниями.

С увеличением сложности молекулы идентификация релевантных резонансов становится все более сложной проблемой. Настоящая Глава посвящена развитию полиадного метода, в том числе для возможности его систематического применения для молекул достаточно большого размера. Мы также проведем углубленный теоретический обзор, а также установим новые соотношения. В этой Главе и Главах 6,7 метод будет проиллюстрирован на ряде молекул вплоть до 10-атомных.

### § 3.2. Теория колебательных полиад: векторное представление гармонических состояний и трансформационные операторы

Для многомерной гармонической модели колеблющейся многоатомной молекулы, давайте обозначим волновую функция основного колебательного состояния как  $\Psi_0(0,0,0,\dots,0)$ . Волновая функция произвольного гармонического колебательного состояния может быть получена путем действия произведения операторов рождения на волновую функцию основного состояния:

$$\left( \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{n_k} \right) \Psi_0(0,0,0,\dots,0) \equiv \hat{A} \Psi_0(0,0,0,\dots,0) \rightarrow \Psi_0(n_1, n_2, n_3, \dots, n_M). \quad (3.2)$$

Произведение операторов рождения  $\hat{A}$  в уравнении (3.2) может быть удобно описано с помощью вектора степеней соответствующих операторов,  $\bar{A} = (n_1, n_2, n_3, \dots, n_M)$ , который далее будет называться вектором гармонического состояния (нулевого приближения). Его компоненты совпадают с неотрицательными квантовыми числами для каждой из нормальных мод возбужденного состояния, так что этот вектор может быть назван вектором квантовых чисел и обозначен как  $\bar{v}(n) = (v_1, v_2, v_3, \dots, v_M)$ .

Сложный оператор  $\hat{B}$ , составленный из операторов как рождения, так и уничтожения колебательных квантов, преобразует волновую функцию из состояния с квантовыми числами  $\bar{v}(n)$  в состояние с числами  $\bar{v}(m)$ , при условии что все квантовые числа  $m$  неотрицательны,

$$\left( \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{j_k} (a_k)^{l_k} \right) \Psi_0(n_1, n_2, \dots, n_M) \rightarrow \Psi_0(m_1, m_2, \dots, m_M), \quad m_k = n_k + j_k - l_k. \quad (3.3)$$

Этот трансформационный оператор может быть удобно представлен в виде разности двух векторов, отвечающих начальному и конечному состояниям:

$$\bar{B} = (m_1 - n_1, m_2 - n_2, \dots, m_M - n_M) = (j_1 - l_1, j_2 - l_2, \dots, j_M - l_M). \quad (3.4)$$

Отрицательные компоненты в векторе  $\bar{B}$  отвечают операторам уничтожения. Если трансформационный оператор (3.3) содержит как операторы рождения, так и уничтожения, относящиеся к одной и той же нормальной моде, тогда волновая функция будет умножаться на коэффициент, возникающий благодаря оператору номера уровня,  $(\hat{N}_k)^{n_k} = (a_k^\dagger)^{n_k} (a_k)^{n_k}$ , но это не повлияет на результирующий вид волновой функции, поскольку она определена с точностью до численного коэффициента.

### § 3.3. Теория колебательных полиад: векторы гармонических частот и введение резонансных векторов

Давайте введем вектор  $\bar{\Omega}$ , составленный из частот гармонических нормальных мод,

$$\bar{\Omega} = (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_M). \quad (3.5)$$

и назовем его вектором частот. Очевидно, что скалярное произведение вектора  $\bar{A}$ , описывающего колебательное состояние с квантовыми числами  $(n_1, n_2, \dots, n_M)$ , и вектор  $\bar{\Omega}$  равны гармонической колебательной энергии (нулевого состояния)  $E$  этого состояния по отношению к нулевой энергии основного состояния (ZPVE):

$$E = \bar{A}\bar{\Omega} = (n_1, n_2, \dots, n_M) \cdot (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_M) = \sum_{k=1}^M n_k \omega_k. \quad (3.6)$$

Разность энергий  $\Delta E$  между двумя состояниями легко выражается посредством разностным вектором соответствующих векторов,  $\bar{B} = \bar{A}_2 - \bar{A}_1$ ,

$$\begin{aligned} \Delta E = E_2 - E_1 &= \bar{B}\bar{\Omega} = (m_1 - n_1, m_2 - n_2, \dots, m_M - n_M) \cdot (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_M) = \\ &= \sum_{k=1}^M (m_k - n_k) \omega_k. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Если разница в энергиях  $\Delta E$  относительно мала и удовлетворены некоторые физические условия (например, одинаковый тип симметрии обоих состояний и достаточно большая величина соответствующего множителя оператора Гамильтона), возникает эффект колебательного резонанса. В таком случае разница векторов в уравнении (3.2) может быть названа резонансным вектором  $\bar{B}$ , который может быть превращен в соответствующий ему резонансный оператор  $\hat{B}$ .

Всякий резонансный оператор представляет два резонирующих уровня: один из них соответствует положительным компонентам резонансного вектора, а второй отрицательным. Если молекула имеет определенный тип симметрии, тогда волновые функции обоих состояний преобразуются в соответствии представлениями этой группы симметрии, которые являются прямыми произведениями неприводимых представлений участвующих нормальных мод. Оператор Гамильтона преобразуется в соответствии с полносимметричным представлением. Резонирующие состояния относятся к тому же самому неприводимому представлению. Однако, оператор резонанса должен преобразовываться в соответствии с полносимметричным представлением или по крайней мере содержать его как составную часть полного неприводимого представления.

### § 3.4. Полиады колебательных состояний и векторы полиадных коэффициентов

Набор резонансных операторов, описывающих преобразования между близлежащими связанным состояниями, образует группу (кластер), которую принято называть полиадой колебательных состояний [149,205-208,287,288,297,305,306]. Все состояния, относящиеся к конкретной полиаде (точнее говоря, к ее подблоку, относящемуся к определенному типу симметрии), могут быть получены путем действия на «затравочное» состояние набором резонансных операторов, относящихся к тому же



типу симметрии. Результирующая сеть состояний, взаимосвязанных соответствующими резонансными операторами, может быть представлена в графической форме [288].

Полиады характеризуются своим собственным вторичным квантовым числом, которое является атрибутом всех входящих в них колебательных состояний. Существование этого квантового числа указывает на то, что в дополнение к энергии, в полиаде существует дополнительная физическая величина (которую можно назвать «обобщенным действием»), которая имеет одинаковую величину в рамках всей полиады. Если молекула относится к определенной точечной группе симметрии, состояния с одинаковой величиной квантового числа полиады, вообще говоря, состоят из нескольких несвязанных поднаборов, относящихся к различным типам симметрии. Строго говоря, всякое колебательное состояние имеет три атрибута: глобальное число полиады всего блока, тип симметрии подблока, и индивидуальное квантовое число ангармонического колебательного состояния, обычно не рассматриваемое.

Полиадное квантовое число определено как линейная комбинация индивидуальных квантовых чисел нормальных мод, относящихся к невозмущенной задаче:

$$P = c_1\nu_1 + c_2\nu_2 + \dots + c_M\nu_M = \sum_{k=1}^M c_k\nu_k. \quad (3.8)$$

Коэффициенты этой линейной комбинации являются неотрицательными целыми числами; они называются полиадными коэффициентами, образующими полиадный вектор  $\bar{C} = (c_1, c_2, \dots, c_M)$ .

Как было показано Келльманом [205], в типичной ситуации (для малой полужесткой молекулы) полиадный вектор ортогонален набору линейно независимых резонансных векторов  $\bar{V}^{(j)}$ , число которых меньше или равно  $M-1$ :

$$\sum_{k=1}^M C_k V_k^{(j)} = 0, \quad (j = 1, 2, \dots, M-1). \quad (3.9)$$

Аналогичное соотношение приблизительно выполняется для вектора колебательных частот  $\bar{\Omega}$  [287]:

$$\sum_{k=1}^M \omega_k V_k^{(j)} \approx 0, \quad (j = 1, 2, \dots, M-1). \quad (3.10)$$

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

$$\bar{C} \approx \lambda \bar{\Omega}. \quad (3.11)$$

Полезно также рассмотреть величину среднего значения частных от деления гармонических частот и соответствующих полиадных коэффициентов:

$$\Theta = M^{-1} \sum_{k=1}^M \frac{\omega_k}{c_k} = M^{-1} (c_1^{-1}, c_2^{-1}, \dots, c_M^{-1}) \cdot (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_M). \quad (3.12)$$

Эта величина может быть интерпретирована как количественная мера пропорциональности между полиадными коэффициентами и соответствующими гармоническими колебательными частотами. Множитель  $\lambda$  в уравнении (3.11) должен быть выбран таким образом, чтобы величины полиадных коэффициентов были малыми целыми числами. Как будет показано в Главе 6 на численном примере, полиадные коэффициенты обычно равны или очень близки к гармоническим частотам, деленным на величину  $\Theta$  и округленным до ближайшего целого числа.

Совершенно очевидно, что если все полиадные коэффициенты положительны, то число состояний, образующих полиаду, конечно. Однако, оценка числа изолированных полиад при увеличении степени колебательного возбуждения до диссоциации для конкретной молекулы является сложной задачей, поскольку описание динамики молекулы в терминах возмущенных нормальных мод является адекватной моделью лишь до средней степени возбуждения; эффекты колебательного хаоса и переход от нормальных к локальным модам могут возникать приблизительно в диапазоне 10,000 – 20,000  $\text{см}^{-1}$  [300,175].

### § 3.5. Соответствие квантово-механического и классического описания полиад

Квантово-механический гамильтониан может быть преобразован в свой классический аналог с использованием следующего соответствия между операторами рождения и уничтожения в терминах механического действия и сопряженного угла [316],

$$a_k^\dagger \rightarrow \left( \nu_k + \frac{1}{2} \right)^{1/2} \exp(i\phi_k), \quad a_k \rightarrow \left( \nu_k + \frac{1}{2} \right)^{1/2} \exp(-i\phi_k). \quad (3.13)$$

Здесь  $\nu_k$  – колебательные квантовые числа гармонического осциллятора, отвечающие классическому действию  $I_k$ . В случае множественных резонансов и возникновения полиад состояний суммарное действие  $I$  является линейной комбинацией действий для отдельных колебательных мод, которые участвуют в суммарном действии с учетом полиадных коэффициентов,

$$I = \sum_{k=1}^M c_k \nu_k. \quad (3.14)$$

В этом случае величина  $I$  является константой движения, в то время как аналогичная линейная комбинация сопряженных углов является быстро изменяющейся переменной, описывающей эволюцию системы с течением времени [317]. Поскольку оператор, полученный из уравнения (3.14) путем замены квантовых чисел соответствующими операторам номера уровня, коммутирует с гамильтонианом, суммарное действие  $I$  является сохраняющейся величиной, а квантово-механический гамильтониан будет блочно-диагональным в константах  $I$ . Ввиду существования дополнительной сохраняющейся величины  $I$ , классическая картина соответствующего движения будет квази-периодической: ее траектории будут располагаться на поверхностях в постоянной величине действия  $I$ . Движение изображающей точки в  $M$ -мерном фазовом пространстве будет ограничено поверхностью меньшей размерности [316,302,287,288,318].

Соответствие с классической механикой является удобной иллюстрацией, которая помогает нам прояснить физическое явление резонанса. Квантово-механическая аналогия классического действия квантована в целых числах и обеспечивает его сохранение в полиадах состояний. В каждой полиаде волновые функции всякого ангармонического состояния являются линейными комбинациями гармонических волновых функций с одним и тем же квантовым номером полиады. Это означает, что всякая смешанная волновая функция будет иметь тот же квантовый номер полиады, то есть полиадное число сохраняется для всех ангармонических резонирующих состояний.

### § 3.6. Внутриполиадные и межполиадные переходы

Нетрудно показать, что колебательные переходы между состояниями внутри полиады, описываемые в терминах квантовых чисел нулевого приближения, могут быть описаны резонансным оператором или их суперпозицией, в то время как переходы между состояниями, относящимися к различным полиадам, должны использовать нерезонансные операторы.

Из этого обстоятельства следует несколько важных выводов:

(1) Вектор (или векторы) межполиадных переходов, которые связывают между собой различные полиады, линейно независимы от резонансных векторов.

(2) Существование различных более-или-менее изолированных полиад подразумевает существование полиадного вектора или векторов, ортогональных соответствующим резонансным векторам.

(3) Полное векторное пространство размерности  $M$  состоит из двух подпространств, одно из которых является подпространством резонансных векторов, а другое является его ортогональным дополнением, которое включает в себя полиадные векторы. Этот факт был установлен в ключевой работе Келльмана [205].

Знание полиадной структуры колебательных состояний делает возможным расчет полиадных коэффициентов. Давайте рассмотрим конкретную полиаду  $P_A$  и выделим относящееся к нему определенное состояние, характеризуемое вектором гармонических квантовых чисел для нормальных мод:  $\vec{v}(P_A) = (n_1, n_2, \dots, n_M)$ . Затем, если подействовать на соответствующую волновую функцию оператором рождения  $a_k^\dagger$ , то квантовое число  $k$ -ой нормальной моды в векторе  $\vec{v}(P_A)$  увеличится на единицу. В гармоническом приближении колебательная энергия увеличится на  $\omega_k$ . Для ангармонической модели, увеличение энергии будет равно  $\omega_k$  лишь приблизительно, но это различие не существенно для нашего рассмотрения. Поскольку при этом будет меняться квантовое число лишь одной моды, то при условии ненулевой величины  $k$ -го полиадного коэффициента оператор соответствующего перехода будет интерполиадным. Новое состояние будет относиться к другой, более высокоэнергетической полиаде  $P_B$ , которая не обязательно будет следующей полиадой по возрастанию энергии. Очевидно, что разность квантовых чисел полиад будет равна соответствующему  $k$ -му полиадному коэффициенту,  $\Delta P(B-A) = P_B - P_A = c_k$ . Этот факт в частности означает, что состояние, описываемое вектором  $\vec{v} = (0, \dots, n_k, \dots, 0)$ , где  $n_k = 1, 2, 3, \dots$ , будет присутствовать лишь в полиадах  $c_k, 2 \times c_k, 3 \times c_k, \dots$ , и т.д.

Применяя эту процедуру для всех колебательных мод и рассчитывая коэффициенты  $c_k$ , можно установить полный вид полиадного вектора. Однако, необходимо помнить, что для работы данной процедуры необходимо знать явную структуру достаточного числа полиад, например из экспериментальных данных. Эту процедуру легко применить к малым молекулам, но становится существенно более затруднительным для больших

молекул, где различные полиадные блоки одинакового типа симметрии могут пересекаться в энергетическом спектре. Тем не менее, процедуру построения системы полиад можно провести, если экспериментальный спектр достаточно хорошо изучен для достаточно большого числа состояний и установлены резонансные связи между ними. Следовательно, полиадные коэффициенты могут быть в принципе определены экспериментально [288].

### § 3.7. Полиадный вектор, оператор номера уровня и коммутативность резонансного гамильтониана

Полезно ввести концепцию полиадного оператора  $\hat{P}$ , который может быть записан путем замены квантовых чисел нормальных мод в уравнении (3.8) на операторы номера уровня  $\hat{N}_k = a_k^\dagger a_k$ , используя следующее определение:

$$\hat{P} = c_1 \hat{N}_1 + c_2 \hat{N}_2 + \dots + c_M \hat{N}_M = \sum_{k=1}^M c_k \hat{N}_k = \sum_{k=1}^M c_k (a_k^\dagger a_k). \quad (3.15)$$

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

$$\hat{P}\Psi_0(v_1, v_2, \dots, v_M) = \sum_{k=1}^M c_k \hat{N}_k \Psi_0(v_1, v_2, \dots, v_M) = \left( \sum_{k=1}^M c_k v_k \right) \Psi_0(v_1, v_2, \dots, v_M). \quad (3.16)$$

Возмущенные волновые функции в рамках CVPT моделируются с помощью линейных комбинаций базисных функций, которые перемешивают ангармонические волновые функции, найденные без учета резонансов. Фактические коэффициенты перемешивания базисных функций определены как компоненты собственных векторов  $U$  для матричной задачи на собственные значения канонически преобразованного гамильтониана, в котором остались резонансные операторы. Смешанные состояния таким образом могут быть представлены как линейные комбинации,

$$\Psi(v_1, v_2, \dots, v_M) = \sum_j u_j \Psi_j^{(0)}(v_1, v_2, \dots, v_M), \quad \sum_j u_j^2 = 1. \quad (3.17)$$

Если теперь ограничить набор базисных функций данным полиадным блоком, то нетрудно показать, что действие оператора полиады  $\hat{P}$  на линейную комбинацию (3.17) даст своим результатом ту же самую смешанную волновую функцию, помноженную на квантовое число данной полиады. Другими словами, все смешанные волновые функции

после решения вариационной проблемы для квазидиагонального проинтегрированного гамильтониана сохраняют квантовое число полиады базисных функций данного блока. Следует заметить, что эти линейные комбинации гармонических базисных функций не являются истинными ангармоническими волновыми функциями исходной задачи. В рамках модели CVPT малые канонические преобразования трансформируют исходные гармонические функции (см. уравнение (2.11)) в процессе аннулирования малых недиагональных операторов. Вид ангармонических волновых функций может быть получен с помощью равенства  $\Psi = U^{-1}\hat{\Psi} = U^{-1}\Psi_0$  (см. уравнение (2.11)) с использованием явного вида обратного преобразования [149,184,142]:

$$\begin{aligned} U^{-1} &= \exp(-i\lambda S_1) \cdot \exp(-i\lambda^2 S_2) \cdot \dots = 1 + \lambda U_1^{-1} + \lambda^2 U_2^{-1} + \dots = \\ &= 1 - \lambda \{iS_1\} + \lambda^2 \left\{ \frac{1}{2!} (iS_1)^2 - iS_2 \right\} + \dots = \sum_j u_j \prod_{l=1}^M \left\{ (a_l^\dagger)^{m_{jl}} (a_l)^{n_{jl}} + (a_l^\dagger)^{n_{jl}} (a_l)^{m_{jl}} \right\}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

В этом выражении необходимо сохранить члены с параметром возмущения до текущего порядка CVPT( $K$ ) ( $\lambda = 0, 1, \dots, K$ ), подставить явный вид операторов  $S_K$  и привести полученный операторный полином к нормальному виду. Действуя на гармонические волновые функции, этот оператор преобразует их в ангармонические.

Матричное представление полиадного оператора очевидно является блочно-диагональной матрицей; ее блоки, отвечающие заданному квантовому числу полиады,  $P$ , суть скалярные матрицы с коэффициентом  $P$  на главной диагонали. Очевидно, что оператор  $\hat{P}$  коммутирует с гамильтонианом нулевого приближения  $\hat{H}_0$ , волновые функции которого используются в качестве базисных функций возмущенного ангармонического гамильтониана. Можно также показать, что оператор полиады  $\hat{P}$  коммутирует с возмущенным ангармоническим гамильтонианом, приведенным к квазидиагональной форме после серии канонических преобразований:

$$\left[ (\hat{D} + \hat{V}), \hat{P} \right] = 0. \quad (3.19)$$

В самом деле, канонически-преобразованный гамильтониан  $\hat{H}^{(K)} = \hat{D} + \hat{V}$  блочно-диагонален в базисе гармонических волновых функций, упорядоченных в блоки с одинаковым полиадным квантовым номером. В таком случае ортогональное матричное преобразование  $O$ , требуемое для диагонализации  $\hat{H}^{(K)}$ , блочно диагонально в квантовых числах полиад и сохраняет блочную структуру представления оператора  $\hat{P}$ .

Поскольку оба оператора имеют одинаковую систему волновых функций, они должны коммутировать.

### § 3.8. Расчет полиадных коэффициентов: резонансные взаимодействия в качестве отправной точки

Проведенное выше рассмотрение основано на предварительном достаточно полном знании полиадной структуры колебательных уровней. Как мы видели, существование слабо взаимодействующих между собой колебательных полиад состояний влечет за собой введение концепции вторичного квантового числа, одинакового для всех состояний полиады. Полиадное квантовое число может быть определено посредством вектора полиадных коэффициентов, который должен быть ортогонален всем резонансным. На практике, однако, классификация колебательных уровней в полиады может оказаться затруднительной, что очень быстро проявляется при росте числа степеней свободы.

Для практического исследования полиадной структуры больших молекул остается анализ набора релевантных колебательных резонансов, который может быть естественным образом найден посредством операторного метода CVPT. Часть резонансных взаимодействий может быть установлена экспериментально на основе, например, перераспределения интенсивностей между «яркими» и «темными» состояниями. Интенсивности невозмущенных переходов могут быть предсказаны теоретически и сравнены с фактическими отношениями между ними. Другой возможностью установления резонансов является подгонка констант ангармоничности к наблюдаемым величинам и выявление значительных различий между ожидаемыми значениями уровней энергии и фактически наблюдаемыми [208].

Систематический поиск резонансов удобно выполнять с помощью операторной теории возмущений Ван Флека, CVPT [211]. Найденный таким образом резонансы могут быть использованы для построения полиад состояний путем рекурсивного воздействия на «затравочное» состояние и определение всего набора взаимодействующих уровней [208]. Полученный набор состояний образует полиаду, изолированную от других блоков. Коль скоро структура достаточного числа полиад становится известной, можно найти полиадные коэффициенты с помощью процедуры,

описанной в § 2.6. Процедура ручного или автоматизированного построения полиад достаточно сложна, начиная примерно с пяти-шести атомных молекул. Кроме того, может оказаться затруднительным, какие именно «пограничные» резонансные операторы необходимо принять во внимание для определения оптимального вида полиадного вектора. Как мы увидим ниже, существует более универсальная процедура, решающая эту проблему.

Обычная процедура построения матрицы Гамильтона состоит в том, что базисные функции выбираются в соответствии с каким-либо простым критерием, не связанным с полиадной структурой колебательных состояний. В литературе часто ограничиваются рассмотрением изолированных блоков резонирующих состояний, начиная с блока  $2 \times 2$  для простого резонанса Ферми, например. Более общая процедура может состоять в том, например, что включаются все функции, суммарное квантовое число возбуждения которых не превышает некоторого небольшого числа, скажем 2, 3 или 4 (см. § 3.6). После выбора базисных функций далее рассчитываются релевантные матричные элементы и проводится численная диагонализация.

Вопрос состоит в том, можно ли реорганизовать построенную таким образом матрицу гамильтона путем перестановок базисных функций так, чтобы она приобрела блочно-диагональный вид, а все базисные функции внутри блоков имели одинаковый атрибут полиадного квантового числа. Если такая реорганизация возможна, то это не означает, что полиадные блоки будут полными, то есть будут существовать другие волновые функции с теми же квантовыми числами. Предварительное знание полиадных коэффициентов существенно упрощает задачу реорганизации матрицы гамильтона в полную блочно-диагональную форму. Действительно, знание вектора полиады и заданного полиадного квантового числа позволяет легко автоматизировать процесс создания полного блока базисных функций.

Если полиадные коэффициенты еще неизвестны и набор резонансных операторов не выбран с помощью определенной систематической процедуры, нельзя гарантировать, что матрица гамильтона может быть реорганизована в блочно-диагональную форму. Одним из решений в таком случае может быть аннулирование некоторых менее важных резонансных операторов и переход к пертурбативной обработке соответствующих членов. Для слабовыраженных резонансов такое изменение не даст заметных различий для конечного решения. Либо, если число резонансных операторов недостаточно для



однозначного построения блочно-диагональной формы матрицы Гамильтона, то можно добавить некоторые дополнительные операторы для слабых резонансов. Гибкость метода CVPT позволяет проводить такие манипуляции с целью получения однозначного набора коэффициентов полиады и блочно-диагональной структуры матрицы.

Таким образом, мы пришли к необходимости установления соответствия между набором принятых резонансных операторов, возможностью приведения матричного представления гамильтониана к блочно-диагональной форме и определению набора полиадных коэффициентов. Полик и Ван Оммен [208], предложили вычислительный метод определения полиадных коэффициентов на основе набора резонансных векторов. Однако, в этой работе по нескольким причинам не была решена ключевая проблема систематического отбора резонансов. В частности, не были предложены критерии отбора резонансных операторов и оценка их значимости.

Отбор значимых (релевантных) резонансов может проводиться как теоретически (см. Главу 2), так и на основе анализа экспериментальных эффектов, таких как например перераспределение интенсивностей между взаимодействующими состояниями.

Ниже будет показано, что численный анализ резонансных векторов позволяет определить форму полиадного вектора. Тонкая настройка отбора резонансов в методе CVPT может расширить применимость полиадного анализа на более сложные молекулы, чем это было достигнуто ранее. Можно показать, что требование блочно-диагональной структуры (в полиадных квантовых числах) матрицы гамильтона приводит к системе линейных уравнений. Решая эту систему, можно найти полиадные коэффициенты (вектор полиады), в том случае, если полиадная структура существует. Дополнительным следствием является условие ортогональности резонансных векторов и вектора(-ов) полиады.

### § 3.9. Определение полиадных коэффициентов посредством решения системы линейных уравнений

В этом параграфе будет показано, что если матрица Гамильтона, недиагональные элементы которой образованы некоторым набором резонансных операторов, обладает блочно-диагональной структурой, то полиадные коэффициенты и соответственно форма

блочного-диагонального гамильтониана могут быть найдены путем решения системы однородных линейных уравнений.

Давайте сначала рассмотрим следующий наглядный пример для молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Операторы резонанса Ферми и резонанса Дарлингга-Деннисона для этой молекулы, а также пары (бра-кет) базисных функций для соответствующих ненулевых матричных элементов могут быть представлены в следующей векторной форме:

$$\text{а) } \hat{V}^{(1)} = a_1^\dagger a_2^2 \rightarrow \bar{V}^{(1)} = (1, -2, 0) \rightarrow \langle 100 |, |020 \rangle \rightarrow (1, 0, 0), (0, 2, 0),$$

$$\text{б) } \hat{V}^{(2)} = (a_1^\dagger)^2 a_3^2 \rightarrow \bar{V}^{(2)} = (2, 0, -2) \rightarrow \langle 200 |, |002 \rangle \rightarrow (2, 0, 0), (0, 0, 2).$$

Очевидно, что бра-функции составлены из положительных компонент резонансных векторов, в то время как кет-функции составлены из отрицательных компонент. Поскольку по определению скалярное произведение сектора полиадных коэффициентов  $\bar{C}$  с вектором квантовых чисел колебательного состояния равен квантовому числу полиады  $p$ , тогда для каждой из  $j=1,2$  пар базисных функций, отвечающих резонирующим состояниям, мы соответственно получим по два линейных уравнения:

$$p_j = \bar{C} \cdot \bar{V}_k^{(j)}; k=1,2; j=1,2:$$

$$\begin{pmatrix} p_1 \\ p_1 \\ p_2 \\ p_2 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}. \quad (3.20)$$

Из первого и третьего уравнения следует, что  $p_2 = 2 p_1$ , и система коэффициентов редуцируется до диагональной ( $3 \times 3$ ):  $p_1 = c_1$ ,  $p_1 = 2c_2$ ,  $2p_1 = 2c_3$ . Приравняв коэффициент  $c_2$  единице, получим следующее решение для полиадного вектора:  $(2, 1, 2)$ . Используя комбинаторику, можно получить наборы колебательных состояний (базисных функций) для первых пяти полиад:

$$(1) |010\rangle;$$

$$(2) |100\rangle, |020\rangle, |001\rangle;$$

$$(3) |110\rangle, |030\rangle, |011\rangle;$$

$$(4) |200\rangle, |120\rangle, |040\rangle, |002\rangle, |101\rangle, |021\rangle,$$

$$(5) |210\rangle, |130\rangle, |050\rangle, |012\rangle, |111\rangle, |031\rangle, \text{ и т.д.}$$

В общем случае, всякий резонансный оператор  $\hat{V}_j, j=1,2,\dots,N$ , характеризующийся скалярным множителем  $V_j$  и набором степеней  $(n_k, m_k)$  операторов рождения/уничтожения, соответствует семейству матричных элементов вида:

$$W_j(\bar{v}) = \langle \Psi^0(v_k + n_k) | V_j \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{n_k} (a_k)^{m_k} | \Psi^0(v_k + m_k) \rangle. \quad (3.21)$$

Здесь индивидуальные квантовые числа  $v_k$  формально имеют произвольные неотрицательные значения. Сканирование всех имеющихся резонансных операторов  $\hat{V}$ , построение всевозможных базисных функций  $\Psi^0(v_k + n_k)$  и  $\Psi^0(v_k + m_k)$ , и приравнивание квантовых чисел нулю ( $\bar{v} = 0$ ) образует набор из  $2 \times N$  базисных функций, которые могут быть представлены в векторной форме.

Очевидно, что в общем случае основное условие блочного разбиения гамильтониана выглядит следующим образом: всякая пара таких базисных функций, происходящих из резонансных операторов, должна относиться к одному единственному полиадному квантовому числу, в противном случае матричные элементы (3.21) будут соответствовать более чем одному блоку и блочно-диагональная структура гамильтониана будет нарушена. Это требование может быть записано в виде следующей системы линейных уравнений:

$$\begin{pmatrix} p_1 \\ p_1 \\ p_2 \\ p_2 \\ \dots \\ p_N \\ p_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_1^{(1)} & n_2^{(1)} & \dots & n_M^{(1)} \\ m_1^{(1)} & m_2^{(1)} & \dots & m_M^{(1)} \\ n_1^{(2)} & n_2^{(2)} & \dots & n_M^{(2)} \\ m_1^{(2)} & m_2^{(2)} & \dots & m_M^{(2)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ n_1^{(N)} & n_2^{(N)} & \dots & n_M^{(N)} \\ m_1^{(N)} & m_2^{(N)} & \dots & m_M^{(N)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_M \end{pmatrix}. \quad (3.22)$$

Эта система из  $2 \times N$  уравнений может быть сведена к вдвое меньшей системе из  $N$  уравнений с одновременным удалением неизвестных переменных  $p_j$ , которые могут быть найдены позднее после определения коэффициентов  $c_k$ . Для этого надо вычесть все четные уравнения из предыдущих нечетных, что образует систему из  $N$  уравнений:

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_1^{(1)} - m_1^{(1)} & n_2^{(1)} - m_2^{(1)} & \dots & n_M^{(1)} - m_M^{(1)} \\ n_1^{(2)} - m_1^{(2)} & n_2^{(2)} - m_2^{(2)} & \dots & n_M^{(2)} - m_M^{(2)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ n_1^{(N)} - m_1^{(N)} & n_2^{(N)} - m_2^{(N)} & \dots & n_M^{(N)} - m_M^{(N)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_M \end{pmatrix}. \quad (3.23)$$

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

$$\sum_{k=1}^M c_k (n_k^{(j)} - m_k^{(j)}) = \sum_{k=1}^M c_k \bar{V}_k^{(j)} = 0. \quad (3.24)$$

Эта система однородных линейных уравнений имеет нетривиальное решение при условии, если ранг матрицы коэффициентов меньше чем ее порядок  $M$ . Если ее ранг равен  $M - 1$ , тогда существует только одно нетривиальное решение с произвольным множителем. Соответствующий масштабированный набор коэффициентов с минимальными целыми компонентами очевидно представляет собой вектор полиадных коэффициентов. В том случае, если ранг системы уравнений равен  $M - m$ , тогда существует  $m$ -мерное подпространство векторов, целочисленные линейные комбинации которых могут быть использованы в качестве полиадных коэффициентов, при условии учета дополнительных ограничений, например учета симметрии. Таким образом, возникнет ситуация множественности полиадных структур.

Как показывает наш опыт изучения полужестких молекул небольшого размера (до 6-8 атомов), существование «почти» однозначного вектора полиадных коэффициентов является типичной ситуацией. Для молекул большего размера число резонансных векторов существенно увеличивается и возникают частые ситуации «случайных» резонансов за счет очень малых величин резонансных знаменателей при достаточно малых константах «силы» резонансных операторов, то есть скалярных множителях при операторе. Такого рода «случайный шум» существенно затрудняет поиск вида набора полиадных коэффициентов. Однако, при этом проявляется новый эффект. Оказывается, если рассчитать величины попарных скалярных произведений всех резонансных векторов и диагонализировать соответствующую симметрическую матрицу, то число существенно отличных от нуля собственных значений будет равно  $M-1$ . Таким образом, размерность пространства резонансных векторов и в случае больших молекул со случайными резонансами будет приблизительно равна  $M-1$  в том смысле, что резонансные векторы будут точно или приблизительно ортогональны полиадному вектору. Существование такого рода эффекта неочевидно, при этом мы наблюдали его на подавляющем большинстве изученных молекул.

Очевидно, что поскольку не существует резкой границы между резонансным эффектом и его отсутствием, набор резонансных векторов можно в некоторых пределах

варьировать таким образом, чтобы добиться точного соблюдения условия единственности полиадного вектора. В таком случае гамильтониан приобретает блочно-диагональную форму, что дает возможность диагонализировать блоки по-отдельности и таким образом повысить точность решения вариационной части задачи. Гибкость метода CVPT позволяет проводить «тонкую настройку» такого рода путем изменения порогового значения резонансного индекса (см. § 2.5).

Как показали наши расчеты методом CVPT (см. Главу 6) показали, что пороговая величина резонансного индекса  $\Xi_j$  (см. уравнение (2.62)) может варьироваться в пределах  $\Xi^* = 0.01 - 0.5$ , при этом по умолчанию эта величина может быть принята равной 0.1. Существует значительное число молекул с экспериментально установленными резонансными эффектами, эти случаи могут использоваться для калибровки  $\Xi^*$ . Например, для молекулы  $H_2O$  величина хорошо изученный резонанс Ферми соответствует величине индекса 0.098, а резонанс Дарлинга-Деннисона соответствует величине 0.147.

### § 3.10. Численный метод расчета вектора полиадных коэффициентов

В несколько идеализированном случае подпространство резонансных векторов и подпространство полиадных векторов взаимно ортогональны, а в целом они образуют пространство всевозможных векторов квантовых чисел [205]. Хотя твердое теоретическое обоснование размерности пространства резонансных векторов по отношению к полной размерности пространства колебательных квантовых чисел отсутствует, в типичной ситуации малых молекул размерность пространства, натянутого на существенные резонансные векторы равна полной размерности минус единица:

$$D(R) = M - 1. \quad (3.25)$$

Как обсуждалось выше, резонансная картина с увеличением размера молекулы становится более размытой. А именно, набор резонансных векторов, отобранных с помощью вышеупомянутых критериев может образовывать подпространство, размерность которого равна полной размерности. При этом численный векторный анализ показывает, что обычно присутствует одна «почти» линейная зависимость. Примеры такого рода будут приведены ниже в Главе 6 (§ 6.5) Другими словами, можно построить один полиадный вектор таким образом, что все резонансные векторы будут

ему точно либо приблизительно ортогональны. Это утверждение может быть формализовано следующим образом: величины скалярных произведений между полиадным вектором и всеми резонансными векторами будут много меньше их норм:

$$|\bar{V} \cdot \bar{C}| = \left( \sum_{k=1}^M v_k^2 \right)^{-1} \left( \sum_{k=1}^M c_k^2 \right)^{-1} \prod_{l=1}^M v_l c_l \ll 1. \quad (3.26)$$

Это соотношение дает возможность выбрать набор «существенных» резонансных векторов и определить полиадный вектор таким образом, что он будет точно ортогонален указанным резонансным векторам. Остающиеся «несущественные» резонансы должны обрабатываться пертурбативно.

Нами была разработана процедура, имеющая определенное сходство с методом, разработанным Поликом и Ван Омменом [208] для построения полиадного вектора на основе набора резонансных векторов. Наш метод является более автоматизированным, чем его прототип [208], он позволяет отыскивать полиадные векторы для молекул большего размера, при условии полной автоматизации. Наш метод существует в двух версиях, позволяя идентифицировать полиадные векторы в ситуациях, где необходимо отсеять «иррелевантные» резонансы с использованием особых критериев.

На первом этапе, необходимо выявить линейные зависимости среди всех отображенных резонансных векторов и выбрать из них линейно независимые. Эта процедура очевидно является неоднозначной. Полик и Ван Оммен [208] предложили, что линейные зависимости могут быть найдены посредством процедуры разложения по сингулярным числам (Singular Value Decomposition, SVD). Наша процедура организована как постепенное добавление векторов к начальному «затравочному» резонансному вектору и проверки на появление нулевого сингулярного числа  $\sigma_k \approx 0$ . Все последующие векторы подвергаются аналогичной проверке; в случае их линейной независимости они добавляются к набору независимых векторов до тех пор, пока число независимых векторов не станет равным  $M-1$ . Для успешного применения метода необходимо знать количественную меру «значимости» индивидуальных резонансов; наиболее сильные резонансы должны быть рассмотрены в первую очередь в процессе построения полиадного вектора. Метод CVPT особенно удобен для этой цели, поскольку позволяет единообразно определять силу резонанса в любом порядке.

Мы модифицировали метод Полика и Ван Оммена [208], основанный на постепенном добавлении резонансных векторов, назовем его **инкрементальным методом** (Метод

№1). Следует заметить, что с возрастанием сложности резонансной картины отбор резонансных векторов может проводиться с использованием дополнительных критериев релевантности резонансов, например, с учетом абсолютной величины коэффициента резонансного оператора, или с учетом малости резонансного знаменателя. Такого рода фильтры позволяют отделить так называемые «случайные резонансы», которые возникают при стремлении к нулю резонансных знаменателей, поскольку при этом величина коэффициента при резонансном операторе обычно имеет малую величину. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен на практическом примере в Главе 6.

В отличие от инкрементального метода, более прямолинейная процедура может быть построена на основе анализа собственных значений квадратной симметрической матрицы  $A$ , составленной из попарных скалярных произведений всех резонансных векторов. Если обозначить размерность векторного пространства как  $M$  (которая равна числу степеней свободы), а число резонансных векторов обозначить как  $N$ , тогда элементы матрицы  $A$  размера  $N \times N$  тривиально вычисляются следующим образом,

$$A_{ij} = \sum_{k=1}^M m_k^{(i)} n_k^{(j)}. \quad (3.27)$$

Собственные значения этой матрицы далее упорядочиваются в убывающем порядке. Число ненулевых (с численной точностью) собственных значений  $N(\lambda > 0)$  определяет следующий шаг алгоритма. Если число  $N(\lambda > 0)$  равно  $M$ , тогда размерность пространства резонансных векторов совпадает с размерностью всего пространства и полиадный вектор не существует. Если же наоборот число  $N(\lambda > 0)$  меньше, чем  $M-1$ , тогда размерность пространства полиадных векторов превышает единицу и выбор вектора полиадных коэффициентов становится неоднозначным. 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. Для выбора подходящего набора независимых резонансных векторов удобно использовать численную процедуру, разработанную ранее нами для анализа линейных зависимостей среди наборов внутренних координат в рамках метода анализа нормальных координат Вильсона [218].

Коль скоро набор из  $M-1$  линейно независимых резонансных векторов определен, далее необходимо заполнить ими столбцы квадратной матрицы  $R$ , оставив самый правый столбец нулевым [208]. Сингулярное разложение этой матрицы даст левый

собственный вектор, отвечающий нулевому сингулярному числу. Его перенормировка до целых чисел даст требуемый вид вектора полиадных коэффициентов [208]. Этот метод поиска полиадных коэффициентов можно назвать **матричным методом** (Метод №2). Следует заметить, что в простых случаях (например, для молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ) число независимых резонансных векторов автоматически равно  $M-1$ , так что сингулярное разложение можно применять минуя этап отбора линейно независимых резонансов.

Эти численные алгоритмы будут проиллюстрированы в Главе 6.

### § 3.11. Выводы к главе 3

Полиадный анализ имеет критическую важность как для экспериментальных спектроскопических исследований, так и для теоретического моделирования колебательных спектров полужестких молекул малой и средней величины (примерно до 6-10 атомов). К настоящему времени значительное число исследований с использованием этой техники было проведено для небольших молекул от 3 до 5 атомов ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCP}$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{CHFCl}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SCCl}_2$  и т.п., см. ссылки в § 3.1). Когда число колебательных мод мало, а экспериментальные спектры позволяют измерить большое число центров колебательно-вращательных полос, полиадный анализ может быть выполнен главным образом на основе эмпирических данных. Например, резонансы могут быть определены на основе сдвигов наблюдаемых пиков, подгонки ангармонических постоянных к наборам колебательных уровней, перераспределении интенсивностей от «ярких» к «темным» состояниям, а также другим техникам. В случае резонансов Ферми, теоретические методы определения резонансных эффектов и расчета констант взаимодействия достаточно хорошо развиты. Что касается резонансов второго порядка Дарлинг-Деннисона, некоторые теоретические проблемы затрудняют их расчет с использованием обычных аналитических формул [179,223].

На наш взгляд, польза от применения полиадной техники для молекул среднего размера (5-10 атомов) недостаточно осознана и практически не используется ввиду существующих трудностей определения полиадных структур колебательных состояний. Использование полиадной техники, в частности, дает возможность вводить полные наборы базисных функций для каждого из полиадных квантовых чисел, а следовательно, обеспечить более высокую точность решения ангармонической задачи. В



отличие от этого достаточно экономичного подхода, вариационный метод требует число базисных функций порядка  $\sim 10^M$ , где  $M$  – число степеней свободы [08bow]. Определение блоков взаимодействующих состояний также имеет и другие важные приложения в спектроскопии и решении ряда химических проблем [303].

Реализация метода CVPT в операторной форме с представлением исходного и преобразованного гамильтонианов в виде полиномов произведений элементарных операторов ОПП с агрегированным численным коэффициентом идеально подходит для проведения систематического полиадного анализа. Метод CVPT дает возможность получить упорядоченные по силе резонансов операторы в первом, втором, и более высоких порядках CVPT и очень точно оценить величины коэффициентов взаимодействия, что критически важно для полиадного анализа.

В настоящей работе мы описали систематический метод определения вида полиадных коэффициентов, который превосходит ранее предложенные методы как в части надежного поиска наборов исходных резонансных операторов, так и в части определения на их основе наиболее подходящего вида вектора коэффициентов полиад. Мы впервые предложили не пока имеющий строгого теоретического доказательства, но логичный эмпирический метод, увязывающий критерий отбора резонансных операторов с возможностью построения однозначного набора полиадных коэффициентов. Этот метод позволяет достаточно точно установить величину критерия отбора резонансных операторов в хорошо изученных случаях малых молекул, где наличие резонансов можно доказать экспериментально, а затем применять тот же критерий для молекул большего размера, где полиадная структура колебательных состояний имеет менее выраженный характер. Численные иллюстрации этих теоретических положений даны в Главе 6.

## ГЛАВА 4. Молекулярно-фиксированная система координат Эккарта и аппарат кватернионной алгебры

### § 4.1. Проблема определения молекулярно-фиксированной системы координат

Построение колебательно-вращательного гамильтониана играет центральную роль как в молекулярной спектроскопии, так и в значительном числе других проблем квантовой и физической химии. Понятие молекулярно-фиксированной системы координат (МФСК) исследуемой молекулы является один из краеугольных элементов теории динамики молекул [319]. Хорошо известно, что проблема выбора МФСК в ситуации, когда один или несколько ядер молекулы смещены из положения равновесия на конечные расстояния, является нетривиальной. Поскольку в общем случае колебательное и вращательное движение молекулы как целого не могут быть полностью отделены друг от друга, обычным компромиссом является такой выбор МФСК, в котором разделение движений осуществляется в максимальной форме. Хорошо известно, что в рамках обычного приближения малых колебаний ядер молекулы эффективное разделение движений может быть достигнуто за счет введения условий Эккарта [226,320]. Молекулярная система координат Эккарта (далее мы будем использовать термины МФСК и «система координат Эккарта» как синонимы) является наиболее употребимой в теории молекулярной динамики. Однако, для движений ядер с большой амплитудой, система координат Эккарта может оказаться не наилучшим вариантом, в этом случае также используется система координат Эккарта-Сэйвитца [321]. Хороший обзор различных вариантов молекулярных систем координат представлен в работе [322].

Определение ориентации системы координат Эккарта также требуется во многих прикладных областях, например, таких как расчет электрооптических тензорных свойств молекул в декартовых координатах (дипольный момент и поляризуемость). Как было показано в работе [323], в некоторых случаях выбор МФСК для представления поверхностей компонент дипольного момента и поляризуемости существенно влияет на интенсивности колебательных переходов.

В простом случае трехатомной молекулы можно получить точный вид (в рамках приближения Борна-Оппенгеймера) молекулярно-фиксированного гамильтониана,

описывающего движения ядер [324]. Для произвольной многоатомной молекулы наиболее общим видом колебательно-вращательного гамильтониана, записанном в обобщенных криволинейных координатах, является гамильтониан Мейера-Гюнтхарда-Пикетта [152,153]. Решение вариационной задачи с таким гамильтонианом требует аппроксимации колебательно-вращательной матрицы  $\mathbf{G}$  для конфигураций, смещенных в криволинейных координатах. Для этой цели необходимо знать координаты атомов в МФКС для смещенных конфигураций [325]. Существует множество других химических приложений МФКС, например, для симуляции больших биомолекул методом молекулярной динамики [326].

Многочисленные публикации посвящены методам определения МФКС в частных случаях, например для триатомных [327-330], плоских [331-333] и высокосимметричных молекул [334]. Такого рода подходы удобны для решения частных проблем, но они не решают задачу определения МФКС в целом. Хотя важная проблема определения углов Эйлера, отвечающим условиям Эккарта и МФКС, возникла давно на этапе становления основ квантовой механики молекул, ее решение по-прежнему активно обсуждается в литературе [335-348]. Перспективным подходом для определения МФКС является математический аппарат кватернионов, которые являются частным случаем геометрической алгебры. Ниже будет показано, что использование кватернионов позволяет получить ряд новых результатов, а также является наиболее общим и удобным путем определения МФКС.

#### § 4.2. Основные положения теории молекулярно-фиксированной системы координат

Стандартным описанием ориентации молекулярно-фиксированной системы координат относительно лабораторной системы является набор углов Эйлера:  $\bar{\zeta} = (\theta, \varphi, \chi)$ ,  $0 \leq \theta \leq \pi$ ,  $0 \leq \varphi < 2\pi$ ,  $0 \leq \chi < 2\pi$ . Эти углы однозначно описывают вид ортогональной матрицы  $\mathbf{U} = \mathbf{U}(\theta, \varphi, \chi)$ , также называемой «матрицей направляющих косинусов», которая отвечает за вращение координатной системы равновесной конфигурации  $N$ -атомной молекулы [319]. После вращения, описываемого матрицей  $\mathbf{U}$ , декартовы координаты атомов смещенной ядерной конфигурации  $\bar{r} = (x, y, z)$  преобразуются в новое представление  $\bar{r}^* = (x^*, y^*, z^*)$ , таким образом, что новая координатная система совмещается с МФКС:

$$\begin{pmatrix} x_a^* \\ y_a^* \\ z_a^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta \cdot \cos\varphi \cdot \cos\chi - \sin\varphi \cdot \sin\chi & \cos\theta \cdot \sin\varphi \cdot \cos\chi + \cos\varphi \cdot \sin\chi & -\sin\theta \cdot \cos\chi \\ -\cos\theta \cdot \cos\varphi \cdot \sin\chi - \sin\varphi \cdot \cos\chi & -\cos\theta \cdot \sin\varphi \cdot \sin\chi + \cos\varphi \cdot \cos\chi & \sin\theta \cdot \sin\chi \\ \sin\theta \cdot \cos\varphi & \sin\theta \cdot \sin\varphi & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_a \\ y_a \\ z_a \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

Представление матрицы вращения системы координат  $\mathbf{U}$  посредством углов Эйлера является не единственно возможным. Матрица  $\mathbf{U}$  также может быть представлена [236] в виде экспоненциального ряда,  $\mathbf{U} \in \exp(\mathbf{k})$ , где аргументом экспоненты является асимметрическая матрица размера  $3 \times 3$ , содержащая три вращательных параметра  $\bar{k} = (k_1, k_2, k_3)$ , а именно:

$$\mathbf{k} = \begin{pmatrix} 0 & -k_3 & k_2 \\ k_3 & 0 & -k_1 \\ -k_2 & k_1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Условия Экарта (этот термин в данном контексте используется как сокращение от «вращательных условий Экарта») могут быть выражены посредством следующих трех уравнений (для каждой из осей координатной системы) [226,320,321]:

$$\sum_{a=1}^N m_a (\bar{R}_a \times \bar{r}_a^*) = 0. \quad (4.3)$$

Здесь  $m_a$  – массы атомов, а  $\bar{R}_a, \bar{r}_a^*$  суть радиус-векторы атомов в равновесной конфигурации и в требуемой МФКС, соответственно.

Поскольку элементы матрицы вращений  $\mathbf{U}$ , то есть матрицы направляющих косинусов, выражаются через эйлеровы углы сложным образом через тригонометрические функции (см. уравнение (4.1)), условия Экарта в уравнении (4.3) приобретают форму трансцендентных уравнений, которые не могут быть решены в аналитической форме в общем случае. Одним из возможных решений этой системы уравнений является прямая минимизация суммы квадратов невязок, как функция искомым переменных. Для этого можно воспользоваться каким-либо подходящим библиотечным методом минимизации функции нескольких переменных. Однако, в таком случае может иметь место неоднозначность в решении. В самом деле, хорошо известно, что при равенстве угла Эйлера  $\theta$  нулю, два других угла могут скоординированно ( $\varphi = -\chi$ ) меняться таким образом, что матрица направляющих косинусов останется без изменений.

В целом, были разработаны два подхода для поиска системы координат Экарта (МКФС). Первый подход, который мы назовем **матричным**, был предложен в 1970 году

Пикеттом и Страуссом [335], и далее развит в работах [336,337,339,340,342,343,348]. Он основан на построении следующей матрицы:

$$A_{ij} = \sum_{a=1}^N m_a R_{ai} r_{aj} . \quad (4.4)$$

где  $R_{ai}$  и  $r_{aj}$  являются компонентами векторов  $\bar{R}_a, \bar{r}_a$ . Можно показать, что при сдвиге атомов из положения равновесия условия Экарта будут соблюдены, если матрица  $\mathbf{A}$  обладает свойством симметрии относительно главной диагонали.

В самом деле, давайте предположим, что известны равновесные ядерные координаты  $\bar{R} = (X, Y, Z)$  и неравновесная (сдвинутая) конфигурация  $\bar{r} = (x, y, z)$ , отвечающая условию совмещения центра масс с началом координат. Явный вид матрицы  $\mathbf{A}$  будет таков (см. уравнение (4.4)):

$$\mathbf{A} = \sum_a m_a \bar{R}_a \times \bar{r}_a = \begin{pmatrix} \sum_a m_a X_a x_a & \sum_a m_a X_a y_a & \sum_a m_a X_a z_a \\ \sum_a m_a Y_a x_a & \sum_a m_a Y_a y_a & \sum_a m_a Y_a z_a \\ \sum_a m_a Z_a x_a & \sum_a m_a Z_a y_a & \sum_a m_a Z_a z_a \end{pmatrix} . \quad (4.5)$$

Если матрица  $\mathbf{A}$  симметрическая, то удовлетворены следующие условия:

$$\begin{aligned} A_{12} = A_{21} = \sum_a m_a X_a y_a = \sum_a m_a Y_a x_a, & \rightarrow \sum_a m_a (X_a y_a - Y_a x_a) = 0 \\ A_{13} = A_{31} = \sum_a m_a X_a z_a = \sum_a m_a Z_a x_a & \rightarrow \sum_a m_a (X_a z_a - Z_a x_a) = 0 \\ A_{23} = A_{32} = \sum_a m_a Y_a z_a = \sum_a m_a Z_a y_a & \rightarrow \sum_a m_a (Y_a z_a - Z_a y_a) = 0 \end{aligned} \quad (4.6)$$

С другой стороны, векторные произведения вращательных условий Экарта (4.3) в явном виде выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} \sum_{a=1}^N m_a [\bar{R}_a \times \bar{r}_a] = \\ = \sum_{a=1}^N m_a [(Y_a z_a - Z_a y_a) \cdot \bar{i} + (Z_a x_a - X_a z_a) \cdot \bar{j} + (X_a y_a - Y_a x_a) \cdot \bar{k}] = 0 \end{aligned} \quad (4.7)$$

Следовательно, свойство симметричности матрицы  $\mathbf{A}$  влечет за собой равенство нулю коэффициентов при единичных векторах в уравнении (4.7), и условия Экарта будут автоматически соблюдены.

Если же матрица  $\mathbf{A}$  не симметрическая, ее можно симметризовать с помощью ортогональной матрицы, которая совпадает с матрицей направляющих косинусов  $\mathbf{U}$ ,

$$\mathbf{AU} = \mathbf{S} \equiv \mathbf{S}^\dagger . \quad (4.8)$$

Поскольку матрица  $\mathbf{A}$  в уравнении (4.4) может стать сингулярной или ее собственные значения могут стать равными друг другу, в этой ситуации может возникнуть численная нестабильность или неоднозначность решения, что может осложнить применение метода и подвергнуть результаты потенциальным ошибкам. Как указано в работах [337,340,348], существует восемь различных возможных решений, порождаемых матричным методом, из которых лишь четыре относятся к группе истинных (“proper”) вращений  $SO(3)$ . Дымарский и Кудин [340] предложили удобный способ выбора трансформационной матрицы  $\mathbf{U}$  таким образом, чтобы она была ближайшей к единичной матрице  $\mathbf{I} \in O(3)$  (матрица идентичного преобразования). Этот метод был позднее успешно использован в работе [348] для численного построения гамильтониана молекулы  $\text{NH}_3$  в криволинейных внутренних координатах.

Второй метод определения ориентации МФКС Эккарта, который мы будем называть методом **минимального уклонения** [349,341,344], в меньшей степени обсуждался в литературе по сравнению с матричным методом. Суть метода состоит в минимизации суммы масс-взвешенных квадратичных уклонений (MWSD) между парами эквивалентных атомов для смещенной и равновесной конфигураций путем подходящего вращения координатной системы с помощью ортогональной матрицы  $\mathbf{U}$ ,

$$\min_{\mathbf{U} \in SO(3)} \sum_{a=1}^N m_a |\bar{\mathbf{R}}_a - (\mathbf{U} \bar{\mathbf{r}}_a)|^2. \quad (4.9)$$

Как было показано в работах [338,341,350], наложение условия (4.9) обеспечивает выполнение условий Эккарта.

Кудин и Дымарский [341] показали, что этот метод удобно реализовать посредством использования кватернионной алгебры, ссылаясь на раннюю работу Кирсли (1989) [349], а также на доступный в интернете, но не опубликованный в литературе компьютерный код Гейстерберга. Кватернионная реализация метода минимального уклонения балы описана как универсальная ввиду отсутствия особых случаев [341]. Как показал наш анализ, компьютерный код Гейстерберга отличается от алгоритма Кирсли, несмотря на наличие общих характеристик.

Вообще говоря, концепция среднеквадратичного уклонения (Root-mean square deviation, RMSD) между молекулярными конфигурациями сходных молекул имеет гораздо более широкое поле применения, чем теоретические исследования колебательно-вращательных спектров. Эта концепция используется для сравнения

структур в биохимии, кристаллографии и динамики макромолекул [351,352,353]. Минимизация RMSD может проводиться с использованием алгоритмов на основе кватернионов. В литературе были предложены несколько подходов, включая метод неопределенных множителей Лагранжа или поиска корней полиномов четвертой степени [344,349,352]. Хорошие обзоры методов сравнения структур путем вращений и использовании кватернионов в молекулярном моделировании могут быть найдены в работах [354] и [355], соответственно.

Однако, как показывает наш анализ, ни один из ранее опубликованных методов не является оптимальным для решения поставленной задачи поиска МФКС Эккарта. Кроме того, мы не нашли ни одной публикации (на момент публикации нашей работы по данной теме [222]), где бы кватернионный подход к поиску МФКС Эккарта систематически применялся в контексте теоретических исследований колебательно-вращательных спектров.

Подход, использованный Кирсли [349], вероятно является одним из лучших методов минимизации RMSD. Он основан на кватернионной алгебре и нацелен на решение кристаллографических проблем, где нет необходимости принимать во внимание массы атомов. Кроме того, в работе Кирсли [349] мы нашли несколько опечаток. Для определения МФКС Эккарта, необходимо вернуться к теоретическим основам подхода Кирсли и выработать его оптимальную алгоритмическую реализацию.

Имеется необходимость в универсальном методе определения МФКС, которая бы эффективно работала с молекулами произвольного размера и свойств симметрии. Такой метод должен быть удобен для программной реализации, быть компактным, свободным от численной нестабильности, неоднозначности и зависимости от особых случаев, а также давать решение с полной численной точностью. Ниже мы дадим обзор основных свойств кватернионов, а также на их основе разовьем метод минимального уклонения для решения проблемы определения МФКС Эккарта. Предлагаемый метод нацелен на наиболее общий случай, а также будет проиллюстрирован численным примером.

#### § 4.3. Основные свойства кватернионов

Кватернион является обобщением комплексного (мнимого) числа на четырехмерный случай. Кватернион может рассматриваться как вектор-строка с четырьмя

компонентами, первый из которых является скалярной величиной, в то время как три других являются компонентами трехмерного вектора:  $Q = (q_0, q_1, q_2, q_3) = [q_0, \bar{q}]$ . Кватернион может рассматриваться как вращение трехмерного пространства вокруг оси, определяемой векторной частью кватерниона, на угол, задаваемой его скалярной частью. Ниже обсуждаются основные свойства кватернионов, необходимые для решаемой задачи.

Произведение двух кватернионов также является кватернионом, его вид дается следующим выражением:

$$PQ = [p_0, \bar{p}][q_0, \bar{q}] = [p_0q_0 - \bar{p} \cdot \bar{q}, p_0\bar{q} + q_0\bar{p} + \bar{p} \times \bar{q}]. \quad (4.10)$$

Квадрат нормы кватерниона равен  $|Q|^2 = (q_0^2 + \bar{q} \cdot \bar{q})$ , в то время как норма произведения кватернионов равна произведению их норм. Обратный кватернион определен следующим образом:  $Q^{-1} = [q_0, -\bar{q}] / |Q|^2$ .

Кватернион с единичной нормой,  $Q = [q_0, \bar{q}]$ ,  $|Q|^2 = 1$ , может быть использован для вращения вектора  $\bar{r} = (x, y, z)$  в новое положение  $\bar{r}^* = (x^*, y^*, z^*)$ , выраженное в исходной системе координат, следующим образом:

$$[0, \bar{r}^*] = Q^{-1}[0, \bar{r}]Q = [0, (q_0^2)\bar{r} + (\bar{r} \cdot \bar{q})\bar{q} + 2q_0(\bar{r} \times \bar{q}) - \bar{q} \times \bar{r} \times \bar{q}], \quad (4.11)$$

где векторы рассматриваются как кватернионы с нулевыми скалярными компонентами. Используя это определение, легко показать, что вращение вектора  $\bar{r}$  в матричной форме, определенное компонентами кватерниона, выглядит следующим образом:

$$\begin{pmatrix} x^* \\ y^* \\ z^* \end{pmatrix} = \mathbf{U} \bar{r} \equiv \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 + q_0q_3) & 2(q_1q_3 - q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 - q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 + q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 + q_0q_2) & 2(q_2q_3 - q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (4.12)$$

Детерминант ортогональной матрицы собственного вращения  $\mathbf{U}$  положителен, что позволяет избежать инверсии координатной системы.

#### § 4.4. Эквивалентность вращательных условий Экарта и минимума MWSD

Используя обозначение  $\bar{r}^* = \mathbf{U} \bar{r}$ , сумма масс-взвешенных квадратичных уклонений в уравнении (4.9) может быть преобразована с использованием равенства  $|\bar{r}^*|^2 = |\bar{r}|^2$ ,



$$\sum_{a=1}^N m_a |\bar{R}_a - (\mathbf{U} \bar{r}_a)|^2 = \sum_{a=1}^N m_a |\bar{R}_a - \bar{r}_a^*|^2 = \sum_i \sum_{a=1}^N m_a \left[ |R_{ai}|^2 + |r_{ai}|^2 - 2R_{ai} r_{ai}^* \right], \quad (4.13)$$

где суммирование по индексу  $i$  проводится по трем координатным осям. В этом выражении лишь последнее слагаемое в квадратных скобках зависит от матрицы преобразования координат  $\mathbf{U}$ . Давайте выпишем это слагаемое в явной форме (с точностью до множителя), принимая во внимание равенство  $\bar{r}^* = \mathbf{U} \bar{r}$ :

$$\sum_i \sum_{a=1}^N m_a (R_{ai} r_{ai}^*) = \sum_{a=1}^N m_a \sum_i R_{ai} \sum_j U_{ij} r_{aj} = \sum_{a=1}^N m_a \bar{R}_a^+ \mathbf{U} \bar{r}_a. \quad (4.14)$$

Экстремум этого выражения по отношению к вариации трех переменных  $\bar{\zeta}$  (см. уравнения (4.1) и (4.2)), определяющий вид матрицы  $\mathbf{U}(\bar{\zeta})$ , обеспечивается приравнением его производных нулю,

$$\frac{\partial}{\partial \bar{\zeta}} \sum_{a=1}^N m_a \bar{R}_a^+ \mathbf{U}(\bar{\zeta}) \bar{r}_a = \sum_{a=1}^N m_a \bar{R}_a^+ \frac{\partial}{\partial \bar{\zeta}} (\mathbf{U}(\bar{\zeta})) \bar{r}_a \equiv \sum_{a=1}^N m_a \bar{R}_a^+ \mathbf{U}'_{\bar{\zeta}} \bar{r}_a = 0. \quad (4.15)$$

Это выражение далее преобразуется в следующую форму после вставки единичной матрицы  $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{I}$  и использования обозначения  $\mathbf{U}'_{\bar{\zeta}} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{X}$ ,

$$\sum_{a=1}^N m_a \bar{R}_a^+ \mathbf{U}'_{\bar{\zeta}} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} \bar{r}_a = \sum_{a=1}^N m_a \bar{R}_a^+ (\mathbf{U}'_{\bar{\zeta}} \mathbf{U}^\dagger) \bar{r}_a^* = \sum_{a=1}^N m_a \bar{R}_a^+ \mathbf{X} \bar{r}_a^* = 0. \quad (4.16)$$

Для любой ортогональной матрицы  $\mathbf{U}$ , ( $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{I}$ ) выполняются условия:

$$\frac{\partial}{\partial \bar{\zeta}} (\mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger) = \mathbf{U}'_{\bar{\zeta}} \mathbf{U}^\dagger + \mathbf{U} (\mathbf{U}^\dagger)'_{\bar{\zeta}} = \mathbf{X} + \mathbf{X}^\dagger = 0. \quad (4.17)$$

Следовательно, матрица  $\mathbf{X}$  является косо-симметричной, то есть  $\mathbf{X} = -\mathbf{X}^\dagger$ , и  $x_{ij} = -x_{ji}$ .

Теперь, когда установлено это важное свойство матрицы  $\mathbf{X}$ , мы докажем, что матрица  $\mathbf{U}$ , которая минимизирует функционал (4.13), совпадает с матрицей направляющих косинусов МФКС Эккарта, так что условия Эккарта автоматически выполняются.

Поскольку результат суммирования не зависит от обозначений индексов суммирования, справедливо следующее равенство:

$$\sum_{a=1}^N \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 m_a R_{ai} X_{ij} r_{aj}^* = \sum_{a=1}^N \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 m_a R_{aj} X_{ji} r_{ai}^*. \quad (4.18)$$

Обе части этого равенства идентичны левой части условий уравнения (4.16) с производными по переменным  $\bar{\zeta}$ . Следовательно, суммируя оба варианта в равенстве (4.18) и приравнявая из нулю в соответствии с (4.16), а также принимая во внимание косо-симметричность матрицы  $\mathbf{X}$ , получим следующее условие:

$$\sum_{a=1}^N \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 m_a (R_{ai} X_{ij} r_{aj}^* + R_{aj} X_{ji} r_{ai}^*) = \sum_{a=1}^N \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 m_a (R_{ai} r_{aj}^* - R_{aj} r_{ai}^*) X_{ij} = 0. \quad (4.19)$$

Поскольку матрица  $\mathbf{X}$  является косо-симметричной, то есть  $X_{ij} = -X_{ji}$ ,  $X_{ii} = 0$ , и элементы любого из ее треугольников (например, для  $j \geq i+1$ ) суть независимые параметры, то условие (4.19) может быть записано в следующей более простой форме с использованием обозначений векторного произведения:

$$\sum_{a=1}^N m_a (R_{ai} r_{aj}^* - R_{aj} r_{ai}^*) = \sum_{a=1}^N m_a (\bar{R}_a \times \bar{r}_a^*)_k = 0, \quad (4.20)$$

где индексы  $i, j$  и дополнительный индекс  $k$  получены путем циклической перестановки декартовых осей  $x, y, z$ . Условия, выражаемые уравнением (4.20) вместе с определением  $\bar{r}^* = \mathbf{U} \bar{r}$  могут быть в конечном счете записаны в следующей векторной форме,

$$\sum_{a=1}^N m_a (\bar{R}_a \times \bar{r}_a^*) = \sum_{a=1}^N m_a \bar{R}_a \times (\mathbf{U} \bar{r}_a) = 0. \quad (4.21)$$

Очевидно, что равенство (4.21) эквивалентно вращательным условиям Экарта.

Мы только что доказали, что матрица  $\mathbf{U}$ , минимизирующая сумму в уравнении (4.13) также обеспечивает выполнение вращательных условий Экарта. В следующем параграфе мы покажем, что проблема минимизации суммы в уравнении (4.13) может быть сформулирована в замкнутом виде с использованием собственных значений и собственных векторов особой матрицы размера  $4 \times 4$ .

#### § 4.5. Эквивалентность условия равенства нулю производных от функционала MWSD и задачей на собственные значения

Как было показано в работе Кирсли [349], поиск ортогональной матрицы вращения, которая бы минимизировала сумму квадратов уклонений между соответствующими атомами, может быть осуществлен с помощью кватернионной алгебры. В этом подходе кватернионы используются как для представления положений ядер с помощью векторов, так и для ортогональных матриц вращения координатной системы.

Давайте представим радиус-векторы ядер в равновесной и смещенной конфигурации как кватернионы с нулевыми скалярными компонентами:  $[0, \bar{R}_a]$  и  $[0, \bar{r}_a]$ , соответственно. Тогда, обозначим  $Q = [q_1, q_2, q_3, q_4]$  как кватернион, соответствующий требуемому вращению координатной системы. Поскольку равновесная и смещенная

конфигурации не могут быть совмещены в общем случае, после вращения координатной системы каждая пара эквивалентных атомов будет соответствовать «невязке» с чисто векторным кватернионом,

$$[0, \bar{\delta}_a] = [0, \bar{R}_a] - Q^{-1}[0, \bar{r}_a]Q. \quad (4.22)$$

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

$$\varepsilon(Q) = \sum_{a=1}^N m_a \left\| [0, \bar{\delta}_a] \right\|^2 = \sum_{a=1}^N m_a |\bar{\delta}_a|^2 = \min. \quad (4.23)$$

Норма кватерниона  $Q$  должна быть единичной, ввиду ортогональности преобразования вращения координатной системы. Так как норма произведения кватернионов равна произведению их норм, условие минимума в уравнении (4.23) не будет нарушено, если уравнение (4.22) умножить слева на  $Q$ :

$$Q[0, \bar{\delta}_a] = Q[0, \bar{R}_a] - [0, \bar{r}_a]Q. \quad (4.24)$$

В таком случае сумма масс-взвешенных квадратов остаточных невязок  $\varepsilon(Q)$  примет следующую форму,

$$\varepsilon(Q) = \sum_{a=1}^N m_a \left\| Q[0, \bar{\delta}_a] \right\|^2 = \sum_{a=1}^N m_a \left\| \left[ -\bar{q} \cdot (\bar{R}_a - \bar{r}_a), q_1(\bar{R}_a - \bar{r}_a) + \bar{q} \times (\bar{R}_a + \bar{r}_a) \right] \right\|^2. \quad (4.25)$$

Не составит особого труда показать, что функционал  $\varepsilon(Q)$  может быть представлен следующей квадратичной формой:

$$\varepsilon(Q) = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ q_4 \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ q_4 \end{pmatrix}, \quad (4.26)$$

в которой элементы матрицы  $C$  определены следующим образом:

$$\begin{aligned} C_{11} &= \sum_{a=1}^N m_a (x_{-a}^2 + y_{-a}^2 + z_{-a}^2), & C_{12} &= \sum_{a=1}^N m_a (y_{+a}z_{-a} - y_{-a}z_{+a}), \\ C_{13} &= \sum_{a=1}^N m_a (x_{-a}z_{+a} - x_{+a}z_{-a}), & C_{14} &= \sum_{a=1}^N m_a (x_{+a}y_{-a} - x_{-a}y_{+a}), \\ C_{22} &= \sum_{a=1}^N m_a (x_{-a}^2 + y_{+a}^2 + z_{+a}^2), & C_{23} &= \sum_{a=1}^N m_a (x_{-a}y_{-a} - x_{+a}y_{+a}), \\ C_{24} &= \sum_{a=1}^N m_a (x_{-a}z_{-a} - x_{+a}z_{+a}), & C_{33} &= \sum_{a=1}^N m_a (x_{+a}^2 + y_{-a}^2 + z_{+a}^2), \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$C_{34} = \sum_{a=1}^N m_a (y_{-a} z_{-a} - y_{+a} z_{+a}), \quad C_{44} = \sum_{a=1}^N m_a (x_{+a}^2 + y_{+a}^2 + z_{-a}^2),$$

Здесь использованы обозначения:  $\xi_{+a} = \Xi_a + \xi_a$ ,  $\xi_{-a} = \Xi_a - \xi_a$ , причем заглавные греческие буквы  $\Xi = X, Y, Z$  обозначают координаты ядер в равновесной системе, а строчные буквы  $\xi = x, y, z$  – координаты атомов в системе центра масс смещенной конфигурации.

Если собственный вектор  $V$  матрицы  $C$  выбрать в качестве кватерниона  $Q$  в уравнении (4.26), то значение квадратичной формы будет равно соответствующему собственному значению  $\lambda$ , умноженному на квадрат нормы собственного вектора, то есть

$$\varepsilon(V) = V^\dagger C V = V^\dagger \lambda V = \lambda |V|^2. \quad (4.28)$$

Так как собственные векторы обычно нормализованы, значение функционала  $\varepsilon(V)$  суть величина соответствующего собственного значения. Легко показать, что собственные значения матрицы  $C$  неотрицательны. Очевидно, что минимальное значение суммы масс-взвешенных квадратов остаточных невязок равно минимальному собственному значению матрицы  $C$ . Соответствующий собственный вектор можно трактовать как кватернион, описывающий ортогональное преобразование к МФКС Эккарта.

Решение проблемы минимизации суммы масс-взвешенных уклонений между двумя ядерными конфигурациями сводит решение основной проблемы поиска МФКС Эккарта к тривиальной и численно стабильной проблеме собственных значений. В принципе, проблема собственных значений для симметрической матрицы размера  $4 \times 4$  может быть решена посредством поиска корней характеристического полинома [352]. Корни такого полинома четвертой степени, в принципе, могут быть найдены аналитически, а следовательно проблема поиска МФКС Эккарта для произвольной молекулы может быть решена в замкнутой форме, что является новым нетривиальным результатом.

#### § 4.6. Численный пример: молекула воды

В качестве иллюстрации возможностей предлагаемого метода, а также для сравнения с результатами потенциальных новых реализаций поиска МФКС Эккарта, мы провели численный эксперимент для молекулы воды,  $H_2O$ . Все вычисления проводились с использованием «двойной точности» для вещественных чисел с плавающей точкой (64 бита). Геометрические параметры молекулы рассчитывались квантово-механически [73]

с использованием квантово-механического метода/базиса MP2/aug-cc-pVTZ. Оптимизированная длина связи равна  $r_e(\text{OH}) = 0.96137027 \text{ \AA}$ , а валентный угол равен  $\angle(\text{HOH}) = 127.94547^\circ$ . Атомные координаты в системе главных осей молекулы (ось O–Z совмещена с осью симметрии  $C_2$ ) представлены в Таблице 1.

Для определения МФКС Эккарта, атом кислорода был смещен на произвольно заданный вектор (0.05, 0.05, 0.0). Далее, было проведено сравнение предлагаемого кватернионного метода минимизации MWSD с методом «грубой силы», то есть численным решением уравнений (4.3).

Оптимизация целевой функции, как суммы невязок для трех вращательных условий Эккарта, записанных посредством тригонометрических функций углов Эйлера, проводилась численным методом Бройдена-Флетчера-Гольфарба-Шанно (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) [356]. Были получены следующие величины углов Эйлера (в градусах):  $\theta = 5.1229451^\circ$ ,  $\varphi = 19.363965^\circ$ ,  $\chi = -19.292339^\circ$ . Эти величины отвечают остаточной невязке в уравнениях (4.3) порядка  $\sim 10^{-13}$ . Матрица направляющих косинусов, полученная из оптимизированных углов Эйлера с использованием определения (4.1), имеет следующий численный вид:

$$U = \begin{pmatrix} 0.99644220 & 0.0 & -0.08427893 \\ -0.00249522 & 0.99956162 & -0.02950141 \\ 0.08424198 & 0.02960675 & 0.99600539 \end{pmatrix}. \quad (4.29)$$

Прямой метод расчета матрицы направляющих косинусов на первом шаге требует расчета симметрической матрицы (4.27), что в привело к следующему результату:

$$C = \begin{pmatrix} 0.00895035 & & & & \\ 0.10582126 & 7.14533839 & & & \\ -0.10582126 & 0.0 & 2.51123114 & & \\ 0.0 & -0.10582126 & -0.10582126 & 4.64305759 & \\ & & & & \end{pmatrix}. \quad (4.30)$$

Диагонализация этой матрицы дал следующие величины собственных значений в убывающем порядке:  $\lambda_1 = 7.15137244$ ,  $\lambda_2 = 4.64385230$ ,  $\lambda_3 = 2.51043643$  и  $\lambda_4 = 0.00291629$ . Минимальное собственное значение ( $\lambda_4$ ) отвечает собственному вектору  $V_4 = (0.99900065, -0.01479182, 0.04217237, 0.00062443)$ . Использование уравнения (4.12) для построения матрицы направляющих косинусов на основе соответствующего кватерниона дало результат, численно идентичный полученному ранее прямой оптимизацией углов Эйлера. При этом остаточная невязка в условиях Эккарта имела порядок  $\sim 10^{-17}$ .

Таблица 4.1. Декартовы координаты ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ , в Å) молекулы воды для равновесной, смещенной, центра масс, и молекулярно-фиксированной (МФКС Эккарта) координатных системах.<sup>1</sup>

Атом	Равновесная	Смещенная	Система центра масс	МФКС Эккарта
О (1)	0.0	0.05000000	0.00559574	0.0
	0.0	0.05000000	0.00559574	0.00362754
	0.06615931	0.0	0.06615931	0.06653210
Н (2)	0.0	0.0	-0.04440426	0.0
	0.75813308	0.0	0.71372882	0.72901492
	-0.52499806	0.0	-0.52499806	-0.50551041
Н (3)	0.0	0.0	-0.04440426	0.0
	-0.75813308	0.0	-0.80253733	-0.78658654
	-0.52499806	0.0	-0.52499806	-0.55040211

<sup>1</sup>Использованная масса атома кислорода равна 15.99491502 а.е.м., масса атома водорода равна 1.00782522 а.е.м.

#### § 4.7. Выводы к главе 4

Выбор МФКС Эккарта для молекулы со смещенными из положения равновесия атомами является одной из краеугольных проблем квантовой механики молекул и колебательно-вращательной спектроскопии. Надлежащий выбор МФКС обеспечивает оптимальное разделение колебаний и вращения молекулы как целого движений, что обусловлено выполнением условий Эккарта. Ортогональное преобразование, ответственное за вращение системы координат равновесной молекулы и совмещающее ее оси с осями МФКС Эккарта, может быть описано набором трех углов Эйлера или просто элементами  $3 \times 3$  ортогональной матрицы представляющих косинусов. В общем случае, поиск МФКС Эккарта является нетривиальной проблемой.

МФКС Эккарта может быть найдена аналитически в простых случаях (например, трехатомные, плоские, и высокосимметричные молекулы). Во многих исследованиях колебательных и колебательно-вращательных спектров малых молекул зачастую

используется матричный метод, основанный на симметризации особой  $3 \times 3$  матрицы [325,348]. В контексте задач колебательно-вращательной спектроскопии, в литературе недооценены преимущества альтернативного метода определения МФКС путем минимизации MWSD, основанного на кватернионной технике и подходящего для молекул любого размера и сложности (в рамках стандартных условий Эккарта). Сфера применения этого метода шире, чем молекулярная спектроскопия; он в равной степени может быть использован в биохимии и кристаллографии.

Таким образом, можно сформулировать следующий вывод. Показано, что определение молекулярно-фиксированной системы координат (МФКС) Эккарта удобно проводить с помощью минимизации суммы масс-взвешенных квадратов расстояний между атомами в равновесной и смещенной конфигурациях, а также с использованием формализма кватернионов. Указанный минимум отвечает наименьшему собственному значению особой симметрической матрицы  $4 \times 4$ , зависящей от масс атомов и их декартовых координат в обеих конфигурациях. Соответствующий собственный вектор суть кватернион, описывающий ортогональное преобразование к МФКС Эккарта. Таким образом, эта проблема может быть решена в замкнутой форме, что является важным результатом для теории строения и динамики молекул.

## ГЛАВА 5. Методы расчета исходных данных и численно-аналитический подход к решению ангармонической колебательной задачи

### § 5.1. Методы расчета ангармонической части силового поля и электрооптических свойств исследуемой молекулы

Для решения ангармонической колебательной задачи с помощью метода  $CVPT_{n+WK}(n=2,4,\dots)$  необходимо знать численные значения молекулярных постоянных, входящих в колебательный гамильтониан Ватсона (2.3). К необходимым молекулярным постоянным относятся гармонические частоты  $\omega_r$ , ангармонические силовые постоянные в нормальных координатах (кубические  $\phi_{rst}$ , квартичные  $\phi_{rstu}$  и более высокого порядка), а также вращательные и кориолисовы постоянные  $B_e^\alpha$ ,  $\zeta_{rs}^\alpha$ . Для расчета интенсивностей требуется знание коэффициентов разложения в ряд Тейлора по нормальным координатам тензорных компонент дипольного момента и поляризуемости, начиная с равновесных значений. При этом следует помнить, что для расчета по  $CVPT$  в  $n$ -ном порядке требуется знание силовых постоянных вплоть до  $n+2$ -ой степени, а для расчета интенсивностей требуется знание производных вплоть до  $n+1$ -ой степени.

Удобным способом получения требуемых высших силовых постоянных и производных от электрооптических параметров (ЭОП) является численное дифференцирование низших производных (или собственно величин нулевого порядка, таких как электронная энергия, дипольный момент или поляризуемость), доступных для соответствующего используемого квантово-механического метода [357,112,358]. Именно такой подход был использован в настоящей работе. Эта техника численного дифференцирования требует учета ряда теоретических соображений и решения некоторых задач прикладного характера.

Численный расчет производных ЭОП должен проводиться с учетом того, что векторы дипольного момента и тензор поляризуемости жестко привязаны к молекулярно-фиксированной системе координат (МФКС) Экарта (см. Главу 4). В связи с этим, а также для уменьшения размерности задачи и соответственно времени счета, дифференцирование целесообразно проводить непосредственно в прямолинейных нормальных координатах, смещения вдоль которых на конечные расстояния автоматически соблюдают колебательно-вращательные условия Экарта. Собственно



молекулярные конфигурации, смещенные вдоль нормальных координат (кодируемые в декартовых координатах), нетрудно рассчитать, зная матрицу производных от декартовых координат по нормальным и задавая величину смещения.

Далее, необходим интерфейс между программой для решения ангармонической колебательной задачи (ANCO) и квантово-механическим программным пакетом, обеспечивающим расчет молекулярных свойств, в качестве которого использовалась программа Gaussian'09 (G09) [73]. Для успешной работы такого интерфейса необходимо автоматически создавать файлы входных данных G09, содержащие информацию о смещенной конфигурации, о методе расчета и требуемых свойствах. После проведения всех квантово-механических расчетов рассчитанные данные необходимо импортировать в программу ANCO. Для этой цели использовалась опция G09 “%Chk=Molecule\_0000”, с помощью которой задавалось имя файла в двоичном формате (“Checkpoint file”), в который автоматически записываются все ключевые результаты квантово-механических расчетов. Суффикс “\_0000” кодирует внутренний номер смещенной конфигурации с учетом размеров сетки дифференцирования. После завершения расчетов по программе G09 для всех смещенных конфигураций указанные двоичные файлы (\*.chk) конвертировались в текстовый формат (\*.fch) с помощью стандартной утилиты FormChk для последующего чтения программой ANCO. Указанные текстовые файлы (\*.fch) состоят из разделов с текстовыми заголовками, за которыми следуют соответствующие молекулярные свойства, представленные в атомных единицах (хартри, бор ( $A_0$ ) и т.д.). Например, полная электронная энергия (для молекулы воды) кодируется строкой вида ('R' – real number):

```
Total Energy      R      -7.632899240004944E+01
```

Файлы с расширением \*.fch также содержат декартовы координаты атомов, которым соответствуют все итоговые данные. Особенность программы G09 состоит в том, что молекула в выходном файле может быть непредсказуемым образом повернута по сравнению с исходными декартовыми координатами. Поэтому потребовалось решить дополнительную прикладную задачу о совмещении двух молекулярных конфигураций путем вращения импортированной молекулы вокруг различных осей и определения ортогональной матрицы итогового поворота. Далее, все молекулярные свойства должны быть соответствующим образом трансформированы с помощью найденной

ортогональной матрицы. Наконец, молекулярные свойства переводились из атомных единиц в системные (СГСЭ).

Расчет в четвертом порядке (CVPT4) требует знания секстичного силового поля и компонент ЭОП пятого порядка, в то время как программа G09 в обычном варианте (например, для метода MP2) предоставляет только аналитические вторые производные от электронной энергии и первые производные от дипольного момента, а также компоненты тензора поляризуемости (по запросу могут рассчитываться также первые производные). Поэтому необходимо воспользоваться конечно-разностной схемой численного дифференцирования, которая могла бы эффективно рассчитывать как минимум четвертые производные от доступных молекулярных свойств. При этом для экономии можно ограничиться лишь двумерным дифференцированием, что даст две дополнительных независимых переменных дифференцирования в дополнение к имеющимся двум (для гармонических силовых постоянных) или одной (для первых производных от компонент ЭОП). Трехмерное численное дифференцирование (также для большего числа измерений) проводить нецелесообразно из-за значительных накладных расходов и меньшей степени важности получаемых параметров. Таким образом, необходима конечно-разностная схема для получения от первых до четвертых производных, при этом шаг сетки целесообразно выбрать постоянным и одинаковым для одно- и двумерного дифференцирования. Одномерное дифференцирование относительно экономично, поэтому можно увеличить число узлов сетки от минимально необходимого (5 узлов для четвертых производных) до 7 или 9, по выбору оператора. Дополнительные узлы обеспечивают большую точность и стабильность расчета, а также тестируют потенциал для больших амплитуд колебаний атомов относительно положения равновесия.

Математические справочники (см., например, [265]) содержат множество конечно-разностных схем, но для повышения надежности расчетов мы провели автоматизированный вывод требуемых формул с помощью системы аналитических вычислений *Maple* [298]. Ниже дается сводка формул для конечно-разностных схем численного дифференцирования с равноотстоящими узлами сетки (с шагом  $h$ ) и числом узлов, равным 3, 5, 7, 9 и 11 (последняя схема использовалась для выбора оптимального шага). Нижний индекс означает номер узла:

(а) Трехточечная схема:

$$\frac{d}{dx} f(x) = -\frac{1}{2h}(-f_1 + f_{-1}), \quad (5.1)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} f(x) = \frac{1}{h^2}(-2f_0 + f_1 + f_{-1}). \quad (5.2)$$

(б) Пятиточечная схема:

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{1}{12h}[8(f_1 - f_{-1}) - (f_2 - f_{-2})], \quad (5.3)$$

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{1}{12h^2}[30f_0 - 16(f_1 - f_{-1}) + (f_2 - f_{-2})], \quad (5.4)$$

$$\frac{d^3 f(x)}{dx^3} = -\frac{1}{2h^3}[2(f_1 - f_{-1}) - (f_2 - f_{-2})], \quad (5.5)$$

$$\frac{d^4 f(x)}{dx^4} = \frac{1}{h^4}[6f_0 - 4(f_1 + f_{-1}) + (f_2 + f_{-2})], \quad (5.6)$$

(в) Семиточечная схема:

$$\frac{d}{dx} f(x) = \frac{1}{60h}[45(f_1 - f_{-1}) - 9(f_2 - f_{-2}) + (f_3 - f_{-3})], \quad (5.7)$$

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{1}{180h^2}[490f_0 - 270(f_1 + f_{-1}) + 27(f_2 + f_{-2}) - 2(f_3 + f_{-3})], \quad (5.8)$$

$$\frac{d^3 f(x)}{dx^3} = -\frac{1}{8h^3}[13(f_1 - f_{-1}) - 8(f_2 - f_{-2}) + (f_3 - f_{-3})], \quad (5.9)$$

$$\frac{d^4 f(x)}{dx^4} = \frac{1}{6h^4}[56f_0 - 39(f_1 + f_{-1}) + 12(f_2 + f_{-2}) - (f_3 + f_{-3})]. \quad (5.10)$$

(г) Девятиточечная схема:

$$\frac{d}{dx} f(x) = \frac{1}{840h}[672(f_1 - f_{-1}) - 168(f_2 - f_{-2}) + 32(f_3 - f_{-3}) - 3(f_4 - f_{-4})], \quad (5.11)$$

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{1}{5040h^2} \left[ \begin{array}{l} 14350f_0 - 8064(f_1 + f_{-1}) + 1008(f_2 + f_{-2}) \\ -128(f_3 + f_{-3}) + 9(f_4 + f_{-4}) \end{array} \right], \quad (5.12)$$

$$\frac{d^3 f(x)}{dx^3} = -\frac{1}{240h^3}[488(f_1 - f_{-1}) - 338(f_2 - f_{-2}) + 72(f_3 - f_{-3}) - 7(f_4 - f_{-4})], \quad (5.13)$$

$$\frac{d^4 f(x)}{dx^4} = \frac{1}{240h^4}[2730f_0 - 1952(f_1 + f_{-1}) + 676(f_2 + f_{-2}) - 96(f_3 + f_{-3}) + 7(f_4 + f_{-4})]. \quad (5.14)$$

(д) Одиннадцатиточечная схема:

$$\frac{d}{dx} f(x) = \frac{1}{2520h}[2100(f_1 - f_{-1}) - 600(f_2 - f_{-2}) + 150(f_3 - f_{-3}) - 25(f_4 - f_{-4}) + 2(f_5 - f_{-5})], \quad (5.15)$$

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{1}{25200h^2} [73766f_0 - 42000(f_1 + f_{-1}) + 6000(f_2 + f_{-2}) - 1000(f_3 + f_{-3}) + 125(f_4 + f_{-4}) - 8(f_5 + f_{-5})] \quad (5.16)$$

$$\frac{d^3 f(x)}{dx^3} = -\frac{1}{30240h^3} [70098(f_1 - f_{-1}) - 52428(f_2 - f_{-2}) + 14607(f_3 - f_{-3}) - 2522(f_4 - f_{-4}) + 205(f_5 - f_{-5})] \quad (5.17)$$

$$\frac{d^4 f(x)}{dx^4} = \frac{1}{15120h^4} [192654f_0 - 140196(f_1 + f_{-1}) + 52428(f_2 + f_{-2}) - 9738(f_3 + f_{-3}) + 1261(f_4 + f_{-4}) - 82(f_5 + f_{-5})] \quad (5.18)$$

Важной частью численного расчета производных от молекулярных свойств является выбор шага численного дифференцирования. Для нахождения оптимального шага сетки мы провели серию расчетов производных от электронной энергии молекулы фтористого водорода. Эта молекула была подробно изучена с теоретической точки зрения в недавней работе [25]. Мы использовали квантово-механический метод MP2/aug-cc-pVQZ, варьируя шаг вдоль координаты растяжения связи: 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, и 0.03 Å. Равновесное оптимизированное межъядерное расстояние  $r_e(\text{H-F})$  было найдено равным 0.91869 Å при экспериментальной величине 0.91681 Å. Теоретическая гармоническая частота колебания оказалась равной 4137.42  $\text{cm}^{-1}$ , эксперимент дает величину 4138.3  $\text{cm}^{-1}$  [25]. Далее рассчитывались производные  $\partial^n E / \partial r^n$  электронной энергии от вторых до шестых по координате отклонения от равновесной геометрии  $r$  (при наличии необходимого числа узлов сетки) и изучалась их согласованность при расширении схемы. Результаты расчета сведены воедино в Таблице 5.1.

Анализ результатов, представленных в этой таблице, позволяет сделать следующие выводы. Численная стабильность возникает преимущественно начиная с 7-точечных схем. Что касается шага сеток, более стабильны схемы с  $h = 0.010$  Å и  $0.020$  Å, это вероятно говорит о существовании нескольких (в том числе разнонаправленных) факторов, что в итоге приводит к существованию более одного максимума точности. Однако на уровне шестых производных более предпочтительной выглядит схема с  $h = 0.020$  Å. Этот вывод согласуется с результатами, полученными Миллзом и Чазаром [359]. Факторы, влияющие на точность численного дифференцирования, также обсуждались в работах [112,357,358]. В частности, отмечалось, что при малом размере шага числитель (разница в энергии или ее производных) становится слишком маленьким по сравнению с параметром сходимости в методе ССП. При использовании

метода функционала плотности (DFT) возникает новая проблема ввиду ошибок численного интегрирования, поэтому этот метод характеризуется меньшей численной устойчивостью и требует большего размера шага сетки [112,357,358].

Таблица 5.1. Зависимость конечно-разностных производных от электронной энергии (атто джоуль) молекулы фтористого водорода (MP2/aug-cc-pVQZ) по межъядерному расстоянию (Å) от числа узловых точек и шага сетки.

Производная	$h=0.010\text{Å}$	$h=0.015\text{Å}$	$h=0.020\text{Å}$	$h=0.025\text{Å}$	$h=0.030\text{Å}$
$\partial E / \partial R(11)$	-0.00000002	0.00000012	-0.00000009	-0.00000043	-0.00000003
$\partial^2 E / \partial R^2(3)$	9.65655618	9.66145482	9.66831662	9.67714544	9.68794640
$\partial^2 E / \partial R^2(5)$	9.65263604	9.65262430	9.65259454	9.65253298	9.65240706
$\partial^2 E / \partial R^2(7)$	9.65263894	9.65263716	9.65264165	9.65265045	9.65264196
$\partial^3 E / \partial R^3(9)$	9.65263912	9.65263509	9.65264228	9.65265328	9.65263984
$\partial^3 E / \partial R^3(11)$	9.65263925	9.65263307	9.65264291	9.65265599	9.65263990
$\partial^3 E / \partial R^3(5)$	-70.37715145	-70.48181314	-70.62803189	-70.81610919	-71.04931439
$\partial^3 E / \partial R^3(7)$	-70.29341517	-70.29425021	-70.29084078	-70.28606200	-70.28380961
$\partial^3 E / \partial R^3(9)$	-70.29326192	-70.29649603	-70.29242869	-70.28962941	-70.29368829
$\partial^3 E / \partial R^3(11)$	-70.29311810	-70.29819385	-70.29215011	-70.28865076	-70.29349036
$\partial^4 E / \partial R^4(5)$	470.41761436	470.96130527	471.66252221	472.55919804	473.85775069
$\partial^4 E / \partial R^4(7)$	469.98208860	470.10355941	469.89592395	469.73998666	469.94290621
$\partial^4 E / \partial R^4(9)$	469.95331237	470.25441139	469.87010434	469.66618860	469.98138466
$\partial^4 E / \partial R^4(11)$	469.93043723	470.40758197	469.84340795	469.59206622	469.98011212
$\partial^5 E / \partial R^5(7)$	-3349.450756	-3334.4521108	-3371.9110874	-3392.3020033	-3402.243451
$\partial^5 E / \partial R^5(9)$	-3358.210461	-3277.4154727	-3349.2264906	-3359.6856712	-3339.521622
$\partial^5 E / \partial R^5(11)$	-3367.785022	-3227.1709928	-3353.8639806	-3370.1118732	-3340.986068
$\partial^6 E / \partial R^6(7)$	26131.545449	22873.070307	26498.941596	27064.423836	26098.964518
$\partial^6 E / \partial R^6(9)$	28600.265987	17126.680858	27052.306038	28076.541472	25732.504558
$\partial^6 E / \partial R^6(11)$	30874.350927	10326.938937	27718.756152	29261.026472	25746.625707

Для прояснения ситуации с выбором оптимального шага был проведен дополнительный численный эксперимент с использованием нелинейной внутренней координаты Саймонса-Парра-Финлана  $\rho$  [241], определяемую следующим образом через равновесное межъядерное расстояние  $R_e$  и соответствующую переменную  $r$ :

$$\rho = \frac{r - R_e}{r} = 1 - \frac{R_e}{r}, \quad r = \frac{R_e}{1 - \rho}. \quad (5.19)$$

Суть эксперимента состояла в том, что производные  $\frac{d^n}{d\rho^n}E$  можно рассчитывать либо напрямую, давая приращения по нелинейной координате  $\rho$ , либо применяя цепное правило и рассчитывая производные косвенно, на основе производных от энергии по обычной координате  $r$  и производных координат вида,

$$\frac{\partial r}{\partial \rho} = \frac{R_e}{(1 - \rho)^2}, \quad \frac{\partial^2 r}{\partial \rho^2} = 2 \frac{R_e}{(1 - \rho)^3}, \quad \frac{\partial^3 r}{\partial \rho^3} = 6 \frac{R_e}{(1 - \rho)^4}, \quad \frac{\partial^4 r}{\partial \rho^4} = 24 \frac{R_e}{(1 - \rho)^5}. \quad (5.20)$$

Полученные результаты сравнения производных из двух источников свидетельствуют о предпочтительности схемы численного дифференцирования с  $h = 0.020 \text{ \AA}$ .

Таким образом, при одномерном дифференцировании аналитических вторых производных от энергии целесообразно использовать 9-точечную схему численного дифференцирования (уменьшая число точек до 7 или даже 5, если это требуют соображения экономии), в то время как двумерное дифференцирование с 5-точечной схемой (сетка  $5 \times 5$  потребует провести дополнительный расчет для 16 точек, поскольку для нулевых приращений одной из переменных данные уже получены при одномерном дифференцировании) позволяет получить достаточно точные четвертые производные от дифференцируемых величин, то есть секстичные силовые постоянные с четырьмя различными индексами в случае потенциала.

В общем, одномерное дифференцирование продуцирует производные  $(m+n)$ -го порядка с максимально  $m+1$  различными индексами, где  $m$  – порядок исходного молекулярного свойства, а  $n$  – порядок дифференцирования. Двумерное дифференцирование создает производные  $(m+n+k)$ -го порядка с максимально  $m+2$  различными индексами, где  $n, k$  – порядки дифференцирования вдоль двух координат. В теории, последовательность дифференцирования по различным координатам не играет роли, однако фактически производные несколько различаются и проводится их усреднение.

## § 5.2. Расчет вероятностей переходов в ИК спектрах

Каноническая теория возмущений Ван Флека предоставляет удобную возможность расчета матричных элементов не только оператора полной энергии, но и произвольного оператора физической величины  $\Theta$ , представленного в виде разложения по степеням координат в точке равновесия. Как было предложено в ранних работах [183,184], матричный элемент перехода с ангармоническими волновыми функциями может быть перегруппирован таким образом, что каноническое преобразование  $U$  будет действовать не на волновую функцию нулевого приближения, а на сам оператор физической величины  $\Theta$ :

$$\langle \Phi^{(a)} | \Theta | \Phi^{(b)} \rangle = \langle (U^{-1} \Phi_0^{(a)}) | \Theta | U^{-1} \Phi_0^{(b)} \rangle = \langle \Phi_0^{(a)} | U \Theta U^{-1} | \Phi_0^{(b)} \rangle. \quad (5.21)$$

Рассмотрим этот вопрос более детально применительно к эффективному оператору дипольного момента  $\mu_\alpha = \mu_\alpha(q)$ .

Для больцмановского распределения молекул при абсолютной температуре  $T$  интегральный коэффициент поглощения электрического дипольного перехода  $a \leftarrow b$  выражается следующей формулой [108,319]:

$$I^{(ab)} = \int \varepsilon(\nu) d\nu = \frac{8\pi^3 N_A}{3hcQ} \nu^{(ab)} S^{(ab)} \left[ e^{-E^{(b)}/kT} - e^{-E^{(a)}/kT} \right], \quad (5.22)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\nu^{(ab)}$  – волновое число перехода, и  $Q$  – колебательная сумма по состояниям. Уравнение (5.22) также содержит силу линии электрического дипольного перехода,

$$S^{(ab)} = \sum_\alpha \left| \langle \Psi^{(a)} | M_\alpha | \Psi^{(b)} \rangle \right|^2, \quad (5.23)$$

где  $\Psi^{(a)}$  и  $\Psi^{(b)}$  суть полные волновые функции, отвечающие невырожденным состояниям  $E^{(a)}$  и  $E^{(b)}$ , в то время как  $M_\alpha$  суть  $\alpha$ -компонента оператора дипольного момента молекулы в лабораторной системе координат ( $\alpha = X, Y, Z$ ). Квантово-механическая форма оператора  $M_\alpha$  основана на классическом выражении для функции дипольного момента молекулы,

$$M_\alpha = e \sum_{i=1}^m Z_i \bar{r}_i - e \sum_{k=1}^n \bar{r}_k, \quad (5.24)$$

где  $e$  – элементарный заряд,  $Z_i$  – заряд  $i$ -го ядра, а  $\bar{r}_i, \bar{r}_k$  суть  $\alpha$ -компоненты координат  $i$ -го ядра и  $k$ -го электрона, соответственно. В рамках приближения Борна-Оппенгеймера

волновая функция молекулы представлена произведением электронной и ядерной составляющих, что позволяет проводить независимое интегрирование по координатам электронов и ядер при расчете матричных элементов (5.23). Следовательно, выражение (5.23) может быть представлено в виде

$$S^{(ab)} = \sum_{\alpha} \left| \left\langle \Phi^{(a)} \left| \sum_{\beta} \varphi_{\alpha\beta} \mu_{\alpha}(q) \right| \Phi^{(b)} \right\rangle \right|^2, \quad (5.25)$$

где  $\Phi^{(a)}, \Phi^{(b)}$  суть колебательно-вращательные волновые функции,  $\varphi_{\alpha\beta}(\rho)$  суть матрица направляющих косинусов, связывающая координатную систему центра масс ( $\alpha = X, Y, Z$ ) с молекулярно-фиксированной координатной системой ( $\beta = \xi, \eta, \zeta$ ), определяемой условиями Экарта и зависящей от вращательных операторов, а  $\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}(q)$  суть эффективный оператор дипольного момента, как функция нормальных координат  $q_i$ . Следуя работам [193,360], мы рассматриваем чисто колебательные переходы, так что сила линии дипольного перехода дается выражением

$$S^{(ab)} = \sum_{\alpha} \left| \left\langle \Phi^{(a)} \left| \mu_{\alpha} \right| \Phi^{(b)} \right\rangle \right|^2. \quad (5.26)$$

Существует две возможности расчета матричных элементов в уравнении (5.26). В рамках операторной теории возмущений CVPT ангармонические волновые функции могут быть получены из функций нулевого приближения с использованием явной формы операторов  $S_k$ ,

$$\Phi = U^{-1} \Phi_0 = \dots \cdot \exp(-i\lambda^2 S_2) \cdot \exp(-i\lambda S_1) \cdot \Phi_0. \quad (5.27)$$

Здесь экспоненты должны быть разложены в ряд Тейлора (2.13) и далее рассмотрены лишь слагаемые со степенями  $\lambda$  не выше используемого порядка теории возмущений.

Однако, существует более удобный способ расчета матричных элементов в (5.26). Вместо преобразования волновых функций гармонического осциллятора, можно подвергнуть преобразованию сам оператор дипольного момента [193,183,184,186-188,190,191,194,281,361], а затем рассчитать матричный момент преобразованного оператора в удобном базисе,

$$\left\langle \Phi^{(a)} \left| \mu_{\alpha} \right| \Phi^{(b)} \right\rangle = \left\langle \Phi_0^{(a)} \left| U \mu_{\alpha} U^{-1} \right| \Phi_0^{(b)} \right\rangle = \left\langle \Phi_0^{(a)} \left| M_{\alpha} \right| \Phi_0^{(b)} \right\rangle. \quad (5.28)$$

В таком случае, эффективный оператор  $\mu_{\alpha}$  раскладывают по нормальным координатам,

$$\mu_{\alpha}(q) = \mu_{\alpha}^0 + \sum_r \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial q_r} q_r + \frac{1}{2} \sum_{rs} \frac{\partial^2 \mu_{\alpha}}{\partial q_r \partial q_s} q_r q_s + \frac{1}{6} \sum_{rst} \frac{\partial^3 \mu_{\alpha}}{\partial q_r \partial q_s \partial q_t} q_r q_s q_t + \dots, \quad (5.29)$$



где численные значения производных рассчитываются в точке равновесия. Далее разложение группируется по порядкам малости,

$$\mu_\alpha^{[0]} = \mu_\alpha^0 + \sum_r \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial q_r} q_r, \quad \mu_\alpha^{[1]} = \frac{1}{2} \sum_{rs} \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial q_r \partial q_s} q_r q_s, \quad \mu_\alpha^{[2]} = \frac{1}{6} \sum_{rst} \frac{\partial^3 \mu_\alpha}{\partial q_r \partial q_s \partial q_t} q_r q_s q_t. \quad (5.30)$$

Во втором порядке, выполняя двойное каноническое преобразование, нетрудно получить следующее выражение для эффективного оператора дипольного момента:

$$M_\alpha = \left( \mu_\alpha^{[0]} + i[S_1, \mu_\alpha^{[0]}] - \frac{1}{2} [S_1, [S_1, \mu_\alpha^{[0]}]] + i[S_2, \mu_\alpha^{[0]}] \right) + \left( \mu_\alpha^{[1]} + i[S_1, \mu_\alpha^{[1]}] \right) + \mu_\alpha^{[2]}. \quad (5.31)$$

Зная явный аналитический вид генераторов  $S_1$  и  $S_2$  [91,93,94], можно определить форму оператора  $M_\alpha$ , и далее, в соответствии с типом колебательного перехода (фундаментальный, обертона, комбинационный тон и т.п.), рассчитать матричный элемент в базисе нулевого порядка [193].

Ввиду громоздкости выражения для интенсивности фундаментального перехода, полученного в [193], воспроизводить его нецелесообразно. Позднее были получены и уточнены более компактные выражения [114,180,196-198,200,201]. Для матричных элементов, отвечающих обертонам и составным частотам, отвечающих квантовым числам  $\nu_r$ , справедливы следующие формулы, где  $\omega_r$  и  $K_{rrr}$  обозначают квадратичные и кубические силовые постоянные, соответственно [193]:

$$\langle \Phi_0(\nu_r, \nu_s, \dots) | M_\alpha | \Phi_0(\nu_r + 2, \nu_s, \dots) \rangle = \sqrt{\frac{(\nu_r + 1)(\nu_r + 2)}{16}} \times \left[ \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial q_r \partial q_r} + 2 \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial q_r} \frac{K_{rrr}}{\omega_r} + \sum_{s \neq r} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial q_s} K_{rrs} \left( \frac{1}{2\omega_r - \omega_s} - \frac{1}{2\omega_r + \omega_s} \right) \right], \quad (5.32)$$

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_0(\nu_r, \nu_s, \nu_t, \dots) | M_\alpha | \Phi_0(\nu_r + 1, \nu_s + 1, \nu_t, \dots) \rangle = \\ & = \sqrt{\frac{(\nu_r + 1)(\nu_s + 1)}{4}} \left( \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial q_r \partial q_s} + \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial q_r} \frac{2K_{rrs}\omega_r}{\omega_s(2\omega_r + \omega_s)} + \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial q_s} \frac{2K_{ssr}\omega_s}{\omega_r(2\omega_s + \omega_r)} \right) + \\ & + \sqrt{\frac{(\nu_r + 1)(\nu_s + 1)}{4}} \sum_{t \neq r, s} \left[ \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial q_t} \frac{K_{rst}}{2} \left( \frac{1}{\omega_r + \omega_s - \omega_t} - \frac{1}{\omega_r + \omega_s + \omega_t} \right) \right] \end{aligned} \quad (5.33)$$

Соответствующие интегральные интенсивности  $I$  (в единицах  $10^3 \times \text{м/моль}$ ) с учетом температурной зависимости ( $T$ ) равны ( $h, c, k$  – фундаментальные постоянные):

$$I(2\nu_r) = \frac{4\pi^3 N_A}{3hc^2} 2\nu_r \sum_\alpha \left| \langle \Phi_0(\nu_r, \nu_s, \dots) | M_\alpha | \Phi_0(\nu_r + 2, \nu_s, \dots) \rangle \right|^2 \times \frac{1 + \exp(-h\nu_r / kT)}{1 - \exp(-h\nu_r / kT)}, \quad (5.34)$$

$$I(\nu_r + \nu_s) = \frac{4\pi^3 N_A}{3hc^2} (\nu_r + \nu_s) \sum_{\alpha} \left| \langle \Phi_0(\nu_r, \nu_s, \nu_t, \dots) | M_{\alpha} | \Phi_0(\nu_r + 1, \nu_s + 1, \nu_t, \dots) \rangle \right|^2 \times \frac{1 + \exp(-hc(\nu_r + \nu_s) / kT)}{(1 - \exp(-hc\nu_r / kT))(1 - \exp(-hc\nu_s / kT))} \quad (5.35)$$

Таким образом, для расчета ангармонических интенсивностей по формулам (5.32-35) достаточно знания коэффициентов разложения эффективного оператора дипольного момента по степеням нормальных координат. Для расчета интенсивностей двухквантовых переходов (первых обертонов и составных частот) достаточно знать первые и вторые производные, а для интенсивностей фундаментальных частот необходимы также третьи [193].

### § 5.3. Расчет вероятностей переходов в спектрах комбинационного рассеяния

В спектроскопии комбинационного рассеяния [362,363] колебательные переходы определяются дипольным моментом  $\mu_i$ , индуцированным внешним электрическим полем  $E$ :

$$\mu_i = \hat{\alpha}_{\rho\sigma} E, \quad (5.36)$$

где  $\hat{\alpha}_{\rho\sigma}$  – оператор поляризуемости молекулы. По аналогии с оператором дипольного момента  $M_{\alpha}$ ,  $\hat{\alpha}_{\rho\sigma}$  приводится к эффективному оператору  $\alpha_{\rho\sigma}(q)$ , определяемого формулой [362,363,360]:

$$\alpha_{\rho\sigma}(q) = \frac{2\pi}{h} \sum_{r \neq g} \left( \frac{\langle e_b | \mu_{\rho} | e_r \rangle \langle e_r | \mu_{\sigma} | e_a \rangle}{\omega_{ra} - \omega_0} + \frac{\langle e_b | \mu_{\sigma} | e_r \rangle \langle e_r | \mu_{\rho} | e_a \rangle}{\omega_{ra} + \omega_0} \right), \quad (5.37)$$

где  $\rho, \sigma$  – оси молекулярной системы координат,  $|e_l\rangle$  – электронные волновые функции, где индексы  $a, b, g, r$  относятся, к начальному, конечному, основному и возбужденным состояниям, соответственно, а  $\omega_0$  – частота возбуждающего излучения. Оператор  $\alpha_{\rho\sigma}(q)$ , называемый тензором поляризуемости, вычисляют квантово-механически методом конечного поля [361].

В спектрах комбинационного рассеяния в качестве интенсивности  $i$ -ой полосы  $A_i$  целесообразно использовать нормализованное абсолютное дифференциальное сечение рассеяния (в единицах  $10^{-48}$  см<sup>6</sup> / стерадиан(ср) = Å<sup>6</sup>/ср) [362],

$$\frac{\partial \sigma_i}{\partial \Omega} (\omega_0 - \omega_i)^{-4} = \frac{(2\pi)^4}{45} \frac{hc}{8\pi^2 c^2 \omega_i} S(q_i) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{hc\omega_i}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (5.38)$$

поскольку эта величина не зависит от частоты возбуждающего излучения  $\omega_0$ . В Главе 7 интенсивности в спектрах КР представлены в этих единицах ( $\text{\AA}^6/\text{ср}$ ), обозначаемых в наших публикациях аббревиатурой RSU (Raman scattering units) [214,216].

Величина  $S(q_i) = 45\bar{\alpha}_i^2 + 7\gamma_i^2$  в формуле (5.38) – коэффициент активности КР, в которой инварианты  $\bar{\alpha}_i^2, \gamma_i^2$  (средняя поляризуемость и анизотропия) имеют вид [362,363,364]:

$$\bar{\alpha}_i^2 = \frac{1}{9} \left[ \langle v_a | \alpha_{xx} | v_b \rangle + \langle v_a | \alpha_{yy} | v_b \rangle + \langle v_a | \alpha_{zz} | v_b \rangle \right]^2, \quad (5.39)$$

$$\begin{aligned} \gamma_i^2 = & \frac{1}{2} \left[ \langle v_a | \alpha_{xx} | v_b \rangle - \langle v_a | \alpha_{yy} | v_b \rangle \right]^2 + \frac{1}{2} \left[ \langle v_a | \alpha_{yy} | v_b \rangle - \langle v_a | \alpha_{zz} | v_b \rangle \right]^2 + \\ & + \frac{1}{2} \left[ \langle v_a | \alpha_{zz} | v_b \rangle - \langle v_a | \alpha_{xx} | v_b \rangle \right]^2 + 3 \left[ \langle v_a | \alpha_{xy} | v_b \rangle^2 + \langle v_a | \alpha_{yz} | v_b \rangle^2 + \langle v_a | \alpha_{zx} | v_b \rangle^2 \right], \end{aligned} \quad (5.40)$$

где для компактности формул использовано обозначение  $\langle \Phi^{(a)} | \alpha_{xy} | \Phi^{(b)} \rangle = \langle v_a | \alpha_{xy} | v_b \rangle$ . Как и в случае оператора дипольного момента, компоненты эффективного оператора тензора поляризуемости в уравнении (5.37) можно разложить в ряд по нормальным координатам:

$$\alpha_{\rho\sigma}(q) = \alpha_{\rho\sigma}^0 + \sum_r \frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_r} q_r + \frac{1}{2} \sum_{rs} \frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_r \partial q_s} q_r q_s + \frac{1}{6} \sum_{rst} \frac{\partial^3 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_r \partial q_s \partial q_t} q_r q_s q_t + \dots \quad (5.41)$$

Для чисто гармонической задачи в разложении (5.41) ограничиваются линейными членами по  $q$ . В таком случае будут отличны от нуля лишь матричные элементы вида:

$$\langle \Phi_0(v_r \pm 1, v_s, \dots) | \alpha_{\rho\sigma}(q) | \Phi_0(v_r, v_s, \dots) \rangle \approx \frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_r} \langle \Phi_0(v_r \pm 1, v_s, \dots) | q_r | \Phi_0(v_r, v_s, \dots) \rangle. \quad (5.42)$$

В ангармоническом случае необходимо учесть члены более высокого порядка, до третьей производной во втором порядке ТВ. Если оператор  $\alpha_{\rho\sigma}(q)$  подвергнуть двукратному унитарному преобразованию (см. аналогичную формулу (5.31)), получим преобразованный оператор компоненты поляризуемости молекулы  $A_{\rho\sigma}$ , матричные элементы которого в базисе собственных функций гармонического осциллятора равны матричным элементам исходного оператора для ангармонических функций:

$$\langle \Phi^{(a)} | \alpha_{\rho\sigma} | \Phi^{(b)} \rangle = \langle \Phi_0^{(a)} | U \alpha_{\rho\sigma} U^{-1} | \Phi_0^{(b)} \rangle = \langle \Phi_0^{(a)} | A_{\rho\sigma} | \Phi_0^{(b)} \rangle. \quad (5.43)$$

В силу представления эффективных операторов дипольного момента и тензора поляризуемости рядами (5.29) и (5.41), унитарно-преобразованный оператор  $A_{\rho\sigma}$  определяется уравнением того же вида, что и оператор эффективного дипольного момента  $M_\alpha$  (5.31). Поэтому для матричных элементов  $A_{\rho\sigma}$ , отвечающих обертонам и

составным частотам, справедливы формулы (5.32), (5.33), если заменить  $M_\alpha$  на  $A_{\rho\sigma}$ . Аналогичное справедливо и для формул, определяющих интенсивности фундаментальных переходов [180,200,201].

Наконец, последним вопросом остается методика графического моделирования итоговых данных, описывающих рассчитанные спектры поглощения или рассеяния.

Например, для пика с энергией перехода  $E_j$  и ИК интенсивностью  $I_j^{(IR)}$  (км/моль) использовалась стандартная функция Лоренца,

$$L_j(x) = I_j^{(IR)} w \pi^{-1} [(E_j - x)^2 + w^2]^{-1}. \quad (5.44)$$

с заданной полушириной  $w$  в диапазоне 1-5  $\text{см}^{-1}$ . Сканирование всех рассчитанных колебательных уровней и их интенсивностей с некоторым шагом дискретизации (например, 0.1  $\text{см}^{-1}$ ) и накоплением суммарной интенсивности в одномерный массив данных обеспечивает расчет оцифрованной кривой предсказанного спектра.

#### § 5.4. Численно-аналитический метод решения задачи CVPT, использующий представление вторичного квантования

Каноническая теория возмущений Ван Флека (CVPT) в операторной версии реализованы нами на языке программирования Фортран-90 в виде программного пакета ANCO (аббревиатура от Analysis of Normal Coordinates) [49,53,56,199,209,211,218-223]. Алгоритмическая реализация CVPT использует численно-аналитическую процедуру, в рамках которой квантово-механические операторы координаты и импульса в самом начале расчета преобразуются в представление вторичного квантования (операторы повышения и понижения, ОПП), и все последующие операции (расчет коммутаторов, суммирование операторных полиномов, приведение подобных членов, интегрирование в базисе собственных функций гармонического осциллятора, и т.п.) проводятся в таком представлении. Термин «численно-аналитический» означает, что вещественные коэффициенты перед операторами, имеющие универсальную размерность волнового числа ( $\text{см}^{-1}$ ), всегда хранятся в агрегированной форме, то есть в виде вещественного числа с двойной точностью (Real\*8). В отличие от полностью аналитических систем вычислений (таких, как пример *Maple* [298]), коэффициенты перед операторами не хранят сомножители и историю их преобразований.

Исходный гамильтониан вида (например, (2.3)) после преобразования в представление ОПП (2.52) и приведению к нормальному виду по формуле (2.46) представляет собой операторный полином следующей обобщенной формы:

$$\hat{H} = \sum_i h_i \prod_{j=1}^M \left\{ (a_j^\dagger)^{k_{ij}} (a_j)^{l_{ij}} + (a_j)^{k_{ij}} (a_j^\dagger)^{l_{ij}} \right\}, \quad (5.45)$$

Очевидно, что каждое слагаемое представимо численным коэффициентом  $h_i$  и двумя целочисленными векторами длиной  $M$ , содержащими степени операторов повышения и понижения, соответственно. Хранение информации в таком виде нерационально, поскольку это потребовало бы слишком большой объем оперативной памяти.

Для иллюстрации работы оптимизированного представления вида операторных слагаемых, вместо явного хранения коэффициента и двух векторов степеней ОПП, рассмотрим конкретный пример вычисления коммутатора. Если каждый из операндов коммутатора представляет собой полином вида (5.45), то для вычисления коммутатора общего вида  $[S, H]$  необходимо раскрыть скобки в выражении

$$\begin{aligned} [S, H] = SH - HS = & \left( \sum_i h_i \prod_{j=1}^M \left\{ (a_j^\dagger)^{k_{ij}} (a_j)^{l_{ij}} + \dots \right\} \right) \sum_i s_i \prod_{j=1}^M \left\{ (a_j^\dagger)^{m_{ij}} (a_j)^{n_{ij}} + \dots \right\} - \\ & - \left( \sum_i s_i \prod_{j=1}^M \left\{ (a_j^\dagger)^{m_{ij}} (a_j)^{n_{ij}} + \dots \right\} \right) \sum_i h_i \prod_{j=1}^M \left\{ (a_j^\dagger)^{k_{ij}} (a_j)^{l_{ij}} + \dots \right\} \end{aligned} \quad (5.46)$$

и привести результирующие слагаемые к нормальному виду. При этом получаются операторные полиномы, содержащие большое число слагаемых (до сотен тысяч). Далее полиномы необходимо упростить путем приведения подобных членов. Наиболее частой рутинной операцией при этом является сравнение операторных частей слагаемых (они умножены на вещественные коэффициенты). В связи с этим надо оптимизировать операцию сравнения двух операторов друг с другом. Нами был разработан особый численный алгоритм, позволяющий весьма эффективно решать эту задачу.

Алгоритмически наиболее удобно сравнивать попарно не элементы массивов, содержащие степени элементарных операторов ОПП, а длинные машинные слова (например, целые числа), содержащие упакованную информацию о всем операторном слагаемом. Предположим, что необходимо сравнить два оператора вида:

$$H^{(1)} = h^{(1)} \prod_{j=1}^M (a_j^\dagger)^{k_j} (a_j)^{l_j}, \quad H^{(2)} = h^{(2)} \prod_{j=1}^M (a_j^\dagger)^{m_j} (a_j)^{n_j}. \quad (5.47)$$

Операторы  $H^{(1)}, H^{(2)}$  взаимно-однозначно кодируются списками вида:

$$\{h^{(1)}, k_1, k_2, \dots, k_M, l_1, l_2, \dots, l_M\}, \{h^{(2)}, m_1, m_2, \dots, m_M, n_1, n_2, \dots, n_M\}. \quad (5.48)$$

Каждый из двух массивов степеней ОПП можно далее разделить на две части (степени операторов повышения и понижения отдельно) и кодировать в виде восьмидесятибайтового целого числа (*Integer\*8*) на языке Фортран. Таким образом, для сравнения двух операторов на предмет их совпадения надо сравнить две пары целых чисел. В случае совпадения операторов численные коэффициенты суммируются и остается один оператор с новым суммарным коэффициентом.

Для эффективной упаковки и распаковки списков вида (5.48) нами был разработан следующий алгоритм. Вначале необходимо найти наиболее высокую степень (*MaxPower*) индивидуальных ОПП:  $MaxPower = \max(\max(k_i), \max(l_i))$ , тогда число  $K = MaxPower + 1$  можно выбрать в виде основания системы счисления. Каждый из списков  $\{k_1, k_2, \dots, k_M\}$ ,  $\{l_1, l_2, \dots, l_M\}$  представлен в виде целых чисел этой системы счисления:

$$LongInt(k) = \sum_{i=1}^M k_i \times K^{M-i}, \quad LongInt(l) = \sum_{i=1}^M l_i \times K^{M-i}. \quad (5.49)$$

После сбора однородных слагаемых закодированные списки необходимо вернуть к обычному представлению вида (5.48). Используется следующий алгоритм, состоящий из  $M$  шагов, на  $i$ -ом шаге обрабатывается модифицированное число  $LongInt(k)_{i-1}$  с предыдущего шага, а на первом шаге используется исходное значение  $LongInt(k)$ . Раскодированное число  $k_i$  будет равно:

$$k_i = \frac{1}{K^{M-i}} \left[ LongInt(k)_{i-1} - \text{mod} \left( \frac{LongInt(k)_{i-1}}{K^{M-i}} \right) \right], \quad (5.50)$$

Модифицированное число  $LongInt(k)_i$  определяется выражением:

$$LongInt(k)_i = LongInt(k)_{i-1} - K^{M-i} k_i. \quad (5.51)$$

Максимально возможное положительное целое число типа *Integer\*8* равно  $2^{64-1}$ . Основание системы счисления  $K$  в степени  $M$  не может превышать данное число. Следовательно, максимальная степень *MaxPower* ОПП, равная  $K-1$ , и число степеней свободы  $M$  связаны соотношением:  $M < 63 * \text{Log}(2) / \text{Log}(MaxPower + 1)$ . В текущей версии программы для кодировки используется два машинных слова типа *Integer\*8*. Для CVPT2 (второй порядок) это соответствует максимальному числу степеней свободы, равному 30, то есть максимальное число атомов для нелинейной молекулы равно 12. Во четвертом порядке число атомов ограничено 8.

Операция сбора подобных членов в операторных полиномах также требует эффективной реализации. Число различных операторных полиномов может быть достаточно большим и достигать десятков, поэтому их целесообразно хранить во внешней памяти в виде двоичных файлов. Следовательно, сбор подобных членов надо проводить с учетом последовательного доступа к данным, характерного для файлов большого размера. Поскольку число попарных сравнений операторных слагаемых является при прямолинейной реализации недопустимо большим, целесообразно использовать алгоритм хеширования, то есть предварительной обработки данных и их грубой сортировки. При первоначальном сканировании полинома для каждого члена рассчитывается значение некоторой однозначной хеш-функции, целочисленное значение которой соответствует одной из нормальных мод ( $M = 3 * N_{\text{АТОМ}} - 6(5)$ ). В итоге полином разбивается на  $M$  различных фрагментов примерно одинакового размера, и сортировка проводится для каждого из фрагментов по-отдельности. При этом каждый фрагмент можно обрабатывать параллельно, хотя эта опция не была нами фактически задействована.

Для повышения эффективности разработанный алгоритм сбора подобных членов работает в два прохода. При первом сканировании полинома каждый последующий член сравнивается не со всеми ранее просмотренными членами, а только до определенной глубины (т.е. последних  $N(\text{depth}) = 200$  членов). Во время второго прохода каждый член сравнивается к каждым, но число сравнений после первого прохода существенно сокращается.

Разработка алгоритмов такого уровня сложности, как численно-аналитическая реализация CVPT, требует тщательной отладки путем проведения внутренних тестов, а также сравнения результатов с величинами, которые могут быть получены альтернативными способами. В одномерном случае двухатомной молекулы мы сравнивали результаты, полученные по программе ANCO, с результатами, полученными с помощью чисто аналитического расчета на системе Maple [298]. Достоверность результатов для многомерной задачи была проверена следующим набором тестов:

(1) При условии запрета резонансов преобразованные гамильтонианы  $\hat{H}_K^{(K)}$  в нечетных порядках (1,3,..) обращаются в нуль; а для четных порядков (2,4,..) результирующий оператор состоит только из диагональных членов (см. уравнение (2.117)).

(2) Кинетический член второго порядка  $T_2$  в гамильтониане (2.2) был преобразован с ОПП–представление двумя различными методами, и результаты получились эквивалентными.

(3) Слагаемые гамильтониана, зарегистрированные в качестве резонансных, собирались в отдельном файле. При этом они должны были остаться в основном гамильтониане в нетронутом виде, поскольку соответствующие им  $S$ –операторы не создавались. После завершения процедуры приведения гамильтониана к квазидиагональному виду он просматривался и найденные недиагональные члены сравнивались с ранее отобранными. Правильность алгоритмов расчета коммутаторов и сбора подобных членов в процедурах CVPT таким образом подтверждалась точным совпадением наборов указанных недиагональных членов.

(4) При условии использования идентичных условий отбора резонансных членов, ангармонические постоянные второго порядка  $x(r,s)$  также рассчитывались как по CVPT2, так и с помощью стандартных формул теории возмущений второго порядка. Полученные постоянные  $x(r,s)$  были идентичны с машинной точностью.

(5) Константы резонансов Дарлинга-Деннисона различных типов рассчитывались с использованием литературных аналитических формул [179] и затем сравнивались со значениями, полученными с помощью CVPT2 (см. §§ 2.8, 2.9 и § 6.3 ниже).

(6) При унифицированном правиле отбора резонансных членов спектроскопические постоянные  $\omega_i, x_{ij}, y_{ijk}, z_{ijkl}, \dots$ , получаемые для различных порядков CVPT, подчиняются правилу попарной взаимосвязи, имеющему место для двухатомных молекул. Например, константы  $x_{ij}$  получаются одинаковыми во втором и четвертом порядках. (см. § 5.2). Проверка соблюдения этого правила также является жестким тестом корректности реализации CVPT.



## ГЛАВА 6. Численные иллюстрации некоторых теоретических положений

### § 6.1. Колебательные поправки в высоких порядках теории возмущений: молекулы воды и формальдегида

Критически важным, но не вполне очевидным фактором при расчете колебательных поправок в порядках теории возмущений выше второго является необходимость использования секстичного силового поля для получения корректного результата. Правило формулируется следующим образом: для заданного (четного) порядка  $CVPT_n$  необходим потенциал степени  $n+2$ . На практике, получение потенциалов выше шестой степени (секстичных) экономически неоправданно и нецелесообразно по ряду причин. В частности, это требует использования многоточечных сеток для численного дифференцирования, а также приводит к существенному понижению точности получаемых высших производных. Таким образом, коль скоро лишь секстичный потенциал является предельным, отвечающая ему теория возмущений четвертого порядка  $CVPT_4$  по сути дела становится единственной рабочей альтернативой обычному методу  $VPT_2$ .

Необходимость секстичного потенциала для  $CVPT_4$  нетрудно проиллюстрировать путем рассмотрения аналитической формулы для спектроскопической константы  $\omega_e y_e$  (данхэмовская константа  $Y_3^{(4)}$ ) в одномерном случае [97]:

$$Y_3^{(4)} = -\frac{705}{16} \frac{\phi_3^4}{\omega^3} + \frac{225}{4} \frac{\phi_3^2 \phi_4}{\omega^2} - \frac{17}{4} \frac{\phi_4^2}{\omega} + \left( -\frac{35}{2} \frac{\phi_3 \phi_5}{\omega} + \frac{5}{2} \phi_6 \right). \quad (6.1)$$

Проделанный нами расчет для молекулы HF для потенциала MP2/aug-cc-pVTZ показывает, что обнуление секстичных постоянных  $\phi_5, \phi_6$  (эти слагаемые выделены в скобках) приводит к ошибочной величине  $\omega_e y_e$  ( $15.7 \text{ см}^{-1}$ ), в то время как полное выражение дает результат  $\omega_e y_e = 0.62 \text{ см}^{-1}$ , сопоставимый с экспериментальной величиной  $0.93 \text{ см}^{-1}$  [365].

Ниже на примерах молекул воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и формальдегида ( $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ) с использованием молекулярной геометрии и потенциала, рассчитанного квантово-механическим методом MP2/aug-cc-pVTZ, проанализированы колебательные вклады, получаемые для  $CVPT_n$  ( $n = 2, 4, 6, 8$ ) при использовании потенциалов разных порядков (квартичного, секстичного и

выше), а также при усечении потенциалов за счет обнуления силовых постоянных с различным числом индексов.

### Пример № 1. Молекула воды.

Использование стандартного квартичного силового поля (обычного для VPT2), привело к нереалистичным различиям между фундаментальными частотами, полученными с помощью CVPT2 и CVPT4 (далее используется обозначение  $\Delta(4-2)$ ), см. Таблица 6.1. Для моды  $\nu_1$  молекулы  $H_2O$  с квартичным полем  $\Delta(4-2) = 33.7 \text{ см}^{-1}$ , полусекстичное поле (одномерное дифференцирование аналитических вторых производных приводит к потере  $\phi_{33211} = 103.12 \text{ см}^{-1}$  и  $\phi_{33221} = 235.69 \text{ см}^{-1}$ ) дает  $\Delta(4-2) = -5.2 \text{ см}^{-1}$ , а полное секстичное поле дает  $\Delta(4-2) = 0.03 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, использование квартичного силового поля для CVPT4 приводит к ошибке примерно в три порядка.

Таблица 6.1. Гармонические (CVPT0) и ангармонические частоты фундаментальных переходов молекулы  $H_2O$ , полученные методами CVPT2 и CVPT4 с использованием трех вариантов потенциала, рассчитанного методом MP2/aug-cc-pVTZ.

Норм. мода	Гармонич., CVPT0	$\Delta(2-0)^1$	CVPT2	$\Delta(4-2)^1$ Квартич.	$\Delta(4-2)^1$ Секстич.(*) <sup>2</sup>	$\Delta(4-2)^1$ Секстич.
$\nu_1 (A_1)$	3821.88	-166.54	3655.34	33.65	-5.19	0.03
$\nu_2 (A_1)$	1628.37	-50.27	1578.10	-8.26	-2.60	-0.90
$\nu_3 (B_1)$	3947.71	-179.78	3767.93	40.11	-8.27	2.41

<sup>1</sup> Величины  $\Delta(2-0)$  и  $\Delta(4-2)$  обозначают разности между частотами, полученными методами CVPT2/CVPT0, и CVPT4/CVPT2, соответственно.

<sup>2</sup> Редуцированное секстичное поле (\*) получено путем дифференцирования аналитических вторых производных по одной переменной.

Есть и другое важное наблюдение, следующее из анализа Таблицы 6.1 при сравнении двух вариантов силового поля. Видно, что переход от полусекстичному поля, получаемому путем дифференцирования матриц вторых производных по одной новой переменной, к полному секстичному (дифференцирование по двум новым переменным), дает более реалистичный результат, при котором величина  $\Delta(4-2)$  для  $\nu_1$  становится равной  $0.03 \text{ см}^{-1}$ . Близость к нулю поправки  $\Delta(4-2)$  свидетельствует в пользу того, что сечение ППЭ вдоль координаты асимметричного растяжения связи может быть

аппроксимировано функцией Морзе, для которой эта поправка равна нулю. Таким образом, возможность расчета поправок  $\Delta(4-2)$  позволяет делать определенные качественные оценки функционального вида ППЭ.

Весьма интересным является факт, что для моды  $\nu_2$  (изгиб угла Н–О–Н) вклад четвертого порядка  $< 1 \text{ см}^{-1}$ . Этот результат означает, что функциональный вид одномерного сечения потенциала вдоль этой координаты в достаточно широком пределе изменения аргумента также может быть аппроксимирован функцией Морзе, или что фактическая функциональная зависимость имеет аналогичное функции Морзе свойство равенства нулю поправки четвертого порядка.

Результаты применения CVPT6 и CVPT8 к молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  с секстичным полем (напомним, что CVPT $n$  требует  $(n+2)$ -го потенциала) представлены в Таблице 6.2.

Таблица 6.2. Колебательные частоты молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , рассчитанные с использованием ангармонического потенциала MP2/aug-cc-pVTZ для различных порядков CVPT<sup>1</sup>.

Мода	CVPT2	CVPT4	CVPT6	CVPT8	Эксп. <sup>2</sup>
$\nu_1$ ( $A_1$ )	3655.34	(0.03) 3655.37	(0.89) 3656.25	(0.36) 3656.61	3657.05
$\nu_2$ ( $A_1$ )	1578.10	(-0.90) 1577.20	(-0.54) 1576.66	(-0.06) 1576.60	1594.75
$\nu_3$ ( $B_1$ )	3767.93	(2.41) 3770.34	(0.80) 3771.13	(1.84) 3772.97	3755.93

<sup>1</sup> Величины в скобках обозначают сдвиги частот по сравнению с предыдущим четным порядком CVPT.

<sup>2</sup> Экспериментальные значения фундаментальных частот взяты из работы [366].

Величина фундаментальной частоты  $\nu_1$ , предсказанная экономичным методом MP2/aug-cc-pVTZ, хорошо воспроизводит экспериментальное значение, в то время как отклонения для  $\nu_2$  и  $\nu_3$  имеют порядок  $15 \text{ см}^{-1}$  и требуют более качественного потенциала, либо введения эмпирических поправок к потенциалу. Такие эмпирические поправки могут быть сделаны, в первую очередь, посредством вариации гармонических частот как таковых [268], техники масштабирования гармонического силового поля, [48,49,52-54,56,58] или неэмпирического расчета гармонической части силового поля на более высоком уровне моделирования электронной задачи [28]. Из Таблицы 6.2 также видно, что вклады CVPT6 и CVPT8 довольно малы, порядка  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ , из чего можно сделать вывод о сходимости аппроксимации, лежащей в основе теории возмущений. В

связи с этим расчет с учетом поправок CVPT4 можно считать точным, что согласуется с выводами, сделанными Пак с сотр [161]. Малость поправок за пределами основной ангармонической поправки CVPT2 служит хорошим доказательством того, что данхэмское разложение (2.5) демонстрирует хорошую сходимость для такой полужесткой молекулы, как  $\text{H}_2\text{O}$ , которая характеризуется колебаниями со значительной амплитудой. Сходимость CVPT также свидетельствует о правильном учете колебательных резонансов.

Поучительно проанализировать численное поведение коэффициентов резонансного взаимодействия Ферми и Дарлинг-Деннисона в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  при переходе от CVPT2 к CVPT4. Во втором порядке (CVPT2) получаются следующие величины матричных элементов (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\langle 100 | F_{122}^{(2)} | 020 \rangle = 78.26$  и  $\langle 200 | F_{133}^{(2)} | 002 \rangle = -73.83$ , в то время как CVPT4 дает несколько отличающиеся значения:  $\langle 100 | F_{122}^{(4)} | 020 \rangle = 69.52$ , и  $\langle 200 | F_{133}^{(4)} | 002 \rangle = -71.57$ . Величины коэффициентов резонансного взаимодействия могут быть получены на основе экспериментальных данных [228,36,315] соответствующие величины были найдены равными:  $W = (58 \pm 9) \text{ см}^{-1}$  (жидкая фаза),  $|K| = 74.46 \text{ см}^{-1}$ .

Численные расчеты позволяют проиллюстрировать поведение формулы (2.104), описывающий общий вид матричного элемента, отвечающего резонансному оператору. Для резонанса Ферми в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  коэффициенты в фигурных скобках равны:

(а) Второй порядок:  $f_0^{(2)} = 55.34$ ,  $f_1^{(2)} = 0$ ,  $f_2^{(2)} = 0$ ,  $f_3^{(2)} = 0$ ;

(б) Четвертый порядок:  $f_0^{(4)} = 49.15$ ,  $f_1^{(4)} = -2.44$ ,  $f_2^{(4)} = 0.39$ , и  $f_3^{(4)} = -8.67$ .

Полное выражение для эффективного мультirezонансного гамильтониана CVPT4 для молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  является суммой разложения (2.5) и двух разложений вида (2.104) для резонансов Ферми и Дарлинг-Деннисона, соответственно.

### **Пример № 2. Молекула формальдегида.**

Формальдегид ( $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ) является одной из наиболее изученных четырехатомных молекул, при этом он остается в фокусе внимания недавних спектроскопических исследований [367]. Современные экспериментальные методики позволили измерить почти триста колебательных состояний  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  до  $12,500 \text{ см}^{-1}$  [368]. Подгонка параметров мультirezонансного гамильтониана с целью воспроизведения им набора экспериментальных уровней энергии позволила получить набор экспериментальных постоянных ангармоничности и коэффициентов резонансов обоих типов [208].

Интенсивные расчеты для молекул достаточно большого размера (содержащих более десяти атомов) требуют применения более экономичных методов и применения более экономичных методов расчета ППЭ, чем метод MP2/aug-cc-pVTZ. В серии работ (см., например, [369,370,371]), группы Бароне рекомендовано использование гибридного метода функционала плотности DFT-B3LYP, в особенности в комбинации с базисным набором 6-31+G(d,p). Экономичный метод B3LYP/6-31+G(d,p), в сочетании с теорией возмущений второго порядка VPT2, обеспечивает уверенное согласие с экспериментальными частотами многих органических молекул. Причиной успешности модели B3LYP/6-31+G(d,p) очевидно является эффект взаимной компенсации ошибок. В связи с экономичностью метода функционала плотности, представляется привлекательной идея его использования для расчета секстичных силовых полей, необходимых для CVPT4. Однако, как было нами установлено, реализация метода DFT-B3LYP в программе Gaussian оказалась недостаточно подходящей для этих целей.

На примере молекулы  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  мы сделали важное наблюдение, что за пределами квартичных членов потенциала метод DFT-B3LYP не всегда дает достаточно надежные и взаимосогласованные результаты при получении ангармонических силовых постоянных высокого порядка, в то время как метод MP2, напротив, показал отличную стабильность результатов (в обоих случаях использовался базисный набор aug-cc-pVTZ). Недостаток метода DFT проявил себя в виде несогласованности шестых производных (то есть четвертых конечно-разностных производных от аналитических вторых производных) при использовании различного числа точек при численном дифференцировании (см. Таблицу 6.3) и отсутствии достаточной симметрии при перестановке индексов переменных. В рамках метода DFT, несогласованность достигала десятков процентов, в то время как для метода MP2 такого рода ошибка была на 1-2 порядка меньше. Недостаточную гладкость потенциала, получаемого методом DFT, можно частично объяснить необходимостью использования процедуры численного интегрирования, используемой в программе Gaussian даже при повышении точности численного интегрирования (Integral=UltraFine). Усредненные величины шестых производных для метода B3LYP значительно отличались от результатов, полученных на для метода MP2 (Таблица 6.3).

Таблица 6.3. Некоторые секстичные силовые постоянные молекулы формальдегида, полученные путем четырехкратного численного дифференцирования аналитических вторых производных (гессиана) и использованием двух различных квантово-механических методов (DFT–B3LYP и MP2, с базисом aug-cc-pVTZ) и тремя различными сетками (5, 7, 9 узлов) для численного дифференцирования.

$\phi_{iiiijk}^{(6)}$	DFT–B3LYP/aug-cc-pVTZ			MP2/aug-cc-pVTZ		
	5 узлов	7 узлов	9 узлов	5 узлов	7 узлов	9 узлов
111111	4007.07	4334.51	4349.68	1311.62	1307.39	1305.57
111121	-62.40	-75.97	-80.62	7.66	7.72	7.71
111122	-86.06	-87.35	-88.28	-124.84	-124.53	-124.46
111131	-24.24	-43.09	-52.00	13.32	13.41	13.50
111132	-167.70	-170.65	-172.56	-198.95	-198.52	-198.49
111133	-329.88	-336.51	-340.64	-317.76	-317.17	-317.22
111144	4274.83	4602.42	4610.88	1439.08	1437.12	1437.39
111155	-25.30	-13.49	-4.43	-8.08	-8.40	-8.64
111165	-345.03	-352.69	-357.43	-362.37	-361.85	-361.95
111166	-407.35	-427.14	-439.01	-458.78	-459.15	-459.98
222211	-8.03	-18.47	-25.44	15.19	14.98	14.90
222221	5.37	8.74	10.91	-9.08	-9.16	-9.22
222222	-35.52	-47.05	-53.40	38.21	38.29	38.35
222231	3.51	8.14	11.42	-1.30	-1.32	-1.36
222232	0.98	-0.63	-2.00	-12.96	-12.75	-12.60
222233	-13.73	-21.36	-26.40	1.96	2.23	2.47
222244	-6.30	-16.19	-22.77	13.34	11.02	9.57
222255	-1.48	-5.32	-8.02	4.61	4.36	4.18
222265	-18.12	-25.26	-30.01	-11.63	-12.60	-13.17
222266	-5.95	-7.55	-8.60	-3.71	-3.59	-3.48

Частоты фундаментальных колебаний  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ , первые обертона и бинарные комбинационные тона, полученные методом CVPT вплоть до восьмого порядка с секстичным силовым полем (до четырех различных индексов), представлены в Таблице 6.4. Налицо сходимость теории возмущений на уровне четвертого порядка, при этом наибольшие по величине поправки за пределами четвертого порядка равны  $-4.7 \text{ см}^{-1}$  для  $2 \times v_1$  и  $-3.4 \text{ см}^{-1}$  для  $v_1+v_5$ , в то время как абсолютное большинство других поправок менее  $1 \text{ см}^{-1}$ . Особенно убедительны малые величины поправок для четырех фундаментальных частот ( $v_2, v_3, v_4, v_6$ ), где разности между четвертым и шестым порядками  $\leq 0.05 \text{ см}^{-1}$ . Можно сделать общий вывод об уверенной сходимости CVPT, в то время как результаты на уровне CVPT4 можно рассматривать как близкие к точным. Небольшое увеличение величин поправок в восьмом порядке можно отнести к неполноте использованного секстичного поля, которое формально должно содержать десятые производные.

Качество воспроизведения наблюдаемых частот зависит от типа внутренней координаты, доминирующей в соответствующей нормальной моде. Электронный метод MP2 систематически переоценивает частоты валентных колебаний C–H ( $47.8 \text{ см}^{-1}$  для  $v_1$ , и  $33.0 \text{ см}^{-1}$  для  $v_5$ ), что может бы скорректировано тем или иным методом, эмпирически или неэмпирически. Деформационные моды C–H ( $v_3$  и  $v_6$ ) воспроизводятся достаточно хорошо. Частота веерного колебания  $\text{CH}_2$ -группы ( $v_4$ ) демонстрирует отличную сходимость в четвертом порядке, так что можно подтвердить сделанный ранее вывод (как и для деформационной моды в  $\text{H}_2\text{O}$ ), что сечение многомерного потенциала вдоль нормальной координаты, отвечающей веерному колебанию  $\text{CH}_2$ -группы, обладает той же особенностью, что и функция Морзе: стремящимся к нулю поправкам CVPT в порядках выше второго.

Экспериментальные спектроскопические постоянные [208] сравниваются с нашим расчетом в варианте CVPT2 в Таблице 6.5. Соответствие между экспериментальными и предсказанными значениями достаточно хорошее, особенно в свете большого числа параметров и концептуальных различий использованных моделей. Применение исходных потенциальных поверхностей лучшего качества позволит в будущем провести более тщательное сопоставление теории и эксперимента.

Таблица 6.4. Фундаментальные частоты, первые обертона и комбинационные тона молекулы формальдегида, рассчитанные в различных порядках CVPT и секстичным потенциалом, полученным методом MP2/aug-cc-pVTZ.<sup>1</sup>

Мода	CVPT2	CVPT4	CVPT6	CVPT8	Эксп., <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6
$\nu_1 (A_1)$	(-139.01) 2834.36	(-3.40) 2830.97	(-0.62) 2830.35	(-0.07) 2830.28	2782.2
$\nu_2 (A_1)$	(-31.80) 1721.16	( 0.10) 1721.26	( 0.02) 1721.28	(-0.11) 1721.17	1746.1
$\nu_3 (A_1)$	(-32.34) 1507.75	(-1.01) 1506.74	(-0.05) 1506.69	(-0.14) 1506.55	1500.2
$\nu_4 (B_1)$	(-16.71) 1180.17	(-1.14) 1179.04	(-0.04) 1179.00	(-0.16) 1178.84	1167.4
$\nu_5 (B_2)$	(-169.86) 2877.65	(-1.62) 2876.03	(-0.35) 2875.68	( 0.61) 2876.30	2843.0
$\nu_6 (B_2)$	(-20.28) 1246.66	(-0.92) 1245.73	( 0.02) 1245.76	(-0.16) 1245.60	1249.6
$2*\nu_1 (A_1)$	(-342.10) 5604.65	( -6.52) 5598.13	(-4.70) 5593.43	( 1.16) 5594.59	5489.0 <sup>3</sup>
$2*\nu_2 (A_1)$	( -82.94) 3422.97	( -0.26) 3422.71	( 0.20) 3422.91	(-0.66) 3422.25	3471.6
$2*\nu_3 (A_1)$	( -63.93) 3016.24	( -4.03) 3012.21	(-0.03) 3012.18	(-0.26) 3011.92	2998.1
$2*\nu_4 (A_1)$	( -42.06) 2351.71	( -0.60) 2351.11	(-0.09) 2351.02	(-1.18) 2349.84	2327.5
$2*\nu_5 (A_1)$	(-395.97) 5699.06	( 20.67) 5719.73	(-1.59) 5718.14	( 3.62) 5721.76	5651.0
$2*\nu_6 (A_1)$	( -45.38) 2488.49	( -0.28) 2488.21	( 0.33) 2488.54	(-0.76) 2487.78	2496.1
$\nu_1 + \nu_2 (A_1)$	(-172.38) 4553.95	( -2.04) 4551.91	(-0.73) 4551.18	( 0.31) 4551.49	4529.4
$\nu_1 + \nu_3 (A_1)$	(-199.31) 4314.15	( -3.09) 4311.06	(-0.85) 4310.21	(-0.13) 4310.08	4253.8
$\nu_1 + \nu_4 (B_1)$	(-154.23) 4016.03	(-13.63)4002.40	(-0.45) 4001.95	(-0.86) 4001.09	3940.2



Продолжение Таблицы 6.4.

1	2	3	4	5	6
$\nu_1 + \nu_5 (B_2)$	(-387.50) 5633.39	(-16.40) 5616.99	(-3.20) 5613.79	(-1.55) 5612.24	5530.5
$\nu_1 + \nu_6 (B_2)$	(-164.75) 4075.56	( -9.44) 4066.12	(-0.78) 4065.34	(-0.79) 4064.55	-
$\nu_2 + \nu_3 (A_1)$	( -71.35) 3221.69	( -1.48) 3220.21	( 0.01) 3220.22	(-0.50) 3219.72	3239.0
$\nu_2 + \nu_4 (B_1)$	( -55.51) 2894.33	( -1.18) 2893.15	(-0.01) 2893.14	(-0.20) 2892.94	2906.0
$\nu_2 + \nu_5 (B_2)$	(-234.92) 4565.55	( 2.55) 4568.10	(-0.49) 4567.61	(-0.78) 4566.83	4571.5
$\nu_2 + \nu_6 (B_2)$	( -26.75) 2993.14	( -7.21) 2985.93	(-0.69) 2985.24	(-0.62) 2984.62	3000.6
$\nu_3 + \nu_4 (B_1)$	( -48.70) 2688.27	( -3.35) 2684.92	(-0.09) 2684.83	(-0.40) 2684.43	2667.1
$\nu_3 + \nu_5 (B_2)$	(-213.14) 4374.46	( -4.02) 4370.44	( 0.08) 4370.52	( 1.60) 4372.12	4335.1
$\nu_3 + \nu_6 (B_2)$	( -83.34) 2723.68	( 5.39) 2729.07	( 0.29) 2729.36	( 0.60) 2729.96	2718.6
$\nu_4 + \nu_5 (A_2)$	(-196.13) 4048.27	( -4.86) 4043.41	(-1.04) 4042.37	(-0.50) 4041.87	3995.8
$\nu_4 + \nu_6 (A_2)$	( -29.92) 2433.90	( -2.52) 2431.38	( 0.13) 2431.51	(-0.75) 2430.76	2422.4
$\nu_5 + \nu_6 (A_1)$	(-205.50) 4108.95	( -7.60) 4101.35	( 0.32) 4101.67	(-0.96) 4100.71	4083.1

<sup>1</sup> Значения в скобках обозначают сдвиги частот по сравнению с предыдущим четным порядком CVPT.

<sup>2</sup> Работа [368].

<sup>3</sup> Переотнесено; предыдущее отнесение  $5462.7 \text{ cm}^{-1}$  [368].

Таблица 6.5. Сопоставление спектроскопических параметров  $\omega^0_i$  и  $x_{ij}$ , рассчитанных теоретически методом CVPT2 с экспериментальными, полученными путем подгонки параметров мультрезонансного эффективного гамильтониана [208].

	CVPT2	Экспер.		CVPT2	Экспер.
$\omega^0_1$	2840.87	2809.9	$x_{33}$	-0.79	0.5
$\omega^0_2$	1730.79	1756.0	$x_{34}$	0.26	-1.2
$\omega^0_3$	1508.73	1499.4	$x_{35}$	-31.68	-21.1
$\omega^0_4$	1175.84	1167.3	$x_{36}$	2.99	-9.2
$\omega^0_5$	2910.47	2877.7	$x_{44}$	4.33	-0.9
$\omega^0_6$	1244.12	1249.8	$x_{45}$	-18.42	-20.2
$x_{11}$	-29.75	-33.8	$x_{46}$	7.07	5.5
$x_{12}$	-2.27	0.5	$x_{55}$	-34.78	-37.6
$x_{13}$	-24.16	-27.6	$x_{56}$	-29.56	-12.2
$x_{14}$	-32.75	-14.9	$x_{66}$	2.54	-0.7
$x_{15}$	-122.92	-137.0	$ k_{26,5} $	159.24	145.1
$x_{16}$	-24.79	-17.6	$ k_{36,5} $	192.88	129.3
$x_{22}$	-9.48	-9.9	$ k_{11,55} $	131.83	138.2
$x_{23}$	-8.54	-8.1	$ k_{25,35} $	25.51 <sup>1</sup>	23.2
$x_{24}$	-6.91	-7.3	$ k_{26,36} $	1.53 <sup>1</sup>	6.9
$x_{25}$	-1.93	0.9	$ k_{1,44} $	86.44 <sup>2</sup>	79.4
$x_{26}$	-6.41	-12.1	$ k_{1,66} $	61.59 <sup>2</sup>	55.0

<sup>1</sup> – Приведено значение матричного элемента. Резонанс второго порядка типа 1-1 между модами 2 и 3 порождает семейство матричных элементов.

<sup>2</sup> – Соответствующая константа резонанса Ферми ( $W$ ) в четыре раза превышает величину матричного элемента, приведенную в таблице.

Таким образом, мы сделали вывод о том, что при расчетах ангармонических колебаний методом CVPT4 необходимо использовать секстичное силовое поле и метод квантово-механического расчета, обеспечивающий достаточно хорошую гладкость результатов при численном дифференцировании, например метод MP2.

Рассмотренный факт необходимости секстичного поля для CVPT4 ставит новые вопросы. А именно, корректно ли сравнивать результаты, полученные для CVPT2 и обычного квартичного поля, с результатами, полученными с тем же самым квартичным полем и вариационными методами, VCI или вариантами VSCF? С одной стороны, CVPT2 дает точный ответ для ангармонических уровней энергии осциллятора Морзе, который довольно точно передает реальные потенциалы. Однако CVPT4 более «чувствителен» к форме потенциала в более широком интервале изменения координаты, и квартичная полиномиальная аппроксимация становится недостаточной для получения адекватного результата. Аналогичная картина наблюдается для вариационных методов. Например, Буркл с сотр. [372] отметил: «вариационная процедура требует, чтобы атомы водорода двигались за пределами областей изменения координатного пространства, в которых модельное силовое поле верно передает физическую картину». В этой связи следует упомянуть, что разложение потенциала в ряд Тэйлора расходится для областей  $(r - r_e)/r_e > 1$  или  $r > 2r_e$  [373].

## § 6.2. Взаимосвязь спектроскопических постоянных в различных порядках CVPT

При работе с колебательными резонансами возможны различные стратегии их выявления и дальнейших действий с ними. Гибкость метода CVPT при работе с резонансами позволила сделать важное теоретическое наблюдение. Оказалось, что определенная стратегия удаления резонансов выявляет особую новую взаимосвязь между спектроскопическими постоянными, полученными в разных порядках CVPT.

Продолжая дискуссию, начатую выше в § 2.5, рассмотрим различные варианты отбора резонансных членов. В соответствии с основным критерием (2.62), слагаемые гамильтониана в любом порядке CVPT считаются резонансными, если численные коэффициенты  $|\Xi_k|$  превышают параметр  $\Xi^\dagger$  и при этом разность энергий  $\Delta$  не превышает пороговое значение  $\Delta^\dagger$ , выбираемое в соответствии с характером задачи.

Альтернативный подход может состоять в том, что все резонансы определены заранее пользователем, например, их можно задать степенями операторов ОПП для каждой из колебательных мод (см. (2.65)). Коэффициент  $f$  в уравнении (2.65) при этом отвечает за силу конкретного резонанса. В рамках этого подхода величины  $|\Xi_k|$  в уравнении (2.62) не рассматриваются. При этом подходе можно задавать

экспериментально подтвержденные резонансы и проигнорировать возникающие случайно малые величины линейных комбинаций гармонических частот  $\Delta$ .

Для сравнения двух указанных стратегий отбора резонансов необходимо вспомнить, если определенный резонанс впервые проявляет себя в  $K$ -ом порядке, тогда в  $(K+2)$ -ом порядке его операторы дополняются слагаемыми, помноженными на операторы номера уровня (см. § 2.9). Вообще говоря, численные коэффициенты резонансов  $f_0^{(K)}, f_j^{(K)}, \dots$  при этом могут меняться, а следовательно при первой стратегии отбора резонансов величины  $|\Xi_k|$  также будут варьироваться и могут становиться меньше порога  $\Xi^\dagger$ . В таком случае при изменении порядка CVPT набор обрабатываемых резонансов может также варьироваться. Напротив, вторая стратегия гарантирует неизменность набора резонансов во всех порядках.

В случае двухатомной молекулы, где отсутствуют колебательные резонансы, спектроскопические постоянные данхэмовского разложения (2.5) взаимосвязаны таким образом, что например константы  $\omega_e x_e$  совпадают во втором и четвертом порядках, константы  $\omega_e y_e$  совпадают в четвертом и шестом порядках, и т.д. Многоатомные молекулы обычно проявляют множественные резонансы, что влияет на величины спектроскопических постоянных  $\omega_i, x_{ij}, y_{ijk}, z_{ijkl}$  и т.д., так что аналогичная взаимосвязь не обязательно имеет место. Наши многочисленные расчеты показали, что при задании фиксированного списка резонансов во всех порядках, либо при их автоматическом определении в 1-2 порядках и дальнейшем фиксировании выполняется правило попарной идентичности спектроскопических постоянных в смежных порядках, начиная с порядка появления данной постоянной, см. Таблицу 6.6.

Таблица 6.6. Взаимосвязь спектроскопических постоянных эффективного гамильтониана в различных порядках CVPT.

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

Данное правило может иметь ряд теоретических следствий и практических приложений. Например, оно может быть использовано для проверки спектроскопических постоянных, рассчитанных в рамках различных реализаций CVPT.

### § 6.3. Численный анализ проблемы в расчете констант Дарлингга-Деннисона

В этом параграфе мы рассмотрим примеры, иллюстрирующие описанную в § 2.8 теоретическую проблему в расчете констант Дарлингга-Деннисона  $K_{DD}$  в рамках традиционного метода VPT2, состоящую в неучтенном вкладе в матричный элемент за счет коммутатора  $[S_1^*, H_1^\dagger]$  (уравнение (2.97)). Необходимо провести численный эксперимент и определить, действительно ли этот коммутатор, вносящий вклад в константы  $K_{DD}$ , дает ненулевой вклад, а также степень значимость этого вклада. Для тестирования были взяты молекулы формальдегида ( $H_2C=O$ ) и этилена ( $CH_2=CH_2$ ).

Для обеих молекул был использован стандартный вариант метода расчета CVPT2 и полные квартичные силовые поля, полученные с помощью неэмпирических моделей MP2/aug-cc-pVTZ (формальдегид) и MP2/cc-pVTZ (этилен). В целях улучшения согласия между рассчитанными и наблюдаемыми величинами фундаментальных частот и возможности сопоставления предсказанной картины резонансов с целевыми экспериментальными исследованиями, была взята гибридная модель силового поля (см. § 1.5) [27,28], то есть гармонические частоты  $\omega_r$  были заменены на величины, полученные с помощью более совершенной модели CCSD(T)/cc-pVQZ. Резонансы Ферми и Дарлингга-Деннисона отбирались по критериям:  $\Xi^\dagger = 0.05$  и  $\Delta^\dagger = 600 \text{ см}^{-1}$ .

#### **Пример 1. Резонансы Ферми и Дарлингга-Деннисона молекулы формальдегида.**

В случае этой молекулы, выбранный резонансный критерий выявил 6 резонансов Ферми (три типа 1-2 и три 1-11), и 4 резонанса Дарлингга-Деннисона (один типа 2-2, два 11-11 и один 1-1). Вычисление коммутатора  $[S_1^*, H_1^\dagger]$  показывает, что он нулевой. Найдено, что константы Дарлингга-Деннисона численно эквивалентны при расчетах методами VPT2 и CVPT2. Этот результат согласуется со сделанным ранее (§ 2.8) теоретическим выводом, что при условии  $[S_1^*, H_1^\dagger]=0$  метод VPT2 должен давать корректный результат.

В Таблицах 6.7 и 6.8 даны сводки результатов для резонансных коэффициентов. В этих Таблицах величина  $\Delta\lambda$  обозначает сдвиг уровней энергии  $E_1, E_2$  после диагонализации матрицы  $2 \times 2$ :

$$\begin{bmatrix} \bar{E} - \delta & K \\ K & \bar{E} + \delta \end{bmatrix}, \quad \bar{E} = \frac{E_2 + E_1}{2}, \quad \delta = \frac{E_2 - E_1}{2}, \quad \lambda_{\pm} = \bar{E} \pm \varepsilon, \quad \varepsilon = \delta \sqrt{1 + \frac{K^2}{\delta^2}}, \quad (6.2)$$

$$\Delta\lambda = \varepsilon - \delta = \frac{E_2 - E_1}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4K^2}{(E_2 - E_1)^2}} - 1 \right). \quad (6.3)$$

Чтобы определить, как соотносятся между собой величины  $\Delta\lambda, P$ , ответственные за силу резонанса, можно разложить в ряд частное от их деления по переменной  $\delta$  и ограничиться главной частью приращения,

$$\Delta\lambda / P = \frac{1}{2K} \left( \sqrt{1 + \frac{K^2}{\delta^2}} - 1 \right) \approx \frac{1}{2\delta} - \frac{1}{2K} + \frac{\delta}{4K^2}. \quad (6.4)$$

Из этого выражения отчетливо видно, что при достаточно большой величине матричного элемента взаимодействия  $K$  имеет место приближенное соотношение  $\Delta\lambda \approx P(E_2 - E_1)^{-1}$ , то есть эффект сдвига уровней энергии  $\Delta\lambda$  прямо пропорционален «силе» резонанса и обратно пропорционален разности между исходными уровнями.

Из Таблицы 6.7 видно, что (безразмерный) резонансный индекс  $\Xi_k$  варьируется в пределах одного порядка по величине (0.056 – 1.116), в то время как критерий Мартина [284]  $X^{(I)}, X^{(II)}$  (2.91-92) варьируется в диапазоне, границы которого различаются на четыре порядка (0.004 – 26.3 см<sup>-1</sup>). Столь широкий диапазон затрудняет надежный выбор критерия  $X^{(I)}, X^{(II)}$ . Есть также еще один интересный результат: для резонансов Ферми фактор  $P = W_{12} / (E_2 - E_1)$  демонстрирует хорошую степень корреляции с резонансным индексом  $\Xi_k$ . В самом деле, эти величины фактически совпадают в случае резонансов типа 1-11, для которых значения матричных элементов являются произведениями констант  $W$  и величины  $\sqrt{(v_r + 1)(v_s + 1)(v_t + 1)}$ , равной единице для нулевых значений квантовых чисел. Однако, резонансы Ферми типа 2-1 умножаются на фактор  $\sqrt{(v_r + 1)(v_r + 2)(v_s + 1)}$ , где множитель  $(v_r + 2)$  под корнем возникает за счет второй степени в операторе  $\hat{R}_{r,s} = W \left[ (a_r^\dagger)^2 a_s + (a_r)^2 a_s^\dagger \right]$ , поэтому резонансный индекс  $\Xi_k$  отличается от величины  $P = W_{12} / (E_2 - E_1)$  на фактор  $2^{1/2}$ .

Анализ Таблицы 6.8 (формальдегид) позволяет сделать следующие важные выводы.

Таблица 6.7. Колебательные резонансы Ферми молекулы формальдегида в первом порядке CVPT. <sup>1</sup>

№	Резонансный оператор	Средняя Частота	Знаменатель	Резонан. индекс, $\Xi_k$	Частное $W_{12} / (E_2 - E_1)$	Параметр $X$ , точный	Параметр $X$ , приблизит.	Сдвиг после диагональ., $\Delta_E$
1	$1^{+1}3^{-2}$	3004.3	141.6	0.0985	0.1394	0.0514	0.0534	2.7491
2	$1^{+1}4^{-2}$	2657.1	552.8	0.1119	0.1583	0.3307	0.3471	13.8513
3	$1^{+1}6^{-2}$	2739.3	388.4	0.1124	0.1589	0.2360	0.2478	9.8113
4	$1^{+1}2^{-1}3^{-1}$	3126.3	385.5	0.0555	0.0555	0.0036	0.0036	1.1862
5	$2^{+1}5^{-1}6^{+1}$	3028.9	50.3	1.1159	1.1160	26.2810	78.0104	62.6369
6	$3^{+1}5^{-1}6^{+1}$	2906.9	193.7	0.3542	0.3542	2.4610	3.0471	24.2928

<sup>1</sup> – Величины параметров приведены в единицах  $\text{см}^{-1}$ . Исключение составляют безразмерные «Резонансный индекс» и «Частное».

Таблица 6.8. Колебательные резонансы Дарлинга-Деннисона молекулы формальдегида во втором порядке CVPT. <sup>1</sup>

№	Резонансный оператор	Средняя Частота	Знаменатель	Резонан. индекс, $\Xi_k$	Частное, $K_{12} / (E_2 - E_1)$	$K_{DD}$ , возмущенный	$K_{DD}$ , точный	Сдвиг после диагональ., $\Delta_E$
1	$1^{+2}5^{-2}$	5937.3	140.5	0.2560	0.5119	-143.8439	-143.8439	30.2877
2	$1^{+1}3^{+1}5^{-1}6^{-1}$	4373.7	194.7	0.1109	0.1109	-6.3237	86.3493	2.3643
3	$1^{+1}6^{+1}3^{-1}5^{-1}$	4373.7	335.2	0.0652	0.0652	148.7082	87.4769	1.4206
4	$2^{-1}3^{+1}$	1659.5	244.0	0.0776	0.0287	6.9139 <sup>2</sup>	-6.9913 <sup>2</sup>	0.2002

<sup>1</sup> – Величины параметров приведены в единицах  $\text{см}^{-1}$ . Исключение составляют безразмерные «Резонансный индекс» и «Частное».

<sup>2</sup> – Приведено значение матричного элемента для однократно возбужденных волновых функций.

Во-первых, очевидно, что за исключением резонансов типа 2-2, все «возмущенные» величины  $K_{DD}$ , то есть полученные без удаления резонансных знаменателей, существенно отличаются от исправленных,  $K_{DD}^*$ . Второй вывод состоит в корреляции между коэффициентами  $\Xi_k$  и величинами  $P = H_{12} / (E_2 - E_1)$ . Для резонансов типа 11-11, величины  $P$  совпадают с коэффициентами  $\Xi_k$ , поскольку подкоренные выражения для соответствующих матричных элементов  $H_{rs,tu}(\bar{\nu}) = \frac{1}{4} K_{rs,tu} \sqrt{(v_r + 1)(v_s + 1)(v_t + 1)(v_u + 1)}$  равны единице для нулевых квантовых чисел (см. также общую формулу (2.138)). Однако, величина  $P$  для резонансов 2-2 равна удвоенному коэффициенту  $\Xi_k$ , поскольку аналогичное подкоренное выражение равно четырем для матричного элемента  $H_{rr,ss}(\bar{\nu}) = \frac{1}{4} K_{rr,ss} \sqrt{(v_r + 1)(v_r + 2)(v_s + 1)(v_s + 2)}$ . Это интересное наблюдение позволяет предположить, что если величины  $P = H_{12} / (E_2 - E_1)$  взять в качестве основных резонансных критериев, то их можно удобно рассчитывать посредством коэффициентов  $\Xi_k$ , принимая во внимание степени ОПП, к которым они относятся. Изучение подхода такого рода может стать объектом будущих исследований.

Следует упомянуть о том, что один и тот же резонансный оператор дает вклады не только в матричные элементы, относящиеся к уровням с минимальным колебательным возбуждением, но и во множество других матричных элементов более возбужденных состояний. В этом смысле резонансный индекс  $\Xi_k$  не зависит от степени возбуждения. При этом величина фактора  $P = H_{12} / (E_2 - E_1)$  может говорить о «наличии» или «отсутствии» резонансов в зависимости от степени возбуждения.

### **Пример 2. Резонансы Ферми и Дарлинг-Деннисона молекулы этилена.**

Выбранные резонансные критерии обнаруживают 10 резонансов Ферми (четыре типа 2-1 и шесть 1-11), а также 26 резонансов Дарлинг-Деннисона (шесть типа 2-2, и двадцать типа 11-11, см. Таблицы 6.9 и 6.10. Касательно резонансов Ферми, полученные результаты подкрепляют выводы, сделанные выше для формальдегида. Имеет место случай, когда величины резонансного индекса  $\Xi_k$  близки для резонансов  $1^{-1}2^{+1}3^{+1}$  (0.1246) и  $6^{+1}9^{-1}12^{+1}$  (0.1458), в то время как соответствующие параметры Мартина различаются по порядку величины (0.0288 и 0.2402, соответственно). При этом сильный резонанс  $2^{+1}11^{-1}12^{+1}$  дает аномально большое значение ( $6.67 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$ ) для приближенно варианта критерия Мартина, в то время как его точная форма дает значение  $480 \text{ см}^{-1}$ .



Прямое вычисление коммутатора  $[S_1^*, H_1^\dagger]$  дало следующий результат:

$$[S_1^*, H_1^\dagger] = 5.73 a_3^\dagger a_9^\dagger a_5 a_{12} + 2.65 a_1^\dagger a_{12}^\dagger a_3 a_{11} - 1.30 a_6^\dagger a_{10}^\dagger a_7 a_8 + conj. \quad (6.5)$$

Это означает, что величины констант Дарлингга-Деннисона, относящиеся к резонансам  $3^{+1}9^{+1}5^{-1}12^{-1}$ ,  $1^{+1}12^{+1}3^{-1}11^{-1}$  и  $6^{+1}10^{+1}7^{-1}8^{-1}$ , полученные методом VPT2, должны отличаться от точных значений, полученных с помощью метода CVPT2. В самом деле (см. Таблицу 6.10), соответствующие константы  $K_{DD}$  получаются разными; в одном случае ( $3^{+1}9^{+1}5^{-1}12^{-1}$ ) неверное значение превышает точное на  $\sim 40\%$ . Таким образом, нами найден неизвестный ранее эффект «интерференции» резонансов Ферми и Дарлингга-Деннисона, который должен быть учтен в точных расчетах. В одном случае (резонанс  $1^{+1}12^{+1}2^{-1}11^{-1}$ ) «возмущенное» значение  $K_{DD}$  примерно в 30 раз превышает верное значение, что подкрепляет вывод о необходимости учета резонансов Ферми и удаления соответствующих знаменателей в рамках традиционной процедуры VPT2.

В молекуле формальдегида проявляет себя слабо выраженный резонанс Дарлингга-Деннисона типа 1-1 (не показан в Таблице 6.10) между модами 2 и 3 с матричным элементом, равным  $-3.95 \text{ см}^{-1}$ . Если не провести удаление резонансных знаменателей, эта величина становится равной  $100.7 \text{ см}^{-1}$ , что вызвало бы значительный сдвиг фундаментальных уровней  $\nu_2$  и  $\nu_3$  (более  $30 \text{ см}^{-1}$ ).

Проделанный анализ численных примеров позволяет сделать следующий вывод. В аналитических выражениях для констант резонансов Дарлингга-Деннисона второго порядка (традиционный метод VPT2+WK) могут присутствовать члены, подверженные влиянию резонансов первого порядка. Такого рода члены, характеризующие резонансными знаменателями, должны быть удалены, поскольку соответствующие вклады учитываются с помощью матричной диагонализации. Наш теоретический анализ впервые показал, что в рамках этой процедуры теряется вклад за счет коммутатора  $[S_1^*, H_1^\dagger]$ . Разбор соответствующего численного примера для шестиатомной молекулы этилена полностью подтвердил теоретический вывод о том, что традиционный подход VPT2+WK приводит к ошибочным значениям констант Дарлингга-Деннисона в случае неравенства нулю коммутатора  $[S_1^*, H_1^\dagger]$ , в то время как точный результат может быть получен в рамках более совершенного подхода CVPT2+WK.

Таблица 6.9. Колебательные резонансы Ферми в молекуле этилена в первом порядке CVPT. <sup>1</sup>

№	Резонансный оператор	Средняя Частота	Знаменатель	Резонан. индекс, $\Xi_k$	Частное, $W_{12} / (E_2 - E_1)$	Параметр $X$ , точный	Параметр $X$ , приблизит.	Сдвиг после диагональ., $\Delta_E$
1	$1^{+1}2^{-2}$	3249.6	184.43	0.1467	0.2075	-0.3152	-0.3418	7.9399
2	$1^{+1}12^{-2}$	3053.5	207.67	0.1380	0.1951	-0.2802	-0.3012	7.9088
3	$2^{-1}10^{+2}$	1656.5	28.82	0.3163	0.4474	-0.8421	-1.1546	5.7690
4	$3^{+1}10^{-2}$	1504.6	274.98	0.0571	0.0808	-0.0116	-0.0117	1.7956
5	$1^{-1}2^{+1}3^{+1}$	3097.7	119.37	0.1246	0.1246	-0.0279	-0.0288	1.8545
6	$2^{+1}5^{-1}6^{+1}$	3068.6	309.33	0.2039	0.2039	-0.4942	-0.5345	12.8578
7	$2^{+1}11^{-1}12^{+1}$	3143.7	4.13	11.2706	11.2706	-480.24	-66661.4	524.7842
8	$6^{+1}9^{-1}12^{+1}$	2983.6	531.40	0.1458	0.1458	-0.2305	-0.2402	11.2987
9	$3^{+1}11^{-1}12^{+1}$	2991.8	299.67	0.1223	0.1223	-0.0651	-0.0670	4.4809
10	$7^{+1}8^{+1}12^{-1}$	1694.0	438.29	0.0834	0.0834	-0.0209	-0.0212	3.0460

<sup>1</sup> – Величины параметров приведены в единицах  $\text{см}^{-1}$ . Исключение составляют безразмерные «Резонансный индекс» и «Частное».

Таблица 6.10. Колебательные резонансы Дарлингга-Деннисона в молекуле этилена во втором порядке CVPT. <sup>1</sup>

№	Резонансный оператор	Средняя Частота	Знаменатель	Резонан. индекс, $\Xi_k$	Частное, $K_{12} / (E_2 - E_1)$	$K_{DD}$ , без учета резон. Ферми (VPT2)	$K_{DD}$ , с учетом резон. Ферми (VPT2)	$K_{DD}$ , точный (CVPT2)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	$1^{+2}5^{-2}$	6380.7	131.75	0.1265	0.2529	-66.6456	-66.6456	-66.6456
2	$1^{-2}9^{+2}$	6406.7	183.81	0.0850	0.1700	-62.5042	-62.5042	-62.5042
3	$1^{+2}11^{-2}$	6299.1	31.50	0.4481	0.8963	-56.4733	-56.4733	-56.4733
4	$5^{+2}9^{-2}$	6472.6	52.06	0.3154	0.6307	-65.6651	-65.6651	-65.6651
5	$5^{+2}11^{-2}$	6364.9	163.26	0.0939	0.1878	-61.3069	-61.3069	-61.3069
6	$9^{+2}11^{-2}$	6391.0	215.31	0.0743	0.1486	-64.0067	-64.0067	-64.0067
7	$1^{-1}5^{-1}9^{+1}11^{+1}$	6385.8	10.28	5.6087	5.6087	-230.5387	-230.5387	-230.5387
8	$1^{+1}5^{-1}9^{+1}11^{-1}$	6385.8	41.78	1.4179	1.4179	-236.9678	-236.9678	-236.9678
9	$1^{+1}7^{-1}8^{+1}11^{-1}$	4106.1	1.90	1.2636	1.2636	-9.5895	-9.5895	-9.5895
10	$1^{+1}5^{-1}9^{-1}11^{+1}$	6385.8	173.53	0.3677	0.3677	-255.2217	-255.2217	-255.2217
11	$1^{+1}4^{+1}8^{-1}9^{-1}$	4201.4	8.63	0.2380	0.2380	8.2183	8.2183	8.2183
12	$1^{+1}3^{+1}11^{-1}12^{-1}$	4570.5	92.00	0.1259	0.1259	<b>-12.0801</b>	<b>-46.3233</b>	-46.3233
13	$1^{-1}4^{-1}5^{+1}7^{+1}$	4197.2	17.01	0.1123	0.1123	7.6413	7.6413	7.6413
14	$1^{+1}7^{+1}8^{-1}11^{-1}$	4106.1	33.40	0.0845	0.0845	-11.2908	-11.2908	-11.2908
15	$1^{-1}3^{-1}5^{+1}6^{+1}$	4495.4	58.20	0.0722	0.0722	16.8105	16.8105	16.8105
16	$1^{+1}12^{+1}3^{-1}11^{-1}$	4570.5	123.51	0.0711	0.0818	<b>-356.7138</b>	<b>-40.4188</b>	<b>-35.1187</b>

Продолжение Таблицы 6.10.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
17	$1^{+1}12^{+1}2^{-1}11^{-1}$	4722.4	180.30	0.0580	0.0580	<b>-1276.2398</b>	<b>-41.8157</b>	-41.8157
18	$2^{+1}5^{-1}9^{+1}12^{-1}$	4809.2	222.08	0.0574	0.0574	<b>-0.9703</b>	<b>-50.9580</b>	-50.9580
19	$3^{+1}5^{+1}9^{-1}12^{-1}$	4657.3	133.78	0.0600	0.0600	-32.1343	-32.1343	-32.1343
20	$3^{+1}9^{+1}5^{-1}12^{-1}$	4657.3	81.73	0.0984	0.1335	<b>-30.4153</b>	<b>-43.6451</b>	<b>-32.1787</b>
21	$3^{+1}6^{-1}9^{-1}11^{+1}$	4500.5	16.42	0.2285	0.2285	15.0095	15.0095	15.0095
22	$4^{+1}7^{-1}9^{-1}11^{+1}$	4202.3	24.77	0.0989	0.0989	9.7959	9.7959	9.7959
23	$4^{+1}5^{-1}8^{-1}11^{+1}$	4180.5	18.91	0.0884	0.0884	6.6860	6.6859	6.6859
24	$5^{+1}7^{+1}8^{-1}9^{-1}$	4192.9	8.38	0.7846	0.7846	-26.2950	-26.2949	-26.2949
25	$5^{+1}7^{-1}8^{+1}9^{-1}$	4192.9	43.68	0.1364	0.1364	-23.8268	-23.8268	-23.8268
26	$6^{+1}10^{+1}7^{-1}8^{-1}$	1988.6	150.93	0.0752	0.0709	<b>-46.3202</b>	<b>-42.8246</b>	<b>-45.4248</b>

<sup>1</sup> – Величины параметров приведены в единицах  $\text{см}^{-1}$ . Исключение составляют безразмерные «Резонансный индекс» и «Частное».

### § 6.4. Резонанс Ферми 1-2 в молекуле воды: сравнение параметров резонанса

В этом модельном примере рассмотрено сравнение поведения различных резонансных параметров (таких, как резонансный индекс  $\Xi_k$ , критерии Мартина  $X^{(I)}, X^{(II)}$ , частное от деления перекрестного члена на разницу в уровнях энергии  $P = H_{12} / (E_2 - E_1)$ ) и их корреляцию с ошибкой в предсказанных частотах, вносимой благодаря включению или исключению определенного резонанса из особого рассмотрения путем явной диагонализации матрицы. Для этой цели мы выбрали численный пример, моделирующий классический резонанс Ферми типа 1-2 ( $\nu_1 - 2 \times \nu_2$ ) в молекуле  $H_2O$ . Было использовано квартичное силовое поле, рассчитанное с помощью квантово-механического метода MP2/aug-cc-pVTZ. Перед тем как начать анализ резонанса Ферми, необходимо отметить, что расчет предсказывает величину константы резонанса Дарлинга-Деннисона, равную  $-147.67 \text{ см}^{-1}$ , что отлично согласуется (ошибка менее 1%) с экспериментально измеренной величиной  $|K_{DD}| = 148.92 \text{ см}^{-1}$  [228].

Для изоляции изучаемого резонанса Ферми с резонансом ( $2 \times \nu_1 - 2 \times \nu_3$ ), все кубичные и квартичные силовые постоянные для нормальной координаты  $q_3$  ( $B_2$ ) были обнулены. Величины остающихся параметров Гамильтониана имеют следующие значения:

(1) Квадратичные силовые постоянные ( $\text{см}^{-1}$ ):

$$\omega_1 = 3821.88, \quad \omega_2 = 1628.37, \quad \omega_3 = 3947.71.$$

(2) Кубические силовые постоянные ( $\text{см}^{-1}$ ):

$$\phi_{111} = -1790.40, \quad \phi_{112} = 77.97, \quad \phi_{122} = 313.03, \quad \phi_{222} = -250.69.$$

(3) Квартичные силовые постоянные ( $\text{см}^{-1}$ ):

$$\phi_{1111} = 752.47, \quad \phi_{1112} = -63.68, \quad \phi_{1122} = -305.40, \quad \phi_{1222} = 154.61, \quad \phi_{2222} = -44.35.$$

(4) Параметры колебательно-вращательного взаимодействия ( $B_e^\alpha$  в  $\text{см}^{-1}$ ,  $\zeta_{rs}^\alpha$  б.р.):

$$B_e^x = 9.4488, \quad B_e^y = 26.9476, \quad B_e^z = 14.5509, \quad \zeta_{13}^x = 0.0116, \quad \zeta_{23}^x = 0.9999.$$

Для резонанса Ферми  $\nu_1 - 2 \times \nu_2$  соответствующий знаменатель, образованный из гармонических частот  $\Delta = |\omega_1 - 2\omega_2|$ , равен  $565 \text{ см}^{-1}$ , а величина резонансного индекса  $\Xi_k$  равна 0.0979. Мы варьировали  $\omega_2$  по сравнению с его исходным значением таким образом, чтобы знаменатель  $\Delta$  снижался от  $400 \text{ см}^{-1}$  до минимального значения  $25 \text{ см}^{-1}$  шагами по  $5 \text{ см}^{-1}$ . В каждой точке, ошибка  $\varepsilon = \nu_1^\dagger - \nu_1$ , вносимая за счет пертурбативной обработки резонансного члена, измерялась как разность между двумя типами решения,

как описано ниже. Выбор максимальной величины знаменателя обусловлен тем, что имеет место небольшой локальный минимум функции  $\varepsilon = 0.1785$ .

**Решение А.** В этом пертурбативном варианте присутствие резонанса Ферми игнорировалось, а все недиагональные члены обрабатывались единообразно. Это соответствует оставлению члена  $-(2\omega_r - \omega_s)^{-1}$  в квадратных скобках в выражении для постоянной ангармоничности:

$$x_{rr} = \frac{1}{16} \phi_{rrrr} - \frac{1}{32} \sum_{s=1}^M \phi_{rrs}^2 \left[ \frac{1}{2\omega_r + \omega_s} - \frac{1}{2\omega_r - \omega_s} + \frac{4}{\omega_s} \right] \quad (6.6)$$

После расчета ангармонических постоянных величины  $v_1^\dagger$  и  $2 \times v_2^\dagger$  рассчитывались с использованием стандартного многомерного разложения Данхэма.

**Решение В.** Резонанс Ферми был обработан путем обычной двухшаговой процедуры (VPT2+WК). Ангармонические постоянные рассчитывались после исключения резонансного члена в выражении (6.6), получая при этом «невозмущенные» величины:

$$x_{rr}^* = \frac{1}{16} \phi_{rrrr} - \frac{1}{32} \sum_{s=1}^M \phi_{rrs}^2 \left[ \frac{1}{2\omega_r + \omega_s} + \frac{4}{\omega_s} \right]. \quad (6.7)$$

Затем рассчитывались невозмущенные (\*) величины  $v_1^*$  и  $(2 \times v_2)^*$ . Учет резонанса Ферми проводился путем диагонализации  $2 \times 2$  матрицы Гамильтона с постоянной резонанса Ферми  $W = \frac{1}{4} \phi_{122}$ , что дало значения  $v_1$  и  $2 \times v_2$ . В каждой точке, отвечающей варьируемому резонансному знаменателю, рассчитывались следующие параметры:

(1) Величина ошибки, вносимой пертурбативной обработкой резонанса вместо его верной вариационной ( $\dagger$ ) обработки:  $\varepsilon = v_1^\dagger - v_1$ .

(2) Величина безразмерного резонансного индекса  $\Xi_k$ , умноженного на фактор 20 для удобства его сопоставления с другими параметрами, выражаемыми в  $\text{см}^{-1}$ :

$$\Xi_{122}^{(20 \times)} = (20 \times) \frac{\sqrt{2}}{8} \left| \frac{\phi_{122}}{\omega_1 - 2\omega_{22}} \right|. \quad (6.8)$$

(3-4) Величины резонансного критерия Мартина  $X^{(I)}$  в двух вариантах (2.91-92), точный ( $X_2^{(I)}$ ) и приближенный ( $X_4^{(I)}$ ), где индексы 2,4 соответствуют степени  $\phi_{122}$  в формулах.

(5) Величина дополнительного резонансного критерия  $Z$ , введенного ранее в одной из наших работ [221]. Этот критерий определяет эффект пертурбативного вклада кубических силовых постоянных  $\phi_{kkl}, \phi_{klm}$ , отвечающих определенному резонансу Ферми, в значение фундаментальной частоты  $\nu_k$ . Величины эффектов  $Z_k^{(I)}$  и  $Z_k^{(II)}$  при

учете резонансов Ферми типов I и II на переход  $\nu_k$  путем удаления соответствующих «возмущающих» членов в ангармонических постоянных и использованию «невозмущенных» констант  $x_{ii}^*, x_{ij}^*$ , дается следующими выражениями [221]:

$$Z_k^{(I)} = \nu_k^* - \nu_k = \frac{\phi_{ii}^2}{16\Delta_{ik}}, \quad Z_k^{(II)} = \nu_k^* - \nu_k = \frac{\phi_{ij}^2}{8\Delta_{ijk}}. \quad (6.9)$$

Все вышеописанные пять параметров представлены графически на Рисунке 6.1. Как видно из диаграммы, имеет место очень хорошая корреляция между резонансным индексом и точной формой критерия Мартина  $X^{(I)}$ . Однако, приближенная форма критерия Мартина хуже коррелирует с резонансным индексом. Дополнительный критерий  $Z_k^{(I)}$  показывает в целом неплохую корреляцию с резонансным индексом, но с систематическим сдвигом.

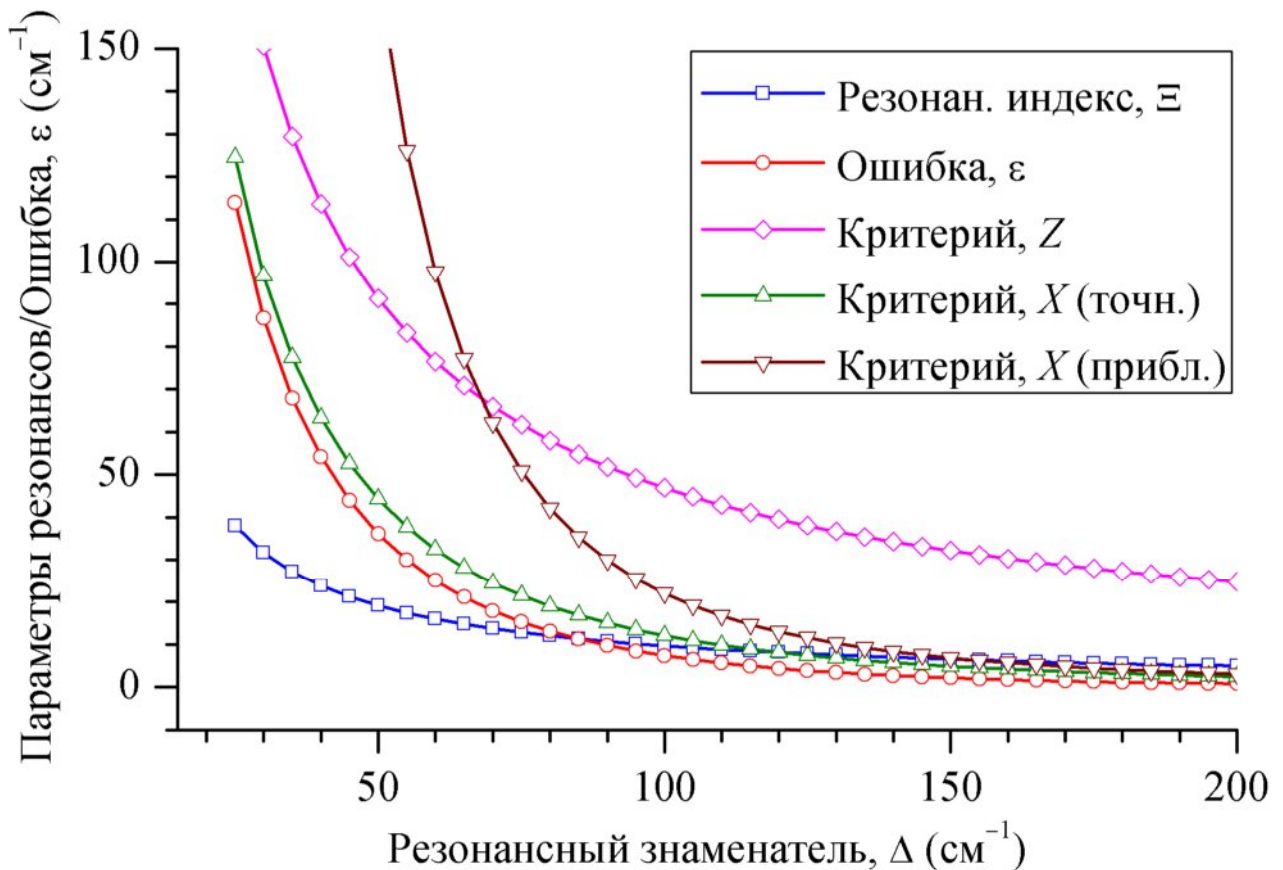


Рисунок 6.1. Функциональная зависимость пяти параметров силы резонансов Ферми ( $\nu_1-2\nu_2$ ) для молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Сила резонанса (абсцисса) регулировалась путем вариации параметра  $\omega_2$  в резонансном знаменателе  $\Delta = |2\omega_2 - \omega_1|$ .

С целью прояснения характера поведения различных резонансных критериев, указанные функциональные зависимости были инвертированы таким образом, чтобы ошибка ( $\varepsilon$ ) стала абсциссой графика, а другие параметры – ординатами. Очевидно, что такого рода график должен показать зависимость всех рассмотренных резонансных критериев как функций ожидаемой допустимой ошибки, вносимой ненадлежащей обработкой резонанса. Такая инвертированная функциональная зависимость представлена на Рисунке 6.2 для общего обзора и на Рисунке 6.3 в увеличенном масштабе. Как легко видеть, что оба критерия Мартина  $X$  имеют более или менее линейную зависимость от ошибки, в то время как резонансный индекс ведет себя скорее как функция квадратного корня. Если допустимая ошибка составляет  $1 \text{ см}^{-1}$ , тогда величина соответствующего критерия Мартина  $X$  примерно равна  $3 \text{ см}^{-1}$ .

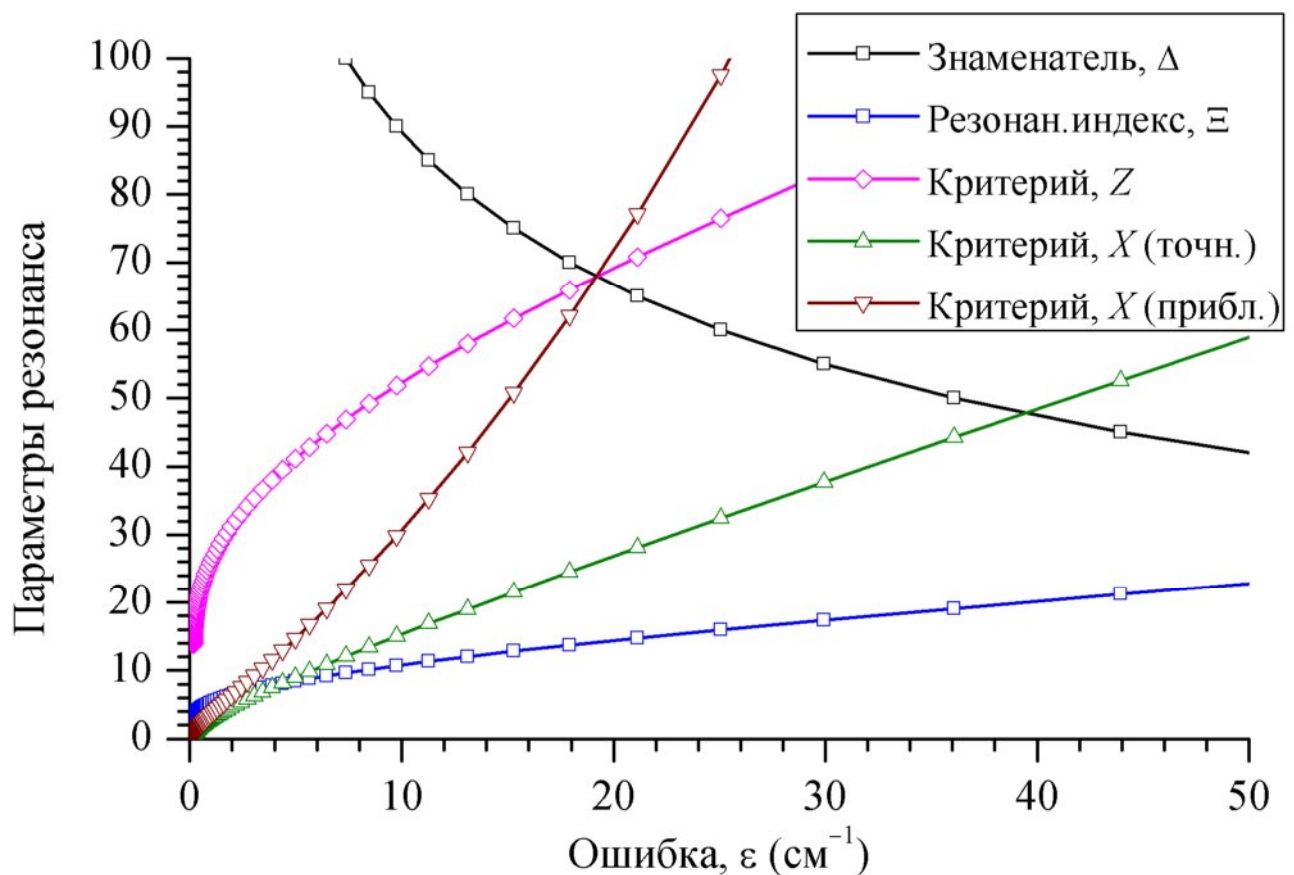


Рисунок 6.2. Функциональная зависимость (общий обзор) пяти параметров резонанса, а также ошибка, вносимая неверной (пертурбативной) обработкой резонанса Ферми ( $\nu_1 / 2 \times \nu_2$ ) для молекулы воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ).



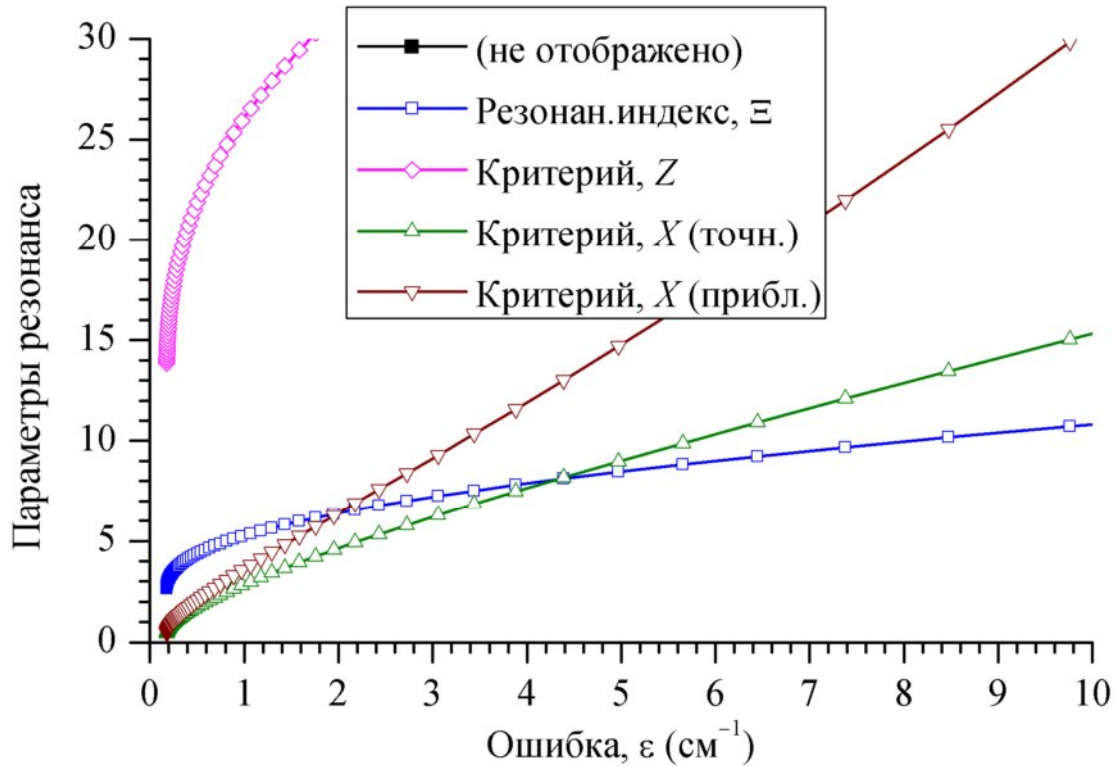


Рисунок 6.3. Функциональная зависимость (в увеличенном масштабе) пяти параметров резонанса, а также ошибка, вносимая неверной (пертурбативной) обработкой резонанса Ферми ( $\nu_1 / 2 \times \nu_2$ ) для молекулы воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Можно сделать вывод, что величина  $X^{(l)} = 1 \text{ см}^{-1}$ , предложенная ранее в работе [114], в этом случае примерно соответствует достаточно хорошей точности  $0.25 \text{ см}^{-1}$ . Резонансный индекс резко меняется при малых значениях допустимой ошибки, а для больших величин ошибки остается почти неизменным. В данном конкретном случае допустимая ошибка  $1 \text{ см}^{-1}$  соответствует величине резонансного индекса  $0.26$ , а ошибка в  $0.5 \text{ см}^{-1}$  отвечает  $0.22$ .

Проделанный анализ численных примеров позволяет сделать следующий вывод. Сопоставление различных резонансных критериев, ранее предложенных в литературе, а также предложенных нами, показало, что универсальным критерием, не зависящим от выбора единиц, порядка теории возмущений и степени колебательного возбуждения, является резонансный индекс  $\Xi_k$ . Другими полезными критериями резонансов являются критерий Мартина, который следует использовать в виде точной формулы, а также фактор  $P = H_{12} / (E_2 - E_1)$ . Анализ численного примера показал, как следует выбирать величины резонансных критериев в соответствии с допустимой ошибкой расчета.

### § 6.5. Примеры расчета коэффициентов полиадных векторов

В этом параграфе мы представим результаты расчета полиадных коэффициентов трех молекул с последовательным возрастанием числа атомов:  $\text{H}_2\text{O}$  (вода),  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  (формальдегид) и  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  (этилен). Уровень сложности проблемы расчета коэффициентов полиадного вектора для этих молекул различается. При небольшом числе атомов подходящая форма полиадных коэффициентов получается в широком интервале изменения критерия отбора резонансных операторов.

Как отмечалось в § 2.5, можно предложить три контрольных параметра для управления отбором резонансных векторов, которые влияют на процесс приведения оригинального гамильтониана к квазидиагональной форме методом CVPT. Первый и наиболее важный параметр контролирует пороговую величину  $\Xi^\dagger$  скалярного коэффициента (резонансного индекса)  $S$ -оператора (см. уравнение (2.62)):

$$\Xi_k = \left| V_k \left( \sum_{l=1}^M (m_{kl} - n_{kl}) \omega_l \right)^{-1} \right| > \Xi^\dagger. \quad (6.10)$$

Помимо условия  $\Xi_k > \Xi^\dagger$ , в сложных ситуациях случайной близости частотных знаменателей к нулю следует рассмотреть два других критерия: величина числителя должна быть достаточно большой ( $V_k > V^\dagger$ ), а знаменатель не должен быть меньше порогового значения  $\Delta_k = \sum_{l=1}^M (m_{kl} - n_{kl}) \omega_l > \Delta^\dagger$ . В самом деле, величина знаменателя  $\Delta_k$  может случайно принять малое значение, и тогда несмотря на небольшую величину числителя  $V_k$  их частное может ошибочно сигнализировать о наличии резонанса. Поскольку ангармоническая модель CVPT построена на основе возмущенных гармонических осцилляторов, может быть не совсем корректно рассматривать параметры сингулярного случая в рамках гармонической модели как в полной мере адекватные параметры. При этом теоретические величины гармонических частот также определены с некоторой ошибкой по сравнению с «истинными» частотами. Таким образом, к ситуациям с сингулярными комбинациями гармонических частот следует относиться с осторожностью.

Все расчеты были проведены с помощью программы ANCO [49,53,56,199,209,211, 218-221,223]. При поиске полиадных коэффициентов, вариационная задача CVPT2+WК решалась с ограничением суммарной степени возбуждения базисных функций четырьмя

квантами. Полное квартичное силовое поле рассчитывалось квантово-механически методом MP2/(aug)-сс-pVTZ с использованием техники гибридной компоновки потенциальной функции.

Многочисленные исследования показали, что недостаточная точность в гармонических частотах служит основным источником расхождений между теоретическими и наблюдаемыми ангармоническими частотами. В связи с этим получила распространение концепция «гибридного» силового поля [27,28,212], в рамках которой выраженные в нормальных координатах ангармонические силовые постоянные (кубичные и выше) комбинируются с гармоническими силовыми постоянными, рассчитываемые на более высоком уровне точности решения электронной задачи. Использование «гибридного силового поля» дает возможность весьма точно воспроизводить экспериментальные гармонические частоты без использования какой-либо эмпирической подгонки параметров потенциала.

В иллюстрациях ниже мы использовали обычные модели MP2/(aug)-сс-pVTZ с заменой гармонических частот на величины для метода CCSD(T)/сс-pV(n)Z.

### Пример 1. Молекула воды (H<sub>2</sub>O).

Полное квартичное силовое поле для молекулы H<sub>2</sub>O рассчитывалось с помощью модели MP2/aug-сс-pVTZ. Метод CVPT2+WK обеспечил (возможно за счет компенсации ошибок) хорошее согласие для экспериментальных фундаментальных частот [366]: уклонение ( $\delta$ ) для  $\nu_1$  составило  $-1.3 \text{ см}^{-1}$ , для  $\nu_2$ :  $\delta = -16.7 \text{ см}^{-1}$ , и для  $\nu_3$ :  $\delta = 12.1 \text{ см}^{-1}$ . В молекуле воды имеется один резонанс Ферми первого порядка ( $1^{+1}2^{-2}$ ) и один резонанс Дарлинга-Деннисона второго порядка ( $1^{+2}3^{-2}$ ), см. Таблицу 6.11.

Таблица 6.11. Параметры резонансов в молекуле H<sub>2</sub>O.

№	Порядок CVPT	Симм.	Средняя Частота	Знаменатель	$H$ -коэфф. $V_k$	Резонан. индекс, $\Xi_k$	Резонансный оператор
1	1	A <sub>1</sub>	3539.3	565.1	55.34	0.0979	$1^{+1}2^{-2}$
2	2	A <sub>1</sub>	7769.6	251.7	-36.92	0.1467	$1^{+2}3^{-2}$

В этом случае резонанс Ферми соответствует необычно большой величине резонансного знаменателя,  $565 \text{ см}^{-1}$ . Варьирование параметра  $\Xi^\dagger$  в диапазоне от  $10^{-4}$  до величины  $\Xi_1^{(FR)} = 0.0979$  и увеличение порогового значения  $\Delta^\dagger$  резонансного

знаменателя до  $1000 \text{ см}^{-1}$  не выявило других резонансов помимо указанных. Резонансные векторы  $\bar{V}_1^{(FR)} = (1, -2, 0)$  и  $\bar{V}_2^{(DD)} = (2, 0, -2)$  очевидно независимы, и, как показано в § 3.8, полиадный вектор суть  $(2, 1, 2)$  [205]. Расчет показывает, что вариационный сдвиг («отталкивание») невозмущенных уровней  $v_1/2v_2$  после диагонализации составляет  $\pm 11.8 \text{ см}^{-1}$ . Колонка «средняя частота» в Таблице 6.11 показывает величины, рассчитанные по следующим формулам:

$$\bar{\omega}^{(k)} = \sum_{j=1}^M \frac{\omega_j}{2} (n_{kj} + m_{kj}), \quad \hat{V}_k = V_k \prod_{j=1}^M (a_j^\dagger)^{n_{kj}} (a_j)^{m_{kj}}, \quad (6.11)$$

Эти величины полезны для определения частотных диапазонов, в которых резонансы следует искать экспериментально. Тип симметрии каждого из резонансных операторов может быть тривиально определен из типов симметрии ОПП, образующих резонансный оператор; найденный тип симметрии показывает, в каком блоке симметрии гамильтониана находятся резонирующие состояния.

Молекула воды может рассматриваться как идеализированный случай с двумя сильными резонансами, число которых равно «ожидаемой» величине  $M-1$ . Следовательно, имеется выраженная блочно-диагональная структура матричного представления гамильтониана, а полиады достаточно хорошо изолированы.

### **Пример 2. Молекула формальдегида ( $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ).**

Формальдегид хорошо изучен как экспериментально [374,368], так и теоретически [154,156,160,367]. Колебательные резонансы и полиадные коэффициенты также хорошо изучены [368]. Тем не менее, полезно повторить расчет структуры резонансов и полиадных коэффициентов по ряду причин. Во-первых, резонансный анализ этой молекулы помогает в поиске стандартных пороговых значений для параметров  $\Xi^\dagger$ ,  $\Delta^\dagger$  и  $V^\dagger$  для их применения в других случаях. Во-вторых, можно протестировать более развитые методы для вывода полиадных коэффициентов, по сравнению с более тривиальным случаем  $\text{H}_2\text{O}$ . В-третьих, полезно изучить вид резонансных операторов в четвертом порядке CVPT и проверить как их силу, так и соответствие найденному во втором порядке виду полиадного вектора.

Полное квартичное (для CVPT2) и полное секстичное силовое поле (для CVPT4) в представлении нормальных координат были рассчитаны с использованием метода MP2/aug-cc-pVTZ. Величины гармонических частот были рассчитаны на более высоком уровне, CCSD(T)/cc-pVQZ. Эта гибридное силовое поле обеспечивает хорошее

предсказание экспериментальных величин фундаментальных частот; при этом предсказанные частоты систематически завышаются на  $\sim 6 \text{ см}^{-1}$ . В Таблице 6.12 представлено сравнение теоретических и экспериментальных частот молекулы  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ .

Таблица 6.12. Сравнение неэмпирических предсказанных (на основе гибридного потенциала) и экспериментальных фундаментальных частот молекулы формальдегида: Метод I: MP2/сс-pVTZ; Метод II: CCSD(T)/сс-pVQZ.

Норм. Мода	Симм.	Гармонич., Метод I	Гармонич., Метод I	Ангарм., CVPT2	Ангарм., CVPT4	Эксп., [374]
1	A <sub>1</sub>	2973.38	2933.51	2788.90	2783.20	2782.46
2	A <sub>1</sub>	1752.95	1781.51	1751.74	1751.91	1746.01
3	A <sub>1</sub>	1540.08	1537.54	1505.15	1504.10	1500.17
4	B <sub>1</sub>	1196.88	1190.36	1173.71	1172.53	1167.26
5	B <sub>2</sub>	3047.52	3003.76	2851.83	2844.16	2843.33
6	B <sub>2</sub>	1266.93	1272.54	1252.44	1251.49	1249.09

Для определения пороговых значений резонансных критериев  $\Xi^\dagger$ ,  $\Delta^\dagger$  и  $V^\dagger$  были заданы достаточно свободные критерии отбора резонансов путем выбора  $\Xi^\dagger = 10^{-3}$  и  $\Delta^\dagger = 1000 \text{ см}^{-1}$ . Во втором порядке CVPT этот выбор дал набор из 21 резонансных операторов; их характеристики представлены в Таблице 6.13.

Двоякая цель поиска всех важных резонансов и одновременное нахождение удобной формы полиадного вектора может быть противоречивой, поэтому для ее достижения необходимо выработать подходящую стратегию. При построении полиадного вектора как вектора, ортогонального набору из  $M-1$  наиболее сильных резонансов, целесообразно упорядочить резонансы по убыванию величины их резонансных индексов  $\Xi_k$ . Далее резонансные векторы рассматриваются последовательно, начиная с наиболее сильного резонанса, при этом проверяется их линейная независимость от ранее обработанных векторов. Процесс построения полиадного вектора заканчивается в тот момент, когда получен набор из  $M-1$  линейно независимых векторов, при этом полиадный вектор ортогонален указанным резонансным векторам. Как видно из Таблицы 6.13, все первые пять векторов (то есть ровно  $M-1$ ) являются линейно независимыми. Нетрудно показать, что они ортогональны полиадному вектору

$\bar{P}=(2,1,1,1,2,1)$ , совпадающему с его литературной формой [156]. При анализе остающихся более слабых резонансов, последующие шесть векторов также являются ортогональными к найденному вектору полиады, при этом величина их резонансного индекса убывает в интервале 0.1109-0.0215. Полученные результаты позволяют сделать следующие важные наблюдения:

(а) Для первых пяти наиболее сильных резонансов, определяющих вид полиадного вектора, пороговая величина резонансного индекса  $\Xi^\dagger$  может быть выбрана равной 0.10. Этим резонансам также соответствуют достаточно большие величины операторных коэффициентов  $V_k$ , превышающие  $V^\dagger = 30 \text{ см}^{-1}$ , причем для всех остальных резонансных операторов коэффициенты  $V_k$  меньше этого порога. Максимальная величина частотного знаменателя для первых пяти резонансов, определяющих вид полиадного вектора, равна  $552.8 \text{ см}^{-1}$ , что диктует выбор порогового значения  $\Delta^\dagger = 600 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, первая критически важная группа из пяти резонансных операторов ( $k = 1-5$ ), включающая четыре резонанса Ферми и один резонанс Дарлинг-Деннисона 2-2, отвечает параметрам  $\Xi_k > 0.10$ ,  $V_k > 30 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta_k < 600 \text{ см}^{-1}$ . При этом было бы достаточно руководствоваться лишь одним критерием отбора резонансов,  $\Xi_k > 0.10$ . Однако два других критерия необходимы для анализа более сложных молекул, в которых с большей вероятностью проявляется эффект случайной близости резонансного знаменателя к нулю.

(б) Вторая группа более слабых резонансных операторов ( $k = 6-10$ ), для которых также соблюдается условие ортогональности полиадному вектору  $\bar{P} = (2,1,1,1,2,1)$ , может быть охарактеризована параметрами  $\Xi_k > 0.05$ ,  $V_k > 10 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta_k < 400 \text{ см}^{-1}$ . В этой группе помимо двух резонансов Ферми присутствуют три резонанса Дарлинг-Деннисона (1-1 и два 11-11). Таким образом, не было бы ошибкой выбрать параметры  $\Xi_k > 0.05$ ,  $V_k > 10 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta_k < 600 \text{ см}^{-1}$  и получить верный вид  $\bar{P}$ . Как и в случае первой группы, достаточно руководствоваться лишь критерием отбора резонансов  $\Xi_k > 0.05$ .

(в) Третья группа резонансных операторов ( $k = 11-21$ ) содержит как ортогональные полиадному вектору резонансные векторы (четыре случая), так и неортогональные. В этой группе величины резонансных индексов не превышают 0.03, а коэффициенты  $V_k$  не превышают  $15 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 6.13. Колебательные резонансы молекулы формальдегида во втором порядке CVPT, упорядоченные по убыванию резонансного индекса.

Номер	$K$ , порядок	Симм.	Средняя частота.	Знамен., $\Delta_k$	$H$ -коэфф. $V_k$	Резонан. индекс, $\Xi_k$	Оператор резонанса	Статус <sup>1</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1	$B_2$	3028.9	50.3	56.13	1.1159	$2^{+1}5^{-1}6^{+1}$	Добавлен
2	1	$B_2$	2906.9	193.7	-68.59	0.3542	$3^{+1}5^{-1}6^{+1}$	Добавлен
3	2	$A_1$	5937.3	140.5	-35.96	0.2560	$1^{+2}5^{-2}$	Добавлен
4	1	$A_1$	2739.3	388.4	43.65	0.1124	$1^{+1}6^{-2}$	Добавлен
5	1	$A_1$	2657.1	552.8	61.87	0.1119	$1^{+1}4^{-2}$	<b>Доб., создан</b>
6	2	$A_1$	4373.7	194.7	-21.59	0.1109	$1^{-1}3^{-1}5^{+1}6^{+1}$	Ортогональн.
7	1	$A_1$	3004.3	141.6	13.95	0.0985	$1^{-1}3^{+2}$	Ортогональн.
8	2	$A_1$	1659.5	244.0	-18.93	0.0776	$2^{-1}3^{+1}$	Ортогональн.
9	2	$B_2$	4373.7	335.2	-21.87	0.0652	$1^{+1}3^{-1}5^{-1}6^{+1}$	Ортогональн.
10	1	$A_1$	3126.3	385.5	-21.38	0.0555	$1^{+1}2^{-1}3^{-1}$	Ортогональн.
11	1	$A_1$	3248.3	629.5	-13.54	0.0215	$1^{+1}2^{-2}$	Ортогональн.
12	1	$A_1$	2081.1	599.2	9.80	0.0164	$2^{-1}4^{+2}$	Неортогон.
13	2	$A_1$	4495.7	438.7	7.16	0.0163	$1^{+1}2^{+1}5^{-1}6^{-1}$	Ортогональн.
14	1	$A_1$	1959.1	843.2	-11.46	0.0136	$3^{+1}4^{-2}$	Неортогон.
15	2	$B_2$	4495.7	579.2	7.33	0.0127	$1^{-1}2^{+1}5^{+1}6^{-1}$	Ортогональн.
16	2	$A_1$	2462.9	164.4	-1.23	0.0075	$4^{+2}6^{-2}$	Ортогональн.

Продолжение Таблицы 6.13.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
17	1	A <sub>1</sub>	2163.3	763.6	-3.86	0.0051	$2^{+1}6^{-2}$	Неортогон.
18	2	A <sub>1</sub>	3919.7	713.3	1.76	0.0025	$2^{-2}5^{+1}6^{+1}$	Неортогон.
19	2	A <sub>1</sub>	4017.0	908.0	-1.84	0.0020	$1^{-1}2^{+2}3^{-1}$	Неортогон.
20	2	B <sub>1</sub>	3425.9	984.8	1.35	0.0014	$1^{-1}3^{+1}4^{+2}$	Неортогон.
21	2	B <sub>2</sub>	3328.5	649.5	0.75	0.0012	$4^{+2}5^{-1}6^{+1}$	Неортогон.

<sup>1</sup> Статус резонансных векторов:

«Добавлен» – Данный вектор (линейно независимый от ранее добавленных) был добавлен в список взаимно-ортогональных векторов, на основе которых будет построен полиадный вектор;

«Пропущен» – Резонансные операторы, для которых частотный знаменатель  $< 10 \text{ см}^{-1}$  и операторная константа  $< 10 \text{ см}^{-1}$ , исключаются из рассмотрения как «случайные»;

«Линейн. зав.» – Данный вектор является линейно зависимым от ранее добавленных;

«Доб., создан» – Добавить данный линейно независимый вектор к списку. При достижении числа линейно независимых векторов, равном  $M-1$  ( $M$  – число колебательных степеней свободы), построить полиадный вектор как ортогональный всем резонансным;

«Ортогональн.» или «Неортогон.» – статус дополнительных резонансных векторов относительно найденного полиадного вектора.



(г) Таким образом, на примере молекулы  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  мы установили, что величина основного критерия отбора резонансов  $\Xi^\dagger$  лежит в интервале приблизительно от 0.10 до 0.05. В четырех случаях из первых десяти наиболее сильных резонансов, ортогональных полиадному вектору, резонансные операторы соответствуют второму порядку теории возмущений (2-2, 1-1 и  $2 \times 11-11$ ), что указывает на важность корректного расчета величин  $V_k$  и  $\Xi_k$  для всех потенциальных резонансов второго порядка. Выявлена корреляция между силой резонанса  $\Xi_k$  и величиной его операторного коэффициента  $V_k$ . Для «отбраковки» потенциально возможных случаев близости  $\Delta_k$  к нулю следует рассматривать лишь те операторы, для которых величина  $V_k$  превышает пороговое значение  $V^\dagger = 10-30 \text{ см}^{-1}$ . Также, важно рассматривать резонансные операторы с достаточно большими величинами резонансных знаменателей  $\Delta_k$ , то есть обоснован выбор порогового значения  $\Delta^\dagger = 600 \text{ см}^{-1}$ .

В заключение следует рассмотреть два дополнительных вопроса: (а) поведение резонансных операторов в более высоком (четвертом) порядке, а также (б) вопрос количественной пропорциональности между гармоническими частотами и коэффициентами полиад.

Расчет в четвертом порядке (CVPT4), выполненный с настройками  $\Xi^\dagger = 0.05$ ,  $\Delta^\dagger = 600 \text{ см}^{-1}$ , позволяет обнаружить четыре дополнительных резонанса более высокого порядка (см. Таблицу 6.14), которые отвечают энергетическому диапазону  $\sim 6000 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 6.14. Колебательные резонансы молекулы формальдегида в третьем и четвертом ( $K = 3, 4$ ) порядках теории возмущений.

Но- мер	$K$	Симм.	Средняя частота.	Знамен., $\Delta_k$	$H$ -коэфф. $V_k$	Резонан. индекс, $\Xi_k$	Оператор резонанса
1	3	$A_1$	5840.4	53.2	3.2329	0.0608	$1^{+2}3^{-1}5^{-1}6^{-1}$
2	3	$A_1$	6008.0	1.1	3.0905	2.8942	$1^{+1}3^{+2}5^{-2}$
3	4	$A_1$	5865.6	2.9	1.5233	0.5289	$1^{+2}2^{-1}3^{-1}6^{-2}$
4	4	$A_1$	6033.2	49.2	3.7899	0.0770	$1^{+1}2^{-1}3^{+2}5^{-1}6^{-1}$

Как видно из этой таблицы, все эти резонансные операторы характеризуются малыми величинами коэффициентов:  $V_k < 5 \text{ см}^{-1}$ , а для двух из них имеет место случайное вырождение частотного знаменателя. Таким образом, в рассматриваемом случае резонансы в порядке, превышающем второй, в целом менее важны. Однако, все эти резонансы ортогональны найденному полиадному вектору, что подтверждает применимость концепции полиадного разбиения энергетических уровней и в более высоких порядках теории возмущений.

В контексте полиадного анализа молекулы  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  интересен вопрос о взаимосвязи между пропорциональностью гармонических частот и полиадными коэффициентами. Прежде всего, деля гармоническую частоту  $\omega_j$  на соответствующий полиадный коэффициент и усредняя полученные значения, можно получить величину частоты, приходящуюся на единицу полиадного квантового числа:  $\omega_p = 1458.4 \text{ см}^{-1}$ . Далее, деля каждую гармоническую частоту  $\omega_j$  на  $\omega_p$  и округляя результат до ближайшего целого числа, можно получить величины полиадных коэффициентов на основе анализа пропорциональности между гармоническими частотами. Полученный вектор неокругленных частных выглядит так: (2.01, 1.22, 1.05, 0.81, 2.05, 0.87), а после округления до ближайшего целого числа мы очевидно в точности воспроизведем исходные полиадные коэффициенты.

Таким образом, в простом случае формальдегида можно получить более или менее корректную форму полиадного вектора путем одного лишь анализа соотношений между частотами. В общем, однако, это подход не стоит использовать в качестве надежного метода определения вида полиадного вектора, поскольку определяющим фактором является именно векторная алгебра резонансных операторов и ортогональных им в векторном смысле полиадных коэффициентов.

В молекуле этилена 6 атомов и 12 степеней колебательной свободы. Она хорошо изучена как теоретически [238,284,375-379], так и экспериментально [380-388]. Картина колебательных резонансов здесь становится более сложной по сравнению с формальдегидом, поскольку число колебательных мод удваивается. Для расчета колебаний мы использовали гибридный потенциал с полным квартичным силовым полем MP2/cc-pVTZ в комбинации с гармоническими частотами, полученными на более высоком уровне, CCSD(T)/cc-pVQZ. Такой потенциал обеспечивает хороший уровень согласия с наблюдаемыми величинами фундаментальных частот со средней ошибкой

$\sim 3.8 \text{ см}^{-1}$ . В Таблице 6.15 представлена нумерация нормальных мод и сравнение с предсказанными гармоническими, ангармоническими и наблюдаемыми фундаментальными частотами.

Таблица 6.15. Сравнение предсказанных ангармонических и экспериментальных фундаментальных колебательных частот ( $\text{см}^{-1}$ ) молекулы этилена с использованием гибридного квартичного силового поля (MP2/сс-pVTZ//CCSD(T)/сс-pVQZ).

Мода	Симм.	Гармонич. MP2	Гармонич. CCSD(T)	Ангарм., CVPT2	Ошибка	Экспери- мент	Ссылка
1	$A_g$	3197.20	3157.43	3022.35	0.29	3021.8554	[385]
2	$A_g$	1684.17	1670.93	1619.74	-5.66	1625.4	[383]
3	$A_g$	1384.11	1367.13	1339.07	-4.47	1343.54	[381]
4	$A_u$	1076.00	1048.30	1024.93	-0.65	1025.5898	[388]
5	$B_{1g}$	3267.70	3223.31	3084.56	2.20	3082.36	[381]
6	$B_{1g}$	1246.70	1243.05	1223.03	1.03	1222.	[381]
7	$B_{1u}$	983.00	965.41	947.15	-1.62	948.7709	[388]
8	$B_{2g}$	959.62	947.76	933.07	-7.03	940.095	[382]
9	$B_{2u}$	3294.45	3249.34	3103.47	-4.42	3104.8744	[387]
10	$B_{2u}$	827.85	821.05	819.56	-6.37	825.9268	[388]
11	$B_{3u}$	3179.26	3141.68	2979.15	-9.44	2988.6347	[387]
12	$B_{3u}$	1484.75	1474.88	1435.98	-6.45	1442.4424	[388]

Для этой молекулы мы использовали два стратегии (см. § 3.10) построения полиадного вектора: инкрементальную (Метод №1) и матричную (Метод №2). Выбор пороговых значений резонансных критериев  $\Xi^\dagger = 0.05$  и  $\Delta^\dagger = 600 \text{ см}^{-1}$  обусловил получение набора из 36 резонансных операторов. Эти резонансы были далее упорядочены по убыванию величины резонансных индексов  $\Xi_k$ , сводка полученных резонансов и их характеристик приведена в Таблице 6.16.

Таблица 6.16. Колебательные резонансы молекулы этилена во втором порядке CVPT, упорядоченные по убыванию резонансного индекса. Параметры указаны в единицах  $\text{см}^{-1}$ , за исключением безразмерных резонансных индексов.

Номер	$K$ , порядок	Сим.	Средняя частота.	Знамен., $\Delta_k$	$H$ -коэфф. $V_k$	Резонан. индекс, $\Xi_k$	Оператор резонанса	Статус <sup>1</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1	$B_{3u}$	3143.7	4.13	46.5622	11.2706	$2^{+1}11^{-1}12^{+1}$	Добавлен
2	2	$B_{1g}$	6385.8	10.28	57.6347	5.6087	$1^{-1}5^{-1}9^{+1}11^{+1}$	Добавлен
3	2	$B_{2u}$	6385.8	41.78	59.2420	1.4179	$1^{+1}5^{-1}9^{+1}11^{-1}$	Добавлен
4	2	$B_{2g}$	4106.1	1.90	2.3974	1.2636	$1^{+1}7^{-1}8^{+1}11^{-1}$	Пропущен
5	2	$A_u$	4192.9	8.38	6.5737	0.7846	$5^{+1}7^{+1}8^{-1}9^{-1}$	Пропущен
6	2	$A_g$	6299.1	31.50	14.1183	0.4481	$1^{+2}11^{-2}$	Линейн.зав.
7	2	$B_{3u}$	6385.8	173.53	63.8054	0.3677	$1^{+1}5^{-1}9^{-1}11^{+1}$	Добавлен
8	1	$A_g$	1656.5	28.82	9.1184	0.3163	$2^{-1}10^{+2}$	Добавлен
9	2	$A_g$	6472.6	52.06	16.4163	0.3154	$5^{+2}9^{-2}$	Линейн.зав.
10	2	$A_u$	4201.4	8.63	2.0546	0.2380	$1^{+1}4^{+1}8^{-1}9^{-1}$	Пропущен
11	2	$B_{3u}$	4500.5	16.42	3.7524	0.2285	$3^{+1}6^{-1}9^{-1}11^{+1}$	Добавлен
12	1	$B_{1g}$	3068.6	309.33	63.0655	0.2039	$2^{+1}5^{-1}6^{+1}$	Добавлен
13	1	$A_g$	3249.6	184.43	27.0587	0.1467	$1^{-1}2^{+2}$	Добавлен
14	1	$B_{2u}$	2983.6	531.40	77.4868	0.1458	$6^{+1}9^{-1}12^{+1}$	Линейн.зав.
15	1	$A_g$	3053.5	207.67	28.6568	0.1380	$1^{+1}12^{-2}$	Линейн.зав.

Продолжение Таблицы 6.16.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
16	2	$B_{3g}$	4192.9	43.68	5.9567	0.1364	$5^{+1}7^{-1}8^{+1}9^{-1}$	Линейн.зав.
17	2	$A_g$	6380.7	131.75	16.6614	0.1265	$1^{+2}5^{-2}$	Линейн.зав.
18	2	$A_g$	4570.5	92.00	11.5808	0.1259	$1^{+1}3^{+1}11^{-1}12^{-1}$	Линейн.зав.
19	1	$A_g$	3097.7	119.37	14.8788	0.1246	$1^{-1}2^{+1}3^{+1}$	Линейн.зав.
20	1	$B_{3u}$	2991.8	299.67	36.6443	0.1223	$3^{+1}11^{-1}12^{+1}$	Линейн.зав.
21	2	$A_u$	4197.2	17.01	1.9103	0.1123	$1^{-1}4^{-1}5^{+1}7^{+1}$	Линейн.зав.
22	2	$B_{3g}$	4202.3	24.77	2.4490	0.0989	$4^{+1}7^{-1}9^{-1}11^{+1}$	Линейн.зав.
23	2	$B_{2u}$	4657.3	81.73	8.0447	0.0984	$3^{+1}5^{-1}9^{+1}12^{-1}$	Линейн.зав.
24	2	$A_g$	6364.9	163.26	15.3267	0.0939	$5^{+2}11^{-2}$	Линейн.зав.
25	2	$B_{3g}$	4180.5	18.91	1.6715	0.0884	$4^{+1}5^{-1}8^{-1}11^{+1}$	Линейн.зав.
26	2	$A_g$	6406.7	183.81	15.6260	0.0850	$1^{-2}9^{+2}$	Линейн.зав.
27	2	$B_{1u}$	4106.1	33.40	2.8227	0.0845	$1^{+1}7^{+1}8^{-1}11^{-1}$	Линейн.зав.
<b>28</b>	<b>1</b>	<b><math>B_{3u}</math></b>	<b>1694.0</b>	<b>438.29</b>	<b>36.5382</b>	<b>0.0834</b>	<b><math>7^{+1}8^{+1}12^{-1}</math></b>	<b>Доб.,создан</b>
29	2	$B_{3u}$	1988.6	150.93	11.3562	0.0752	$6^{+1}7^{-1}8^{-1}10^{+1}$	Неортогон.
30	2	$A_g$	6391.0	215.31	16.0017	0.0743	$9^{+2}11^{-2}$	Ортогональн.
31	2	$A_g$	4495.4	58.20	4.2026	0.0722	$1^{-1}3^{-1}5^{+1}6^{+1}$	Ортогональн.
32	2	$B_{3u}$	4570.5	123.51	8.7797	0.0711	$1^{+1}3^{-1}11^{-1}12^{+1}$	Ортогональн.
33	2	$B_{1g}$	4657.3	133.78	8.0336	0.0600	$3^{+1}5^{+1}9^{-1}12^{-1}$	Ортогональн.

Продолжение Таблицы 6.16.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
34	2	$B_{3u}$	4722.4	180.30	10.4539	0.0580	$1^{+1}2^{-1}11^{-1}12^{+1}$	Ортогональн.
35	2	$B_{2u}$	4809.2	222.08	12.7395	0.0574	$2^{+1}5^{-1}9^{+1}12^{-1}$	Ортогональн.
36	1	$A_g$	1504.6	274.98	15.7122	0.0571	$3^{+1}10^{-2}$	Ортогональн.

<sup>1</sup> Статус резонансных векторов:

«Добавлен» – Данный вектор (линейно независимый от ранее добавленных) был добавлен в список взаимно-ортогональных векторов, на основе которых будет построен полиадный вектор;

«Пропущен» – Резонансные операторы, для которых частотный знаменатель  $< 10 \text{ см}^{-1}$  и операторная константа  $< 10 \text{ см}^{-1}$ , исключаются из рассмотрения как «случайные»;

«Линейн. зав.» – Данный вектор является линейно зависимым от ранее добавленных;

«Доб., создан» – Добавить данный линейно независимый вектор к списку. При достижении числа линейно независимых векторов, равном  $M-1$  ( $M$  – число колебательных степеней свободы), построить полиадный вектор как ортогональный всем резонансным;

«Ортогональн.» или «Неортогон.» – статус дополнительных резонансных векторов относительно найденного полиадного вектора.

В рамках инкрементальной стратегии производится последовательное добавление резонансных векторов к предыдущим до тех пор, пока число линейно независимых векторов не достигнет числа степеней свободы минус один:  $M-1=11$ . При этом контролируются ситуации, когда резонансы «случайно» оказываются имеющими высокий резонансный индекс, несмотря на малую величину константы оператора. В случае, если частотный знаменатель  $< 10 \text{ см}^{-1}$  и операторная константа  $< 10 \text{ см}^{-1}$ , резонансы исключались из рассмотрения как «случайные». В итоге, точка «насыщения» (при величине  $\Xi_k = 0.0834$ ) была достигнута после рассмотрения 28 резонансных векторов, из которых три были отбракованы как «случайные». Из оставшихся 8 резонансных векторов только один (номер 29 с  $\Xi_k = 0.0752$ ) оказался неортогональным найденному полиадному вектору:

$$P = (4, 2, 2, 1, 4, 2, 1, 1, 4, 1, 4, 2). \quad (6.12)$$

Таким образом, в случае этилена необходимо выбрать следующие настройки:  $\Xi^\dagger = 0.08$ ,  $\Delta^\dagger = 600 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta_k > 10 \text{ см}^{-1}$  и  $V^\dagger > 10 \text{ см}^{-1}$ .

Далее, был протестирован матричный метод построения полиадного вектора, основанный на анализе симметрической матрицы  $A$  ( $36 \times 36$ ) попарных скалярных произведений резонансных векторов (3.27). Поскольку размерность пространства векторов равна 12, лишь столько же собственных значений этой матрицы могут быть отличны от нуля. Фактически лишь  $M-1=11$  собственных значений оказались существенно ненулевыми (диапазон от 36.2 до 1.7), в то время как 12-ое собственное значение оказалось равным 0.005. Упорядочивая собственные значения (и собственные векторы) по убыванию и полагая 12-ое собственное значение нулевым, мы далее применили численный метод удаления 25 линейно зависимых векторов из исходного набора из 36 векторов. Полученный набор из  $M-1$  линейно независимых резонансных векторов далее был обработан с помощью процедуры SVD и была получена следующая форма полиадного вектора:

$$P = (8, 4, 4, 3, 8, 4, 3, 3, 8, 2, 8, 4). \quad (6.13)$$

Проверка ортогональности всех 36 резонансных векторов относительно найденного вектора полиады выявила единственный резонансный вектор ( $7^{+1}8^{+1}12^{-1}$ ), характеристики которого таковы:  $\Xi_k = 0.0834$ ,  $V_k = 36.5 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta_k = 438.3 \text{ см}^{-1}$ . Как выяснилось, лишь еще один резонансный оператор ( $6^{+1}9^{-1}12^{+1}$ ) имеет величину  $\Delta_k = 531.4 \text{ см}^{-1}$ , превышающую  $400 \text{ см}^{-1}$ . Это обстоятельство дает основание

использовать настройку  $\Delta^\dagger = 400 \text{ см}^{-1}$ . Повторный расчет создал форму полиадного вектора (6.12), идентичную инкрементальному методу.

Таким образом, становится очевидно, что в случае молекулы этилена выбор параметров  $\Xi^\dagger$ ,  $\Delta^\dagger$  и  $V^\dagger$  становится более чувствительным, чем для формальдегида, и требует внимательного анализа. Тем не менее, удалось построить подходящую форму полиадного вектора с использованием обоих предложенных нами методов.

Мы провели завершающий расчет фундаментальных частот этилена с обоими формами полиадного вектора, (6.12) и (6.13), при этом все потенциальные резонансы проверялись относительно ортогональности резонансного вектора полиадному. Для обеих форм полиад величины фундаментальных частот оказались одинаковыми. Для того, чтобы выбрать предпочтительную форму полиады, необходимо учесть тот факт, что форма (6.13) предпочтительна, поскольку она «учитывает» (в том смысле, что вектор полиады точно ортогонален вектору резонанса) важный резонанс  $6^{+1}7^{-1}8^{-1}10^{+1}$  с величиной резонансного индекса 0.0767 и знаменателем  $150.9 \text{ см}^{-1}$ .

Интересно проанализировать литературный [387] вид вектора полиады для молекулы этилена (3,2,0,0,3,0,0,0,3,1,3,1) путем решения ангармонической задачи с заданным полиадным вектором и проверкой ортогональности ему всех векторов сильных резонансов. Проверка показала, что имеется пять неучтенных резонансов Ферми с величиной резонансного индекса  $>0.10$  и частотными знаменателями в районе  $\sim 100\text{--}300 \text{ см}^{-1}$ . Самым сильным из упущенных оказался резонанс  $2^{+1}5^{-1}6^{+1}$ , его резонансный индекс равен 0.2. Таким образом, эмпирическая форма полиадного вектора [238] оказалась недостаточно аккуратной для ангармонического анализа.

В Главе 7, посвященной ангармоническому анализу конкретных молекул, будут разобраны и другие примеры получения подходящего вида полиадного вектора, в том числе для молекул 1,1-дифторэтилена, бициклобутана и 1,3-бутадиена.



## ГЛАВА 7. Ангармонический колебательный анализ некоторых органических молекул

### § 7.1. Введение в главу 7

Разработанная нами методология расчета ангармонических колебательных спектров малых, средних и больших (примерно до 40-50 атомов, в зависимости от особенностей конфигурации внутренней и внешней памяти конкретного компьютера и используемого компилятора для языка Фортран), описанная в предыдущих главах, была апробирована на примере ряда органических полужестких молекул. Для малых молекул, имеющих до 8 атомов, может быть использован наиболее точный метод CVPT4, позволяющий учесть поправки теории возмущений четвертого порядка и воспользоваться всеми преимуществами разработанной методологии при условии наличия секстичного силового поля. Для молекул несколько большего размера, содержащих до 12 атомов, можно применить численно-аналитический вариант CVPT2, позволяющий надежно обрабатывать колебательные резонансы, рассчитывать ангармонические интенсивности переходов различных типов и, при определенных условиях, определять вид полиадных коэффициентов. Использование CVPT4 для таких молекул возможно в принципе, но требует весьма существенных экономических затрат как для вычисления силового поля, так и при работе метода CVPT4. Можно резюмировать, что по совокупности причин, с учетом необходимости получения подробных и надежных данных о колебательных спектрах таких молекул, применение CVPT4 нецелесообразно для молекул, содержащих более 8-10 атомов. Для молекул, содержащих более 12 атомов, может быть использован традиционный вариант колебательной теории возмущений VPT2, основанный на запрограммированном наборе аналитических выражений для расчета ангармонических постоянных и постоянных колебательных резонансов. Мы провели успешный расчет такого рода для молекулы порфина, содержащей 38 атомов [217].

Ряд модельных расчетов, сделанных в Главе 6, для молекул воды, формальдегида и этилена, имели целью проведение численных экспериментов и иллюстрирования особенностей методологии CVPT, таких как сходимость рядов теории возмущений, колебательные резонансы, полиадная структура. Представляет интерес апробация CVPT для проведения колебательного анализа ряда менее изученных молекул, для которых

имеются нерешенные вопросы в колебательном отнесении (в том числе из-за конформационной изомерии), необходим подробный анализ литературных источников экспериментальных спектроскопических данных, либо требуется проведение новых измерений колебательных спектров. Для проведения расчетов методом CVPT4 необходимо использовать секстичное силовое поле с четырьмя различными индексами и двумерной сеткой  $5 \times 5$ . Для варианта CVPT2 можно ограничиться двумерной сеткой  $5 \times 5$ , и лишь для несколько редуцированного по функционалу метода VPT2 можно ограничиться одномерным дифференцированием с потерей квартичных силовых постоянных с четырьмя различными индексами и, как следствие, невозможностью учета распространенного резонанса Дарлинга-Деннисона типа 11-11.

Высокая степень экономической затратности процедуры получения квартичного (в случае малых молекул – секстичного силового поля) ввиду необходимости квантово-механического расчета большого количества матриц аналитических вторых производных, накладывает ограничение на потенциальный круг и число молекул, которые могут быть исследованы. Ситуация осложняется тем, что техника построения гибридного ангармонического потенциала путем замены гармонических силовых постоянных на их аналоги, полученные на более высоком уровне неэмпирического расчета, также требует длительных расчетов.

При увеличении размера молекулы нарастают сложности надежного определения частот фундаментальных колебаний по экспериментальным данным. Возрастает число колебательных мод, осложняется анализ колебательно-вращательной структуры, проявляются известные эффекты наложения полос, их низкой интенсивности либо запрета по симметрии, трудности отнесения, особенно при наличии конформационной изомерии или таутомерии. Таким образом, полноценный колебательный анализ одной молекулы требует серьезных усилий как со стороны экспериментальных исследований спектров, так и солидных вычислительных ресурсов.

В данной главе описаны результаты ангармонического колебательного анализа следующих молекул: дигалогенидов метана (§ 7.2) [389], 1,1-дифторэтилена (§ 7.3) [212], бицикло[1.1.0]бутана (§ 7.4) [213], 1,3-бутадиена (§ 7.5) [390,199,214], акрилоил-фторида (§ 7.6) [215], и урацила (§ 7.7) [391,216]. Завершает Главу 7 интерпретация колебательного спектра молекулы порфина (§ 7.8) [217].

Целью настоящего исследования колебаний указанных молекул является, во-первых, достаточно детализированная интерпретация существующих экспериментальных данных, полученных методами колебательной спектроскопии. Прежде всего, речь идет об интерпретации колебательных спектров для определения экспериментальных частот фундаментальных колебаний. Далее, по возможности интерпретируются спектральные особенности, относящиеся к нефундаментальным переходам, например относящимся к первым обертонам и бинарным составным тонам.

Резонансы Ферми [35] и Дарлинг-Деннисона [228] играют важнейшую роль в формировании картины ангармонических колебательных состояний многоатомной молекулы. Резонансы приводят к перераспределению интенсивностей между «яркими» и «темными» состояниями, в результате чего возникают дополнительные спектральные особенности, которые трудно интерпретировать априори и моделировать с помощью упрощенной модели парных взаимодействий. Методология CVPT позволяет автоматически учитывать все типы резонансов первого и второго порядка при условии использовании полного варианта квартичного силового поля. Напомним, что обычный вариант VPT2 обычно предусматривает использование только «полудиagonalного» силового поля. Автоматический расчет необходимых матричных элементов, ответственных за перераспределение интенсивностей, а также расчет интенсивностей невозмущенных состояний любых типов позволяет получать весьма полную картину ангармонического спектра и проводить интерпретацию спектров путем сравнения предсказанного спектра с экспериментальными.

Во-вторых, мы хотим продемонстрировать, что наша реализация колебательной теории возмущений позволяет интерпретировать большинство спектральных особенностей исследуемых молекул путем прямого сравнения предсказанных положений пиков и их интенсивностей в спектрах ИК и КР с экспериментальными данными, опираясь на исключительно неэмпирическую методологию без использования каких-либо подгоночных параметров модели.

## § 7.2. Гармонические и фундаментальные частоты дигалогенидов метана

**Введение.** Галогензамещенные производные метана играют важную роль в химии и спектроскопии атмосферы, что продолжает привлекать значительный интерес исследователей, изучающих экспериментально и моделирующих колебательные спектры указанных молекул. За последнее время опубликовано немало работ, в которых на высоком уровне квантово-механической теории предсказаны фундаментальные частоты дифторметана [392,393], фторхлорметана [394,395,396] и дихлорметана [397,398]. Именно эти три молекулы и будут рассмотрены в этом параграфе на предмет сопоставления полуэмпирических гармонических частот с их квантово-механическими аналогами и предсказанных фундаментальных частот (с использованием гибридного силового поля) – с экспериментальными. Равновесные «полуэмпирические» геометрические параметры всех трех молекул были изучены в недавней работе [399].

Величины экспериментальных фундаментальных частот дифторметана были взяты из спектроскопических исследований преимущественно высокого разрешения [400-405,392]. Фундаментальные частоты фторхлорметана были заимствованы из аналогичных исследований [406-408,394-396]. Наконец, экспериментальные данные по молекуле дихлорметана были взяты из работ [409-415].

Целью нашего исследования было установление степени точности метода CVPT4 применительно к предсказанию фундаментальных частот достаточно сложных пятиатомных молекул (9 степеней свободы), обработка которых, тем не менее, не представляет затруднений ни для четвертого порядка CVPT, ни для расчета полного квартичного и полудиagonalного секстичного силового поля с использованием гибридной техники аппроксимации потенциала.

**Метод расчета.** Оптимизированные геометрические структуры и секстичные силовые поля (с числом различных индексов до четырех) трех исследованных галогензамещенных метана были получены методом расчета электронной структуры MP2/cc-pVTZ в сочетании с моделью CCSD(T)/(aug)-cc-pVnZ( $n=T,Q$ ), задающей гармоническую часть потенциала. Параметры регистрации резонансных взаимодействий были приняты равными (см. § 2.7):  $\Delta^\dagger = 600 \text{ см}^{-1}$  и  $\Xi^\dagger = 0.06$ . Базисный набор для диагонализации на этапе расчета CVPT4+WK был выбран с установкой  $N_{max} = 4$ .

Мы проработали следующие виды тестирований. Во-первых, на основе подобранных достоверных значений фундаментальных частот всех трех молекул была выполнена подгонка гармонических частот в рамках метода CVPT4 с использованием секстичного полудиagonalного силового поля, рассчитанного на уровне MP2/сс-pVTZ. Полученные «полуэмпирические» гармонические частоты далее сравнивались с их неэмпирическими аналогами, рассчитанными на высоком уровне учета электронной корреляции и рядом расширенных базисных наборов, CCSD(T)/(aug)-сс-pVnZ( $n=T,Q$ ).

Во вторых, для четырех различных базисных наборов мы сравнили фундаментальные частоты, предсказанные с использованием гибридного секстичного потенциала, с экспериментальными центрами колебательно-вращательных полос.

Мы подвергли более углубленному изучению молекулу дифторметана, для которой была также протестирована полиадная техника. Указанные параметры резонансных взаимодействий определили следующий вид полиадного квантового числа:

$$P = 16 (v_1 + v_6) + 8 v_2 + 7 (v_5 + v_8) + 6 (v_3 + v_7 + v_9) + 2 v_4. \quad (7.1)$$

Повторный расчет с полиадным разбиением матрицы гамильтониана на этапе численной диагонализации показал, что изменяются частоты колебаний  $v_1$  ( $-1.05 \text{ см}^{-1}$ ) и  $v_6$  ( $-0.78 \text{ см}^{-1}$ ), что несколько улучшает согласие с экспериментальной частотой для  $v_6$  при использовании гармонических частот на уровне CCSD(T)/aug-сс-pVQZ. Поскольку нас интересуют только низковозбужденные колебательные состояния, основные расчеты далее были проведены с использованием установки  $N_{max} = 4$ .

Дополнительный тест для молекулы дифторметана состоял в том, что была выполнена оптимизация масштабирующих множителей гармонического силового поля [49,53,54,56,58], полученного на уровне MP2/сс-pVTZ. Ввиду очевидной попарной эквивалентности внутри набора внутренних координат были введены следующие масштабирующие множители (указаны полученные оптимизированные величины и стандартные отклонения [49,53,56]):  $S_1$  (CF<sub>2</sub> вал.) =  $0.92384 \pm 0.01061$ ,  $S_2$  (CH<sub>2</sub> вал.) =  $0.88927 \pm 0.00351$ ,  $S_3$  (CH<sub>2</sub> деф.) =  $0.92874 \pm 0.00573$ ,  $S_4$  (FCF деф.) =  $0.97875 \pm 0.03550$ . Повторный расчет гармонических частот с исправленным гармоническим силовым полем показал, что средняя абсолютная ошибка предсказания фундаментальных частот составляет  $5.4 \text{ см}^{-1}$ , что заметно хуже, чем ошибка в предсказании частот методом CVPT4+WK с использованием гибридного потенциала MP2/сс-pVTZ + CCSD(T)/aug-сс-pVQZ [389]. Результаты расчетов представлены в Таблицах 7.1-7.6.

Таблица 7.1. Сопоставление полуэмпирических (CVPT4+*WK*) и квантово-механических гармонических частот молекулы дифторметана, рассчитанных методом CCSD(T) и различными базисными наборами (aug)-cc-pVnZ( $n=T,Q$ ).

Мода, Симм.	Полу- эмпир.	cc- pVTZ	aug-cc- pVTZ	cc- pVQZ	aug-cc- pVQZ	Экспер.	Ссылка
$\omega_1 (A_1)$	3076.32	3075.76	3076.63	3081.58	3079.96	2947.9	[392]
$\omega_2 (A_1)$	1550.25	1556.46	1552.80	1553.75	1550.07	1509.1492	[405]
$\omega_3 (A_1)$	1134.28	1141.59	1126.58	1136.97	1131.40	1111.6443	[404]
$\omega_4 (A_1)$	535.31	536.99	529.65	536.20	533.09	528.7044	[400]
$\omega_5 (A_2)$	1288.78	1292.39	1279.72	1291.14	1288.28	1255.8299	[401]
$\omega_6 (B_1)$	3157.84	3148.01	3150.55	3155.15	3155.39	3014.0503	[403]
$\omega_7 (B_1)$	1199.02	1202.56	1192.27	1201.96	1197.72	1178.6415	[401]
$\omega_8 (B_2)$	1470.73	1482.29	1466.28	1475.63	1467.76	1435.6357	[405]
$\omega_9 (B_2)$	1118.41	1142.17	1113.57	1127.10	1116.96	1090.1262	[404]
	MAE:	7.56	5.40	3.77	1.95	–	

Таблица 7.2. Сопоставление теоретических (CVPT4+*WK*) и экспериментальных фундаментальных колебательных частот молекулы дифторметана. Использован гибридный потенциал (MP2/cc-pVTZ + CCSD(T))/(aug)-cc-pVnZ( $n=T,Q$ ).

Мода, Симм.	cc- pVTZ	aug-cc- pVTZ	cc- pVQZ	aug-cc- pVQZ	Ошибка	Экспер.	Ссылка
$\nu_1 (A_1)$	2957.29	2945.23	2955.30	2948.25	0.35	2947.9	[392]
$\nu_2 (A_1)$	1515.56	1511.56	1512.77	1508.90	-0.25	1509.1492	[405]
$\nu_3 (A_1)$	1120.07	1103.18	1114.77	1108.50	-3.14	1111.6443	[404]
$\nu_4 (A_1)$	530.57	522.83	529.67	526.40	-2.30	528.7044	[400]
$\nu_5 (A_2)$	1259.79	1246.28	1258.33	1255.21	-0.62	1255.8299	[401]
$\nu_6 (B_1)$	3006.19	3006.06	3013.04	3011.90	-2.15	3014.0503	[403]
$\nu_7 (B_1)$	1182.36	1171.58	1181.64	1177.23	-1.41	1178.6415	[401]
$\nu_8 (B_2)$	1447.73	1430.78	1440.73	1432.48	-3.15	1435.6357	[405]
$\nu_9 (B_2)$	1115.57	1084.32	1099.46	1088.34	-1.78	1090.1262	[404]
	MAE:	8.80	6.08	4.01	1.68	–	–

Таблица 7.3. Сопоставление полуэмпирических (CVPT4+*WK*) и квантово-механических гармонических частот молекулы фторхлорметана, рассчитанных методом CCSD(T) и различными базисными наборами (aug)-cc-pVnZ( $n=T,Q$ ).

Мода, Симм.	Полу- эмпир.	cc- pVTZ	aug-cc- pVTZ	cc- pVQZ	aug-cc- pVQZ	Экспер.	Ссылка
$\omega_1$ (A')	3102.98	3104.04	3102.23	3106.29	3104.21	2992.57	[394]
$\omega_2$ (A')	1514.18	1519.10	1518.85	1517.15	1515.26	1473.6	[394]
$\omega_3$ (A')	1381.02	1386.41	1384.03	1386.20	1382.77	1353.3173	[406]
$\omega_4$ (A')	1096.33	1115.45	1091.18	1104.00	1094.85	1067.7991	[396]
$\omega_5$ (A')	778.02	768.24	767.61	774.37	774.59	761.4403	[395]
$\omega_6$ (A')	387.78	386.64	385.16	388.26	387.38	383.5	[394]
$\omega_7$ (A'')	3182.77	3180.51	3178.59	3183.96	3182.34	3035.38	[394]
$\omega_8$ (A'')	1264.39	1270.36	1261.16	1269.88	1266.20	1236.8219	[407]
$\omega_9$ (A'')	1014.12	1015.29	1018.66	1019.39	1017.27	1002.3349	[408]
	MAE:	5.64	4.28	3.91	1.64	–	

Таблица 7.4. Сопоставление теоретических (CVPT4+*WK*) и экспериментальных фундаментальных колебательных частот молекулы фторхлорметана. Использован гибридный потенциал (MP2/cc-pVTZ + CCSD(T))/(aug)-cc-pVnZ( $n=T,Q$ ).

Мода, Симм.	cc- pVTZ	aug-cc- pVTZ	cc- pVQZ	aug-cc- pVQZ	Ошибка	Экспер.	Ссылка
$\omega_1$ (A')	2998.84	2996.13	2997.78	2994.32	1.75	2992.57	[394]
$\omega_2$ (A')	1478.70	1478.11	1476.74	1474.68	1.08	1473.6	[394]
$\omega_3$ (A')	1358.63	1355.86	1358.39	1354.79	1.47	1353.3173	[406]
$\omega_4$ (A')	1088.69	1061.82	1076.25	1066.04	-1.76	1067.7991	[396]
$\omega_5$ (A')	750.04	749.25	756.62	756.64	-4.80	761.4403	[395]
$\omega_6$ (A')	382.30	380.76	383.98	383.07	-0.43	383.5	[394]
$\omega_7$ (A'')	3034.00	3031.45	3037.67	3035.43	0.05	3035.38	[394]
$\omega_8$ (A'')	1243.60	1233.80	1243.01	1239.08	2.26	1236.8219	[407]
$\omega_9$ (A'')	1001.88	1005.21	1006.08	1003.93	1.59	1002.3349	[408]
	MAE:	6.53	4.60	4.38	1.69	–	–

Таблица 7.5. Сопоставление полуэмпирических (CVPT4+*WK*) и квантово-механических гармонических частот молекулы дихлорметана, рассчитанных методом CCSD(T) и различными базисными наборами (aug)-cc-pVnZ( $n=T,Q$ ).

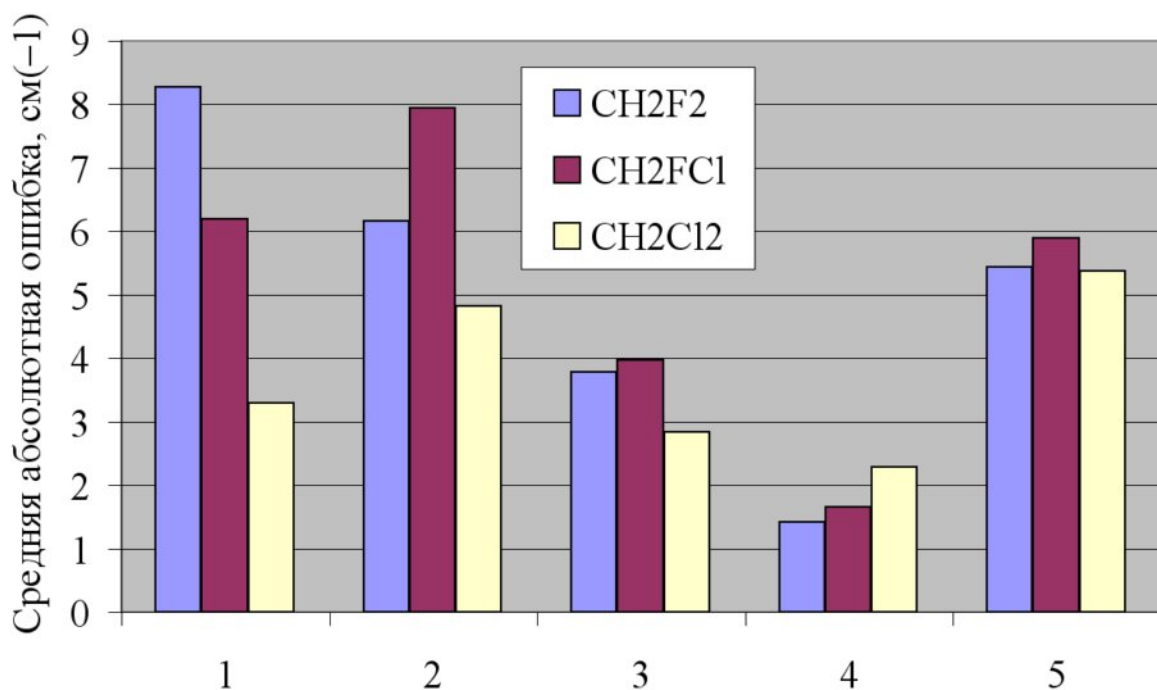
Мода, Симм.	Полу- эмпир.	cc- pVTZ	aug-cc- pVTZ	cc- pVQZ	aug-cc- pVQZ	Экспер.	Ссылка
$\nu_1$ ( $A_1$ )	3125.27	3129.87	3126.84	3128.78	3126.78	2997.66	[410]
$\nu_2$ ( $A_1$ )	1475.16	1473.86	1483.60	1474.71	1477.64	1435.0	[410]
$\nu_3$ ( $A_1$ )	729.79	722.01	722.04	728.08	727.70	717.4675	[414]
$\nu_4$ ( $A_1$ )	285.02	283.63	284.34	284.90	284.84	281.5	[409]
$\nu_5$ ( $A_2$ )	1178.97	1179.36	1187.87	1183.46	1188.78	1153.	[409]
$\nu_6$ ( $B_1$ )	3202.86	3206.04	3202.72	3207.59	3205.97	3055.	[409]
$\nu_7$ ( $B_1$ )	911.32	906.36	913.47	909.36	911.26	898.6648	[411]
$\nu_8$ ( $B_2$ )	1294.54	1291.90	1299.98	1293.01	1295.88	1268.8514	[415]
$\nu_9$ ( $B_2$ )	779.99	775.19	771.21	780.95	779.82	759.8486	[414]
	MAE:	3.45	4.87	2.16	2.30	–	

Таблица 7.6. Сопоставление теоретических (CVPT4+*WK*) и экспериментальных фундаментальных колебательных частот молекулы дихлорметана. Использован гибридный потенциал (MP2/cc-pVTZ + CCSD(T))/(aug)-cc-pVnZ( $n=T,Q$ ).

Мода, Симм.	cc- pVTZ	aug-cc- pVTZ	cc- pVQZ	aug-cc- pVQZ	Ошибка	Экспер.	Ссылка
$\nu_1$ ( $A_1$ )	3000.70	3002.25	3001.95	3001.19	3.53	2997.66	[410]
$\nu_2$ ( $A_1$ )	1433.46	1443.20	1434.58	1437.50	2.50	1435.0	[410]
$\nu_3$ ( $A_1$ )	709.16	709.16	715.69	715.16	-2.31	717.4675	[414]
$\nu_4$ ( $A_1$ )	280.05	280.78	281.38	281.23	-0.27	281.5	[409]
$\nu_5$ ( $A_2$ )	1153.15	1161.78	1157.58	1162.94	9.94	1153.	[409]
$\nu_6$ ( $B_1$ )	3058.36	3056.06	3060.31	3058.86	3.86	3055.	[409]
$\nu_7$ ( $B_1$ )	893.59	900.73	896.72	898.51	-0.15	898.6648	[411]
$\nu_8$ ( $B_2$ )	1266.00	1274.17	1267.31	1270.20	1.35	1268.8514	[415]
$\nu_9$ ( $B_2$ )	754.21	750.13	760.74	759.32	-0.53	759.8486	[414]
	MAE:	3.49	5.42	2.32	2.71	–	



На Рисунке 7.1 представлены средние абсолютные ошибки (MAE) в фундаментальных частотах дифторметана, фторхлорметана и дихлорметана при расчете методом CVPT4+*WK* и использовании гибридного силового поля MP2/сс-pVTZ + CCSD(T)/aug-сс-pVQZ. Как легко видеть из Рисунка 7.1, величины MAE регулярно снижаются при переходе от базиса aug-сс-pVTZ к базису aug-сс-pVQZ, в то время как для базиса сс-pVTZ наблюдается некоторый эффект компенсации ошибок, приводящий к улучшению результатов для молекул фторхлорметана и дихлорметана. Примечателен факт, что при использовании наибольшего базиса aug-сс-pVQZ величина MAE регулярно увеличивается при возрастании числа электронов в молекулах.



Варианты: 1 = TZ, 2 = aug-TZ, 3 = QZ, 4 = aug-QZ. 5 = SQMFF

Рисунок 7.1. Средние абсолютные ошибки в фундаментальных частотах дигалогенидов метана при вариации гибридного силового поля и при использовании метода SQMFF.

На Рисунке 7.2 представлены ошибки в предсказании фундаментальных частот дифторметана при расчете методом CVPT4+*WK* и различными базисами при использовании гибридного силового поля MP2/сс-pVTZ + CCSD(T)/(aug)-сс-pVnZ ( $n=T,Q$ ). Как легко видеть, наилучшее согласие с экспериментом получается при использовании базисного набора aug-сс-pVQZ. Дополнительно представлено сравнение с гармоническими частотами, оптимизированными с помощью метода MMCP (SQMFF).

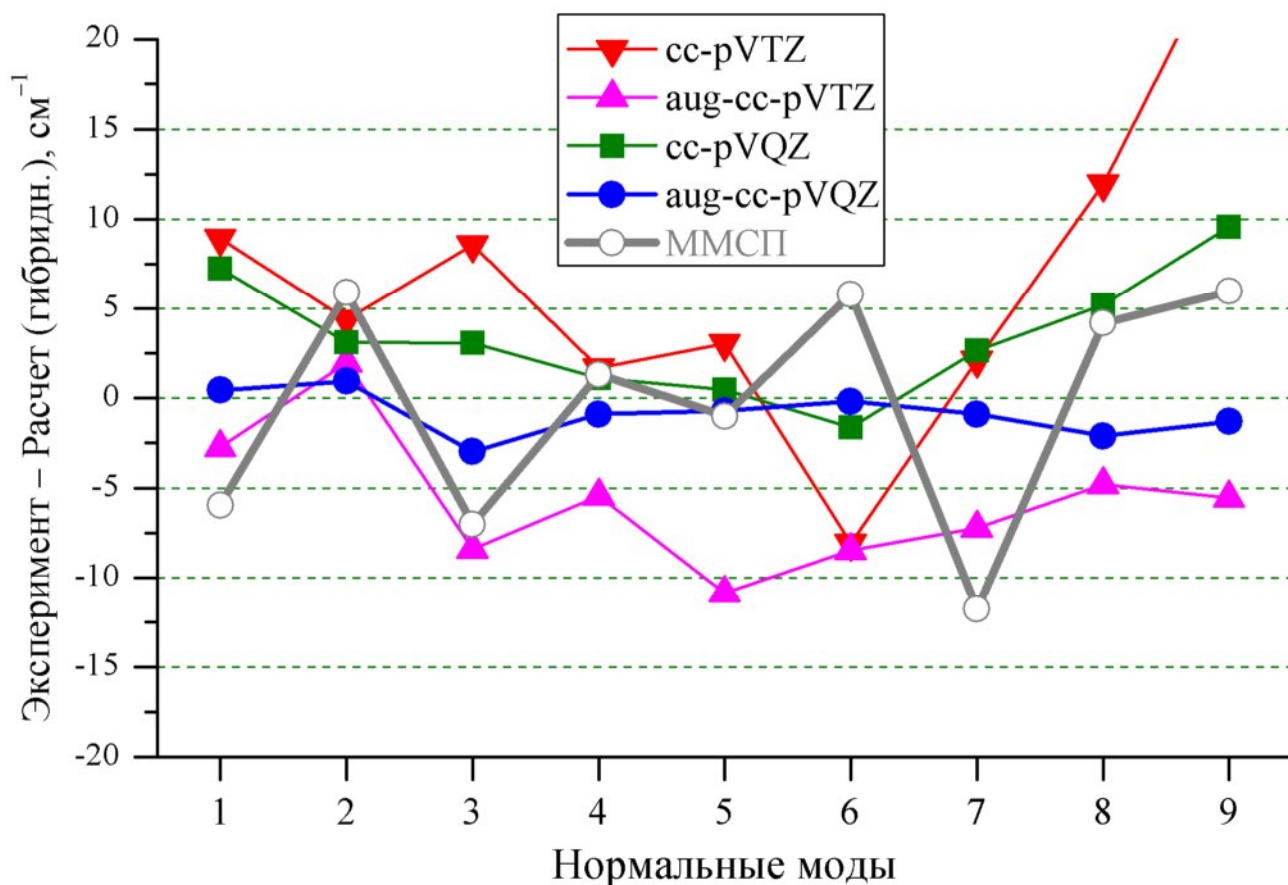


Рисунок 7.2. Ошибки в фундаментальных частотах диформетана при расчете методом CVPT4+WK с различными вариантами гибридного силового поля; также для сравнения представлены остаточные ошибки в частотах, полученных с помощью метода ММСП.

В качестве завершающего теста для молекулы диформетана с использованием наиболее точной гибридной схемы MP2/cc-pVTZ + CCSD(T)/aug-cc-pVQZ (последний метод использован для гармонических частот) было выполнено сопоставление фундаментальных частот, рассчитанных вариационным методом с использованием программы PyVCI [210] 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  $\zeta$ -постоянных в качестве исходных данных гамильтониана составило  $0.20 \text{ см}^{-1}$ , что подтверждает ранее полученные литературные данные о сопоставимой точности вариационного и пертурбативного подходов (CVPT4) [138].

### § 7.3. Интерпретация колебательного спектра 1,1-дифторэтилена

**1. Общие сведения.** За последнее время к структуре и колебательным спектрам молекулы 1,1-дифторэтилена ( $1,1\text{-CF}_2\text{CH}_2$ , ДФЭ11) было привлечено достаточно много внимания [290,416-418]. Эта молекула достаточно интересна для спектроскопических исследований, и, вместе с тем, ее небольшой размер позволяет провести достаточно экономичные квантово-механические расчеты структуры, ангармонического потенциала, а также использовать CVPT высоких порядков. В недавних работах [290,416] были получены и интерпретированы инфракрасные спектры ДФЭ11 в газовой фазе и жидком аргоне как для основной изотопической модификации молекулы, так и для ее дейтеро- и  $^{13}\text{C}$ -производных.

В настоящем исследовании мы предприняли попытку улучшить интерпретацию экспериментальных спектров, полученных в работе [290]. В предшествующих работах по колебательному анализу молекулы ДФЭ11 использовался стандартный вариант теории возмущений, VPT2. Новый колебательный анализ проводился с помощью численно-аналитической теории возмущений второго и четвертого порядка CVPT2/4. Небольшой размер молекулы позволяет использовать технику колебательных полиад, рассмотренную выше в Главе 3.

Плотность колебательных переходов для молекул размера ДФЭ11 достаточно высока, в особенности в важной области валентных колебаний C–H ( $\sim 3000\text{ см}^{-1}$ ). Следовательно, возможность предсказания ИК и КР интенсивностей переходов очень важна для целей точной интерпретации наблюдаемых спектров.

В этом исследовании молекулы ДФЭ11 использован прием уточнения гармонических частот ( $\omega_r$ ) как параметров нулевого приближения теории возмущений, которые также влияют на величины ангармонических постоянных и резонансных констант (см. § 1.5). После подгонки величин  $\omega_r$  таким образом, чтобы предсказанные частоты фундаментальных переходов наилучшим образом совпадали с экспериментальными центрами колебательных полос поглощения, можно получить «экспериментальные» величины гармонических частот, которые можно непосредственно сравнивать с предсказанными аналогами, полученными квантово-механическими методами высокого уровня, такими как метод CCSD(T).

**2. Детали расчета.** Оптимизация геометрической структуры молекулы ДФЭ11, расчет ее ангармонического потенциала и аппроксимации электрооптических параметров (ЭОП) проводился с использованием программы G09 [73]. Основной расчет проводился методом Меллера-Плессета второго порядка (MP2) с базисным набором *cc-pVTZ*. Полное кватричное и «полудиAGONАЛЬНОЕ» секстичное (до четырех различных индексов мод) силовое поле и поверхности ЭОП молекулы ДФЭ11 рассчитывались с использованием численного дифференцирования по 9-точечным одномерным и 5×5-точечным двумерным равноотстоящим сеткам с шагом между узлами  $0.02 \text{ \AA} \times (\text{a.e.m.})^{1/2}$ .

Для определения вида целочисленных полиадных коэффициентов использовались следующие величины параметров, влияющие на отбор значимых резонансов (см. § 2.7):

$\Delta^* = 300 \text{ cm}^{-1}$  и  $\Xi^* = 0.08$ . Был получен следующий вид полиадного квантового числа:

$$P = 14 (v_1 + v_7) + 8 v_2 + 6 (v_3 + v_8) + 4 (v_4 + v_9) + 3 (v_6 + v_{11} + v_{12}) + 2 (v_5 + v_{10}), \quad (7.2)$$

где  $v_i$  – квантовые числа, относящиеся к отдельным модам. Интересно заметить, что все нормальные моды типов  $A_2$  и  $B_2$  соответствуют нечетным полиадным коэффициентам, в то время как моды типов  $A_1$  и  $B_1$  относятся к четным коэффициентам. Основной расчет ангармонических колебательных состояний проводился с разбиением гамильтониана в вариационной задаче на полученные полиадные блоки.

**3. Результаты расчета.** Результаты оптимизации геометрии с использованием четырех пар квантово-механических методов и базисных наборов представлены в Таблице 7.7. При расчете силового поля важно, чтобы теоретическая равновесная геометрия была достаточно близка к экспериментальной, это существенно влияет на гармоническую часть потенциала [236]. Как видно из Таблицы 7.7, согласие между теоретической геометрией, полученной методом MP2/*cc-pVTZ*, и экспериментальной  $r_e$ -структурой достаточно хорошее. Действительно, длины связей C=C и C–F для моделей MP2/*cc-pVTZ* и CCSD(T)/*cc-pVQZ* достаточно близки.

Для корректного учета резонансов и более точного учета вариационной части задачи мы использовали полиадную технику, обеспечивающую блочно-диагональную структуру матрицы гамильтона. Раздельная диагонализация блоков более точно решает вариационную задачу для состояний в каждом блоке. Таблица 7.8 демонстрирует число базисных функций и энергетические диапазоны (после диагонализации) вплоть до полиадного числа  $P = 20$ . Приведенные величины частот получены методом CVPT4 после подгонки фундаментальных частот за счет вариации гармонических частот (см. §

1.5). Для получения колебательных уровней вплоть до примерно  $3500\text{ см}^{-1}$ , достаточно рассмотреть полиады с максимальным квантовым числом 16, при этом максимальное число базисных функций в блоках было равно 400.

Таблица 7.7. Экспериментальные и неэмпирические теоретические геометрические параметры (ангстрёмы, градусы) молекулы 1,1-дифторэтилена.

Параметр, $r_e$	Экспер., <sup>1</sup> $r_e$	Теор. <sup>1</sup>	MP2/ cc-pVTZ	CCSD(T)/ cc-pVTZ	CCSD(T)/ aug-cc- pVTZ	CCSD(T)/ cc-pVQZ
$r_e(\text{C}=\text{C})$	1.3175(4)	1.3181	1.3213	1.3244	1.3244	1.3214
$r_e(\text{C}-\text{F})$	1.3157(2)	1.3157	1.3171	1.3189	1.3217	1.3173
$r_e(\text{C}-\text{H})$	1.0754(1)	1.0750	1.0744	1.0772	1.0779	1.0766
$\angle(\text{C}=\text{C}-\text{F})$	125.16(2)	125.14	125.0731	125.0631	125.1856	125.1215
$\angle(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	119.40(1)	119.39	119.2578	119.4521	119.3807	119.4046

<sup>1</sup> Работа [417].

Как видно из Таблицы 7.8, базисные функции, относящиеся к одному и тому же квантовому числу полиады, могут иметь различные типы симметрии. Следовательно, блоки разбиваются на подблоки, отвечающие различным типам симметрии. Очевидно, что учет симметрии далее редуцирует размер матриц, подлежащих диагонализации. Поскольку правила отбора определяются типом симметрии колебаний, а они, в свою очередь, могут относиться к определенным полиадам, то квантовые числа полиад также определенным образом определяют правила отбора. В случае молекулы ДФЭ11 все четные полиадные числа относятся к типам  $A_1$ ,  $B_1$ , в нечетные – к  $A_2$ ,  $B_2$ . Анализ Таблицы 7.8 показывает, что частотные диапазоны различных полиадных блоков с одинаковыми типами симметрии начинают перекрываться начиная с полиад 7 и 9 ( $1800\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ ). Это, в частности, означает, что в диапазонах перекрывания полиад с одинаковыми типами симметрии не должны проявляться резонансные эффекты даже в случаях близкого расположения колебательных уровней одного типа симметрии.

Таблица 7.8. Структура полиадных блоков ( $P = 2 - 20$ ) матрицы гамильтониана: размеры блоков, границы блоков и диапазоны частот ( $\text{см}^{-1}$ ), типы симметрии

Полиадное число, $P$	Размер блока	Нижний предел	Верхний предел	Диапазон блока	Типы симметрии
2	2	437.1	549.7	112.6	$A_1, B_1$
3	3	609.5	802.1	192.6	$A_2, B_2$
4	5	876.4	1099.4	222.9	$A_1, B_1$
5	6	1047.1	1352.8	305.7	$A_2, B_2$
6	16	1219.3	1649.0	429.7	$A_1, B_1$
7	15	1486.9	1903.4	416.5	$A_2, B_2$
8	31	1657.3	2198.6	541.3	$A_1, B_1$
9	40	1829.4	2454.0	624.7	$A_2, B_2$
10	62	2097.7	2748.0	650.3	$A_1, B_1$
11	77	2267.9	3004.5	736.7	$A_2, B_2$
12	129	2439.8	3297.2	857.5	$A_1, B_1$
13	146	2708.8	3554.9	846.2	$A_2, B_2$
14	230	2878.7	3846.2	967.6	$A_1, B_1$
15	283	3050.4	4105.1	1054.7	$A_2, B_2$
16	400	3320.1	4395.0	1074.9	$A_1, B_1$
17	490	3489.8	4655.1	1165.3	$A_2, B_2$
18	702	3661.4	4943.5	1282.2	$A_1, B_1$
19	824	3931.8	5204.9	1273.1	$A_2, B_2$
20	1152	4101.3	5491.7	1390.5	$A_1, B_1$

Как отмечалось выше (см. § 1.5), результаты ангармонического расчета главным образом определяются точностью определения гармонических частот  $\omega_r$ . В таком случае, подходящей стратегией может являться либо оптимизация гармонических частот как основных параметров  $\omega_r^*$ , влияющих на фундаментальные частоты [268], или, в качестве альтернативы, замена гармонических частоты на величины, полученные с помощью квантово-механической модели более высокого уровня [27,28,419,420]. Поскольку модель MP2/сс-pVTZ не обеспечивает должного уровня согласия фундаментальных частот с экспериментально наблюдаемыми (см. ниже), мы

использовали оба указанных варианта и изучили уровень совпадения между «экспериментальными» величинами гармонических частот  $\omega_r^*$  и их теоретическими неэмпирическими аналогами. Такого рода тест полезен для проверки уровня адекватности модели возмущенных гармонических осцилляторов CVPT, а также для проверки работоспособности метода предсказания частот ангармонических переходов, основанного на использовании гибридного силового поля. При этом весьма интересен вопрос о точности предсказания наблюдаемых экспериментально нефундаментальных переходов (например, первых обертонов и двойных комбинационных тонов).

Альтернативным вариантом эмпирического исправления ангармонических частот является масштабирование только гармонической части силового поля (см. § 1.5, формула (1.65)). Следует отметить, что получаемые таким путем ММСП имеют иной физический смысл по сравнению с обычными ММСП в рамках метода SQMFF, поскольку последние поглощают ангармонические сдвиги частот. Значения ММСП могут быть далее использованы для предсказания ангармонических колебательных частот как изотопомеров, так и молекул родственной структуры. Величины полученных ММСП приведены в Таблице 7.9. Как видно из этой таблицы, единственный ММСП, который существенно уклоняется от единицы, относится к неплоскому веерному колебанию группы  $\text{CF}_2$  (0.9129), в то время как другие ММСП уклоняются на 1%–2%.

Таблица 7.9. Масштабирующие множители силового поля (ММСП), рассчитанные с использованием оптимизированных гармонических частотных параметров.

Внутренняя координата	ММСП	Внутренняя координата	ММСП
C=C вал.	0.9916	CH <sub>2</sub> ножн.	0.9991
CF <sub>2</sub> сим. вал.	0.9775	CF <sub>2</sub> маят.	0.9819
CH <sub>2</sub> сим. вал.	0.9786	CH <sub>2</sub> маят.	1.0131
CF <sub>2</sub> асим. вал.	0.9729	CF <sub>2</sub> веерн.	0.9129
CH <sub>2</sub> асим. вал.	0.9724	CH <sub>2</sub> веерн.	1.0232
CF <sub>2</sub> ножн.	0.9825	C=C твист.	0.9836

Результаты подгонки фундаментальных частот молекулы ДФЭ11 к наблюдаемым центрам полос фундаментальных переходов путем вариации гармонических частот представлены в Таблице 7.10. В этой таблице представлены гармонические частоты (метод MP2/сс-pVTZ), фундаментальные частоты, полученные с помощью CVPT2/4, а также поправки соответствующего уровня теоретической модели приближения по сравнению с предыдущим. Процедура подгонки уточнила исходные гармонические частоты MP2/сс-pVTZ на менее, чем  $-1.4\%$  за исключением частоты  $\omega_{12}$ , которая изменилась на  $-4.5\%$ . Из Таблицы 7.10 видно, что максимальная поправка в четвертом порядке ( $3.66 \text{ см}^{-1}$ ) более чем 40 раз меньше, чем во втором порядке CVPT ( $156.87 \text{ см}^{-1}$ ).

Большой теоретический интерес представляет физическая значимость подогнанных гармонических частот в рамках модели возмущенных гармонических осцилляторов в рамках общего метода CVPT. Параметры  $\omega_r^*$  получены в предположении, что ангармоническая часть потенциала и сам метод расчета фундаментальных частот не содержат погрешностей. В принципе, экспериментальные значения гармонических частот могут быть получены на основе анализа наблюдаемых спектроскопических данных путем подгонки параметров мультрезонансного эффективного гамильтониана данхэмовского типа (гармонические частоты, ангармонические постоянные, резонансные константы, и т.д.) с использованием всей доступной информации о наблюдаемых колебательных переходах. Для молекулы размера ДФЭ11 решить соответствующую обратную задачу однозначным образом весьма затруднительно, поскольку необходимо подгонять не только ангармонические постоянные, но большое число дополнительных резонансных постоянных [208]. В связи с этим остается возможность сравнения подогнанных гармонических частот с их соответствующими неэмпирическими квантово-механическими аналогами, которые могут быть легко получены с помощью оптимизации геометрии и расчета аналитических гессианов.

В Таблице 7.11 представлены гармонические частоты, полученные с помощью четырех неэмпирических моделей (включая основную модель MP2/сс-pVTZ), а также «полуэмпирические» величины  $\omega_r^*$ , полученные путем подгонки гармонических частот в рамках методов CVPT2/CVPT4.



Таблица 7.10. Гармонические и фундаментальные частоты колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ) молекулы ДФЭ11. Ангармонические частоты получены с помощью CVPT2 и CVPT4 с гибридной ангармонической ППЭ (MP2/сс-pVTZ), полученной после оптимизации гармонических частот для подгонки фундаментальных частот (CVPT4) к экспериментальным значениям

Мода, Симм.	Условное отнесение	Гармонич., MP2/сс-pVTZ (1)	$\Delta$ , (2) – (1)	Гармонич., оптимизир. (2)	$\Delta$ , (3) – (2)	Ангарм., CVPT2 (3)	$\Delta$ , (4) – (3)	Ангарм., CVPT4 (4)	Экспер., газ [290]
A <sub>1</sub> : $\nu_1$	CH <sub>2</sub> с.вал.	3249.6	-38.6	3211.0	-156.9	3054.1	3.7	3057.8	3057.8
A <sub>1</sub> : $\nu_2$	C=C вал.	1786.4	-11.8	1774.6	-48.0	1726.6	1.7	1728.3	1728.3
A <sub>1</sub> : $\nu_3$	CH <sub>2</sub> ножн.	1425.0	-2.4	1422.6	-64.9	1357.7	1.2	1358.9	1358.9
A <sub>1</sub> : $\nu_4$	CF <sub>2</sub> с.вал.	950.3	-8.2	942.1	-15.6	926.5	-0.9	925.6	925.6
A <sub>1</sub> : $\nu_5$	CF <sub>2</sub> ножн.	559.3	-5.1	554.2	-4.5	549.7	0.0	549.7	549.7
A <sub>2</sub> : $\nu_6$	C=C твист	731.8	-6.0	725.8	-17.6	708.2	0.0	708.2	708.2
B <sub>1</sub> : $\nu_7$	CH <sub>2</sub> ас.вал.	3363.7	-47.7	3316.0	-141.7	3174.3	1.3	3175.6	3175.6
B <sub>1</sub> : $\nu_8$	CF <sub>2</sub> ас.вал.	1350.8	-14.0	1336.8	-35.8	1301.0	0.4	1301.4	1301.4
B <sub>1</sub> : $\nu_9$	CH <sub>2</sub> маят.	972.4	0.4	972.8	-19.2	953.6	0.3	953.9	953.9
B <sub>1</sub> : $\nu_{10}$	CF <sub>2</sub> маят.	441.5	-3.7	437.8	-1.7	436.1	1.0	437.1	437.1
B <sub>2</sub> : $\nu_{11}$	CH <sub>2</sub> веерн.	814.2	6.5	820.7	-21.9	798.8	3.3	802.1	802.1
B <sub>2</sub> : $\nu_{12}$	CF <sub>2</sub> веерн.	647.8	-29.2	618.6	-9.3	609.3	0.2	609.5	609.5

Таблица 7.11. Сопоставление гармонических частот ( $\text{см}^{-1}$ ) молекулы ДФЭ11: Различные уровни квантово-механического расчета и «полуэмпирические» значения, найденные путем оптимизации теоретических фундаментальных частот методом CVPT4+WK к экспериментальным величинам [290]

Мода, Симм.	MP2/ сс-pVTZ	Оптим., CVPT4 (1)	$\Delta$ , (2)–(1)	CCSD(T)/ сс-pVTZ (2)	$\Delta$ , (3)–(1)	CCSD(T)/ сс-pVQZ (3)
A <sub>1</sub> : $\omega_1$	3249.6	3211.0	0.5	3210.6	3.1	3207.9
A <sub>1</sub> : $\omega_2$	1786.4	1774.6	-3.6	1778.2	-1.3	1775.9
A <sub>1</sub> : $\omega_3$	1425.0	1422.6	0.2	1422.4	6.6	1416.0
A <sub>1</sub> : $\omega_4$	950.3	942.1	-0.5	942.6	1.2	940.9
A <sub>1</sub> : $\omega_5$	559.3	554.2	-0.6	554.8	-0.1	554.3
A <sub>2</sub> : $\omega_6$	731.8	725.8	2.7	723.2	3.0	722.9
B <sub>1</sub> : $\omega_7$	3363.7	3316.0	-1.1	3317.1	-1.4	3317.4
B <sub>1</sub> : $\omega_8$	1350.8	1336.8	-17.3	1354.2	-3.4	1340.2
B <sub>1</sub> : $\omega_9$	972.4	972.8	0.3	972.5	4.0	968.8
B <sub>1</sub> : $\omega_{10}$	441.5	437.8	0.0	437.8	2.3	435.5
B <sub>2</sub> : $\omega_{11}$	814.2	820.7	5.1	815.6	6.3	814.4
B <sub>1</sub> : $\omega_{12}$	647.8	618.6	-5.9	624.5	-4.1	622.7

Как видно из Таблицы 7.11, метод MP2/сс-pVTZ существенно переоценивает частоты валентных колебаний C–H ( $\Delta\omega_1 = 38.6 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\omega_7 = 47.7 \text{ см}^{-1}$ ) а также неплоского колебания CF<sub>2</sub> ( $\Delta\omega_{12} = 29.2 \text{ см}^{-1}$ ). Гармонические частоты для метода CCSD(T)/сс-pVTZ и CCSD(T)/сс-pVQZ близки друг к другу, за исключением асимметрического валентного колебания группы CF<sub>2</sub>  $\omega_8$ , для которого в базисе сс-pVTZ частота завышена на  $17.3 \text{ см}^{-1}$ . Использование базиса сс-pVQZ уменьшает расхождение до среднего  $3.4 \text{ см}^{-1}$ . В целом, базис сс-pVTZ дает несколько меньшую среднюю ошибку в 0.13%, в то время как сс-pVQZ дает сопоставимую среднюю ошибку в 0.15% при максимальной в  $6.7 \text{ см}^{-1}$ .

Наиболее важный вывод, который можно сделать из Таблицы 7.11, вытекает из сопоставления неэмпирических частот, полученных методами CCSD(T)/сс-pV(T,Q)Z, с

«полуэмпирическими» гармоническими частотами  $\omega_r^*$ . Как видно из Таблицы 7.11, разности между подогнанными методом CVPT4 частотами  $\omega_r^*$  и неэмпирическими гармоническими частотами на уровне CCSD(T)/сс-pVTZ не превышают  $0.6 \text{ см}^{-1}$  для шести фундаментальных частот ( $\nu_1, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_9, \nu_{10}$ ), то есть в половине случаев. Из остающихся шести лишь для одной частоты ( $\nu_8$ ) отклонение достаточно велико ( $17.3 \text{ см}^{-1}$ ), в то время как для остальных пяти отклонения не превышают  $6 \text{ см}^{-1}$ . Проблематичная частота ( $\nu_8$ ) относится к асимметричному валентному колебанию группы  $\text{CF}_2$ . Однако, использование базиса сс-pVQZ уменьшает отклонение до  $3.4 \text{ см}^{-1}$ . При этом средняя ошибка остается примерно той же, что и для меньшего базисного набора сс-pVTZ.

Хорошее согласие между гармоническими частотами, полученными двумя концептуально разными методами (CVPT с подгонкой гармонических частот с одной стороны, и неэмпирический расчет величин, не измеряемых непосредственно из эксперимента, с другой) является убедительным примером успеха обеих теорий и оценкой точности, которой можно достигнуть гибридным методом. Таким образом, получены согласующиеся результаты для неэмпирической теории электронной структуры, которая обеспечивает расчет равновесной геометрии и потенциала на основе неэмпирической теории, и операторной теорией возмущений CVPT, основанной на существенно большем числе априорных предположений и приближений.

Полученный результат имеет ряд теоретических следствий. Во-первых, сопоставимый уровень точности может ожидать при использовании этого подхода для расчета других молекул сходного размера и структуры. Во-вторых, при малом влиянии систематического эффекта взаимного уничтожения ошибок, полученный метод может быть использован для оценки качества квантово-механического расчета структуры и потенциала. В-третьих, мы показали, что сочетание электронных квантово-механических методов расчета структуры и потенциала с квантово-механической пертурбативной моделью колебаний ядер дает возможность получать данные, достаточные для проведения углубленной интерпретации экспериментальных колебательных спектров.

Достигнутый уровень согласия между «полуэмпирическими» величинами гармонических частот и их неэмпирическими аналогами на уровне CCSD(T)/сс-pVTZ является достаточно впечатляющим на фоне результатов, полученных в работе [421], в

которой представлен анализ ряда факторов, влияющих на точность расчета гармонических силовых полей молекулы воды. В частности, было найдено, что пренебрежение вкладов высокого порядка для модели CCSD(T)/сс-pVTZ дает ошибку порядка  $4.7 \text{ см}^{-1}$ , а пренебрежение релятивистскими эффектами вносит ошибку порядка  $2.2 \text{ см}^{-1}$ . Эти факты ясно указывают на то, что эффект взаимной компенсации ошибок может иметь место в модели CCSD(T)/сс-pVTZ в случае расчета гармонических частот молекулы ДФЭ11; сходный эффект был обнаружен в работе [421] для молекулы воды и метода CCSD(T)/aug-сс-pVQZ.

Таблица 7.12 иллюстрирует точность в предсказании фундаментальных частот на основе CVPT и «гибридного» силового поля без использования эмпирических данных. Такая техника, основанная на комбинировании ангармонического потенциала, полученного методом MP2, с гармоническими частотами, найденными с помощью квантово-механических моделей более высокого уровня, представляет подходящую альтернативу более традиционной эмпирической технике переноса масштабирующих множителей в рамках гармонической модели (метод SQMFF).

В Таблице 7.12 представлены фундаментальные частоты, полученные методом CVPT4 как с помощью секстичного полудиagonalного (до четырех различных индексов) потенциала MP2/сс-pVTZ, так и с помощью гибридных схем с гармоническими частотами, рассчитанными на уровнях CCSD(T)/сс-pVTZ и CCSD(T)/сс-pVQZ. Как видно из Таблицы 7.12, метод MP2 не обеспечивает достаточной точности, поскольку ошибка для фундаментальных частот  $\nu_1$ ,  $\nu_7$ , и  $\nu_{12}$  слишком велика, например, для  $\nu_7$  она имеет порядок  $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ . Использование гармонических частот, полученных методом CCSD(T) (для обеих базисных наборов, сс-pVTZ и сс-pVQZ) существенно уменьшает среднюю ошибку. Действительно, для семи частот отклонение от наблюдаемых значений не превышает  $\sim 1.2 \text{ см}^{-1}$ . Однако картина несколько ухудшается из-за частоты  $\nu_8$ , которая относится к асимметричному валентному колебанию  $\text{CF}_2$ , для которого невязка составляет  $13.3 \text{ см}^{-1}$ . Фундаментальные частоты с базисным набором сс-pVQZ дают наименьшую среднюю ошибку, главным образом за счет существенного улучшения предсказания  $\nu_8$ , в то время как согласие для некоторых других частот несколько ухудшается по сравнению с базисным набором сс-pVTZ.

Таблица 7.12. Колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) фундаментальных переходов молекулы ДФЭ11, полученные методом CVPT4 с гибридной ППЭ (MP2/сс-pVTZ + CCSD(T)/сс-pV(T,Q)Z) и их сравнение с экспериментальными данными (частоты для газовой фазы)

Мода	MP2/ сс-pVTZ (1)	$\Delta$ , (2)–(1)	Гибридн., сс-pVTZ (2)	$\Delta$ , (3)–(2)	Гибридн., сс-pVQZ (3)	$\Delta$ , (4)–(3)	Эксп., [290] (4)
A <sub>1</sub>							
v <sub>1</sub>	3088.3	30.5	3059.0	1.2	3053.2	-4.6	3057.8
v <sub>2</sub>	1743.4	15.1	1735.0	6.7	1729.1	0.8	1728.3
v <sub>3</sub>	1366.6	7.7	1358.2	-0.7	1352.4	-6.5	1358.9
v <sub>4</sub>	934.7	9.1	926.3	0.7	924.4	-1.3	925.6
v <sub>5</sub>	555.0	5.3	550.3	0.6	549.8	0.1	549.7
A <sub>2</sub>							
v <sub>6</sub>	717.0	8.8	705.6	-2.6	705.1	-3.1	708.2
B <sub>1</sub>							
v <sub>7</sub>	3226.8	51.2	3176.7	1.1	3176.0	0.4	3175.6
v <sub>8</sub>	1318.2	16.8	1314.7	13.3	1304.3	2.9	1301.4
v <sub>9</sub>	954.7	0.8	953.7	-0.2	949.8	-4.1	953.9
v <sub>10</sub>	441.5	4.4	437.1	0.0	434.8	-2.3	437.1
B <sub>2</sub>							
v <sub>11</sub>	798.3	-3.8	797.0	-5.1	795.7	-6.4	802.1
v <sub>12</sub>	639.2	29.7	615.6	6.1	613.6	4.1	609.5

**4. Интерпретация спектров.** Подробная сводка результатов интерпретации экспериментального ИК спектра молекулы ДФЭ11 может быть найдена в нашей работе [212], где наблюдаемые газофазные экспериментальные частоты в ИК спектре сопоставлены с предсказанными. По сравнению с колебательным отнесением, выполненным в предыдущих работах [290], наш новый колебательный анализ имеет следующие преимущества:

(а) после определения вида полиадного вектора, которое требует некоторого вмешательства оператора, все последующие вычисления проводятся автоматически в режиме «черного ящика»;

(б) отдельный учет слабых и сильных взаимодействий дает возможность пертурбативно удалить слабые и, после численной диагонализации, представить существенно возмущенные уровни в виде линейных комбинаций базисных функций гармонического осциллятора, что дает возможность количественно описать резонансные эффекты и полиадные состояния на основе вкладов невозмущенных уровней в процентах;

(в) CVPT позволяет предсказывать не только колебательные уровни для произвольных наборов квантовых чисел, но и вероятности переходов (интенсивности) в ИК и КР спектрах между ними, принимая во внимание резонансные эффекты;

(г) учет колебательных квантовых чисел полиад обеспечивает разбиение гамильтониана на изолированные блоки небольшого размера и соответственно полноту базисного набора для определения положения колебательных уровней.

Для подробной интерпретации особенностей экспериментальных спектров мы использовали систематизацию колебательных уровней с помощью их полиадных квантовых чисел. Напомним, что каждая полиада объединяет всевозможные ангармонические колебательные состояния с одинаковым полиадным квантовым числом. Нечетные полиады содержат только типы симметрии  $A_2$  и  $B_2$ , при этом уровни типа неактивны в ИК спектрах, а уровни типа  $B_2$  характеризуются слабыми интенсивностями, за исключением единственной фундаментальной частоты этого типа симметрии. Подробный анализ отнесения наблюдаемых полос и их особенности приведены ниже.

**Полиады 2-5 ( $437 - 1146 \text{ см}^{-1}$ ).** Данные полиады содержат семь фундаментальных переходов ( $\nu_4, \nu_5, \nu_6, \nu_9, \nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}$ ) и два наблюдаемых двойных комбинационных тонов ( $\nu_5+\nu_{10}, \nu_{10}+\nu_{12}$ ). Все эти состояния не возмущены какими-либо существенными резонансными эффектами. Остальные уровни, входящие в данную полиаду, имеют пренебрежимо малую интенсивность.

**Полиада 6 (1178 – 1611  $\text{см}^{-1}$ ).** В эту полиаду входят два фундаментальных перехода ( $\nu_3$ ,  $\nu_8$ ), три первых обертона ( $2\nu_6$ ,  $2\nu_{11}$ ,  $2\nu_{12}$ ), один второй обертон ( $3\nu_{10}$ ), и семь ( $\nu_4+\nu_5$ ,  $\nu_4+\nu_{10}$ ,  $\nu_5+\nu_9$ ,  $\nu_6+\nu_{11}$ ,  $\nu_6+\nu_{12}$ ,  $\nu_9+\nu_{10}$ ,  $\nu_{11}+\nu_{12}$ ) наблюдаемых экспериментально двойных комбинационных тонов. Между уровнями  $\nu_6+\nu_{12}$  и  $\nu_8$  имеет место слабый резонанс Ферми типа 1-11 со сдвигом линий порядка  $3 \text{ см}^{-1}$ . Другой резонанс Ферми 1-11 между  $\nu_{11}+\nu_{12}$  и  $\nu_3$  существенно более сильный, при этом смешанные состояния также включают обертон  $2\nu_6$ . Более низкий по энергии фундаментальный уровень  $\nu_3$  ( $1358.9 \text{ см}^{-1}$ ) сдвинут вниз на  $\sim 25 \text{ см}^{-1}$  после диагонализации.

Комбинационный уровень  $\nu_{11}+\nu_{12}$  сдвинут вверх на  $\sim 18 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемая пара частот  $1431.0$  ( $\nu w$ ,  $Q$ -ветвь) и  $1412.9$  ( $w$ , контур типа  $A$ ) является хорошим примером резонанса Дарлингга-Деннисона типа 2-11 между состояниями  $2\nu_6$  и  $\nu_{11}+\nu_{12}$ . Предыдущая интерпретация характеризовала более низкую частоту как  $\nu_{11}+\nu_{12}$  [290], в то время как наш расчет переставляет отнесение и хорошо предсказывает положения обеих полос и разницу в интенсивностях:  $1431.8 \text{ см}^{-1}$  ( $0.49 \text{ км/моль}$ ) с вкладом 44% для  $\nu_{11}+\nu_{12}$  при наблюдаемой полосе  $1431.0 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu w$ ,  $Q$ ), и  $1412.0 \text{ см}^{-1}$ ,  $1.80 \text{ км/моль}$  с вкладом 59% для  $2\nu_6$  при наблюдаемой полосе  $1412.9 \text{ см}^{-1}$  ( $w$ ,  $A$ ).

Примечательно, что стандартная формула для расчетов констант  $K_{DD}$  (тип 2-11) [273] дает величину  $40.46 \text{ см}^{-1}$ , в то время как ее более корректный вариант с удаленными вкладами от резонансов Ферми (см. § 2.8) дает значение  $5.89 \text{ см}^{-1}$ . Расчет методом CVPT4 предсказывает величину этой константы, равную  $6.70 \text{ см}^{-1}$ . Величина соответствующего матричного элемента ( $2.37 \text{ см}^{-1}$ ) дает расщепление резонирующих уровней  $2\nu_6$  и  $\nu_{11}+\nu_{12}$ , равное  $19.8 \text{ см}^{-1}$ , что хорошо согласуется с наблюдаемым значением  $18.1 \text{ см}^{-1}$ .

**Полиада 8 (1728 – 1981  $\text{см}^{-1}$ ).** Эта полиада содержит семь наблюдаемых полос, включая одну фундаментальную ( $\nu_2$ ), два обертона ( $2\nu_4$ ,  $2\nu_9$ ), три двойных комбинационных тона ( $\nu_3+\nu_5$ ,  $\nu_4+\nu_9$ ,  $\nu_8+\nu_{10}$ ), и три более сложных колебательных состояний,  $\nu_5+\nu_{11}+\nu_{12}$ ,  $\nu_4+2\nu_{10}$  и  $\nu_5+2\nu_6$ . Сильный Ферми резонанс между  $\nu_2$  и  $\nu_8+\nu_{10}$ , приводящий к выравниванию интенсивностей, подтверждает сделанное ранее эмпирическое наблюдение [290]. Экспериментальный пик  $1980.6 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu w w$ ,  $Q$ ) был ранее отнесен к  $2\nu_5+2\nu_{10}$  [290], в то время как по нашим данным это тройной комбинационный

тон  $\nu_5+\nu_{11}+\nu_{12}$ . Имеет место сильное «отталкивание» между состояниями нулевого порядка, дающими вклады в уровень 1980.6 ( $\nu\nu\nu$ ,  $Q$ ) при теоретическом сдвиге  $-24\text{ см}^{-1}$  и 1908.0 ( $w$ ,  $A$ ) при сдвиге  $+17\text{ см}^{-1}$ . Эти значительные сдвиги после диагонализации возникают ввиду сложного взаимодействия между состояниями  $\nu_3+\nu_5$ ,  $\nu_5+2\nu_6$ , и  $\nu_5+\nu_{11}+\nu_{12}$ . Этот случай является интересным примером резонанса, который не может быть однозначно охарактеризован как резонанс Ферми либо Дарлинг-Деннисона. Предсказанная близкая пара частот 1908.9 и 1906.9 относится к  $\nu_3+\nu_5$  и  $2\nu_9$ , соответственно, в то время как наблюдается только одна полоса, 1908.0  $\text{см}^{-1}$  ( $w$ ,  $A$ ). Мы полагаем, что менее интенсивный (0.3 км/моль) комбинационный тон  $\nu_3+\nu_5$  «маскируется» во вращательной структуре более интенсивного (4.1 км/моль) обертона  $2\nu_9$ , в связи с чем обоим переходам соответствует одинаковая наблюдаемая частота.

**Полиада 10 (1996 – 2535  $\text{см}^{-1}$ ).** Эта полиада занимает диапазон около 650  $\text{см}^{-1}$  и в основном включает состояния с суммарным возбуждением более двух квантов. Однако, в ней имеется два относительно более интенсивных ( $\sim 1.5$  км/моль) двойных комбинационных тона,  $\nu_8+\nu_9$  (2250.3  $\text{см}^{-1}$ ,  $w$ ,  $A$ ) и  $\nu_4+\nu_8$  (2220.2  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu\nu$ ,  $Q$ ). Тон  $\nu_8+\nu_9$  делится своей интенсивностью с «темным» состоянием  $\nu_6+\nu_9+\nu_{12}$  (2270.8  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu\nu$ ,  $Q$ ), в результате чего последнее становится наблюдаемым. Данный резонанс можно рассматривать как резонанс третьего порядка. В этой полиаде также присутствуют два других более слабых двойных комбинационных тона,  $\nu_2+\nu_{10}$  (2162.0  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu\nu\nu$ ,  $B$ ) и  $\nu_3+\nu_4$  (2283.1  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu\nu$ ,  $Q$ ). В диапазоне от 2285 до 2515  $\text{см}^{-1}$  также имеют место и другие переотнесения по сравнению с работой [290], возможные ошибки в которой могут быть объяснены сложным характером резонансов и трудностями в расчете матричных элементов взаимодействия.

**Полиада 12 (2592 – 2945  $\text{см}^{-1}$ ).** Эта полиада занимает диапазон около 850  $\text{см}^{-1}$  и не содержит фундаментальных переходов, в связи с чем в ней не проявляются резонансы Ферми обеих типов, 1-11 и 1-2. Подробную расшифровку наблюдаемых полос можно найти в нашей работе [212].

**Полиада 14 (2932 – 3256  $\text{см}^{-1}$ ).** Эта полиада содержит два фундаментальных перехода,  $\nu_1$  и  $\nu_7$ ; в ней наблюдается высокая плотность достаточно интенсивных переходов и множественные резонансы. Здесь также присутствует два комбинационных



тона,  $\nu_2+\nu_8$  и  $\nu_2+\nu_3$ . Тон  $\nu_2+\nu_3$  взаимодействует с фундаментальным переходом  $\nu_1$ , в результате чего последний сдвигается на  $-23 \text{ см}^{-1}$ , в соответствии с нашей моделью. Это взаимодействие можно назвать классическим резонансом Ферми, хотя «темное» состояние  $\nu_2+\nu_3$  сильно перемешано с другими состояниями в диапазоне около  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$  с 3057 до  $3156 \text{ см}^{-1}$  и само по себе слабо сдвинуто после диагонализации ( $-5 \text{ см}^{-1}$ ). Другая фундаментальная частота в этой полиаде,  $\nu_7$  ( $3176 \text{ см}^{-1}$ ), практически свободна от резонансных эффектов.

**Полиады 15-28.** Эти полиады покрывают диапазон от  $3050$  до  $7750 \text{ см}^{-1}$  и не содержат каких-либо фундаментальных переходов. Большинство из них имеют нулевую или очень низкую интенсивность уровней. Эти полиады содержат три первых обертона ( $2\nu_1$ ,  $2\nu_2$ , и  $2\nu_7$ ) и дополнительно 21 двойных комбинационных тонов. Детальная интерпретация наблюдаемых первых обертонов и двойных комбинационных тонов приведена в Таблицах 7.13 и 7.14.

В целом, согласие между полученными результатами анализа ИК спектра молекулы ДФЭ11 по сравнению с интерпретацией в предшествующей работе [290], выполненной с использованием значительной доли экспертного «ручного» труда для анализа резонансных мультиплетов, является достаточно хорошим. Наибольшее различие состоит в анализе сложного резонанса Ферми в резонансном мультиплете, включающем  $\nu_1$ . Мы впервые охарактеризовали ряд слабых полос и составных переходов. Предсказания ИК интенсивностей для комбинационных тонов в целом находятся в хорошем согласии с экспериментом. Для более слабых полос, в целом, сопоставление предсказанных и наблюдаемых интенсивностей носит условный характер, но находится на вполне приемлемом уровне в целях интерпретации спектров.

В целом, выполненная в данной работе интерпретация спектра молекулы ДФЭ11 существенно обогащает более ранние результаты и дает более уверенную интерпретацию для многих полос, в том числе в диапазоне от  $1300$  до  $1400 \text{ см}^{-1}$ , которое было дискуссионным на протяжении многих лет [290]. Значительным достижением также является автоматизация ряда операций, ранее выполненных вручную, что существенно снижает вероятность ошибок.

Таблица 7.13. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных (газ, аргоновая матрица) двойных комбинационных тонов ( $2 \times \nu_i$ ) ДФЭ11. Для колебательных состояний указан вклад (%) «невозмущенного» состояния после матричной диагонализации.

Обертон	Полиада, $P$	Вклад	Расчет, $\text{см}^{-1}$	Интен., км/моль	Ошибка, $\text{см}^{-1}$	Эксперим. ( $\text{см}^{-1}$ ): газ, матрица (Ar)
$2 \times \nu_1$	28	49%	6065.0	0.1212	-12.4	6052.6 Ar
$2 \times \nu_2$	16	61%	3456.9	0.6962	-0.3	3456.6 vw, Q
$2 \times \nu_3$	12	42%	2703.5	0.1577	3.8	2707.3 vw, Q
$2 \times \nu_4$	8	100%	1847.7	1.3821	0.8	1848.5 w, A
$2 \times \nu_5$	4	100%	1099.4	0.0050	-0.4	1099.0 Ar
$2 \times \nu_6$	6	59%	1412.0	1.8036	0.9	1412.9 w, A
$2 \times \nu_7$	28	31%	6310.4	0.1079	-10.1	6300.3 Ar
$2 \times \nu_8$	12	71%	2593.6	2.0063	-1.0	2592.6 vw, A
$2 \times \nu_9$	8	81%	1906.9	4.1020	1.1	1908.0 w, A
$2 \times \nu_{10}$	4	100%	876.4	0.0087	–	–
$2 \times \nu_{11}$	6	98%	1611.2	21.2452	-0.3	1610.9 m A
$2 \times \nu_{12}$	6	100%	1219.3	2.7209	-1.3	1218.0 vw A
$2 \times \nu_{12}$	6	100%	1219.3	2.7209	-1.3	1218.0 vw A

**5. Выводы.** Ввиду наличия, за редким исключением (см., например, [410]), резонансных эффектов в многоатомных молекулах, решение ангармонической колебательной задачи требует дополнительной матричной диагонализации. Метод CVPT позволяет систематически выявлять резонансы, вычислять соответствующие матричные элементы. При этом удобно использовать полиадную технику приведения гамильтониана к блочно-диагональному виду. В нашем исследовании ДФЭ11 мы нашли подходящие полиадные коэффициенты, определяющие полиадное квантовое число,

$$P = 14 (\nu_1 + \nu_7) + 8 \nu_2 + 6 (\nu_3 + \nu_8) + 4 (\nu_4 + \nu_9) + 3 (\nu_6 + \nu_{11} + \nu_{12}) + 2 (\nu_5 + \nu_{10}), \quad (7.3)$$

где  $\nu_i$  – колебательные квантовые числа. Это дало возможность получить более надежную оценку колебательных уровней.

Таблица 7.14. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных (газ, аргонная матрица) двойных комбинационных тонов ( $\nu_i+\nu_j$ ) ДФЭ11. Для колебательных состояний указан вклад (%) «невозмущенного» состояния после матричной диагонализации.

Комб. тон	Сим.	Пол., $P$	Вклад	Расчет, $\text{см}^{-1}$	Интен., $\text{км/моль}$	Ошиб., $\text{см}^{-1}$	Эксперим. ( $\text{см}^{-1}$ ): газ, матрица (Ar)
1	2	3	4	5	6	7	8
$\nu_1+\nu_2$	$A_1$	22	31%	4764.7	0.0512	0.3	4765.0 Ar
$\nu_1+\nu_5$	$A_1$	16	51%	3606.7	0.0153	-4.7	3602.0 Ar
$\nu_1+\nu_7$	$B_1$	28	19%	6144.0	0.0062	-9.3	6134.7 Ar
			19%	6140.7	0.0063	-6.0	6134.7 Ar
$\nu_1+\nu_{11}$	$B_2$	17	40%	3843.5	0.2030	1.9	3845.4 vvw, $Q$
$\nu_2+\nu_3$	$A_1$	14	34%	3057.8	2.7861	0.0	3057.8 w, $A$
			18%	3111.1	1.0997	0.4	3111.5 w, $Q$
$\nu_2+\nu_4$	$A_1$	12	57%	2647.2	2.2305	0.4	2647.6 vw, $A$
			41%	2660.7	0.8626	-3.3	2657.4 Ar
$\nu_2+\nu_8$	$B_1$	14	43%	3017.1	0.1215	1.9	3019.0 Ar
$\nu_2+\nu_9$	$B_1$	12	76%	2672.6	0.0937	1.4	2674.0 vw, $B$
$\nu_2+\nu_{10}$	$B_1$	10	66%	2160.7	0.0165	1.3	2162.0 vvw, $B$
$\nu_2+\nu_{12}$	$B_2$	11	62%	2331.1	0.0005	-0.6	2330.5 vw, $Q$
$\nu_3+\nu_4$	$A_1$	10	68%	2282.7	0.0765	0.4	2283.1 vw, $Q$
$\nu_3+\nu_5$	$A_1$	8	58%	1908.9	0.2388	-0.9	1908.0 v, $A$
$\nu_3+\nu_7$	$B_1$	20	42%	4517.2	0.0001	-3.7	4513.5 Ar
$\nu_4+\nu_5$	$A_1$	6	100%	1472.6	0.2739	-0.5	1472.1 vw, $A$
$\nu_4+\nu_8$	$B_1$	10	87%	2219.3	1.4453	0.9	2220.2 vw, $Q$
$\nu_4+\nu_9$	$B_1$	8	100%	1878.5	0.7863	-0.1	1878.4 w, $B$
$\nu_4+\nu_{10}$	$B_1$	6	98%	1363.6	5.3458	0.0	1363.6 m, $B$
$\nu_5+\nu_7$	$B_1$	16	84%	3725.1	0.0	-0.5	3724.6 vvw, $B$
$\nu_5+\nu_{12}$	$B_2$	5	100%	1159.3	0.0005	-5.1	1154.2 Ar
$\nu_6+\nu_7$	$B_2$	17	33%	3873.7	0.1717	2.6	3876.2 vvw, $Q$

Продолжение Таблицы 7.14.

1	2	3	4	5	6	7	8
$\nu_6+\nu_8$	B <sub>2</sub>	9	75%	2006.2	0.0024	-0.5	2005.7 vw, Q
$\nu_6+\nu_{10}$	B <sub>2</sub>	5	100%	1145.4	0.0017	0.2	1145.6 vw, Q
$\nu_6+\nu_{11}$	B <sub>1</sub>	6	100%	1499.0	0.2275	5.4	1504.4 vw, B
$\nu_6+\nu_{12}$	B <sub>1</sub>	6	86%	1319.4	29.1483	-0.3	1319.1 s, B
$\nu_7+\nu_8$	A <sub>1</sub>	20	23%	4473.8	0.0520	-10.9	4462.9 Ar
$\nu_7+\nu_9$	A <sub>1</sub>	18	68%	4122.6	0.4241	-0.8	4121.8 Ar
$\nu_8+\nu_9$	A <sub>1</sub>	10	87%	2250.3	1.4848	0.0	2250.3 w, A
$\nu_8+\nu_{10}$	A <sub>1</sub>	8	50%	1741.3	103.97	0.5	1741.8 vs, A
$\nu_9+\nu_{10}$	A <sub>1</sub>	6	85%	1391.8	0.2181	1.3	1393.0 vw, Q
$\nu_{10}+\nu_{12}$	A <sub>2</sub>	5	100%	1047.1	0.0	-0.5	1046.6 vw, Q
$\nu_{11}+\nu_{12}$	A <sub>1</sub>	6	44%	1431.8	0.4873	-0.8	1431.0 vw, Q

При проведении колебательного анализа молекулы ДФЭ11 мы воспользовались техникой эмпирической оценки гармонических колебательных частот в рамках модели мультирезонансного эффективного гамильтониана данхэмовского типа. Это дало возможность напрямую сравнить полученные величины с их квантово-механическими аналогами, а также получить более надежную оценку частот нефундаментальных переходов, что очень удобно для интерпретации экспериментальных спектров. Сравнение полученных величин «полуэмпирических» гармонических частот с неэмпирическими квантово-механическими аналогами показало, что наилучшее согласие наблюдается для моделей CCSD(T)/cc-pVTZ и CCSD(T)/cc-pVQZ.

Наблюдаемое хорошее согласие между «полуэмпирическими» и неэмпирическими гармоническими частотами обосновывает используемую в литературе технику «гибридного» квантово-механического силового поля, в рамках которой ангармоническая часть силового поля, получаемая более экономичным методом (например, MP2/cc-pVTZ) дополняется гармоническими параметрами, полученными на более высоком уровне неэмпирического моделирования с помощью, например, метода связанных кластеров CCSD(T).

## § 7.4. Интерпретация колебательного спектра бициклобутана

**1. Введение.** Органический синтез бициклобутана (бицикло[1.1.0]бутан,  $C_4H_6$ ) был осуществлен более 50 лет назад Вайбергом с сотр. [422]. В треугольных циклах бициклобутана (сокращенно: БЦБ) внутренние углы приблизительно равны  $60^\circ$  (Рисунок 7.3). Это характеризует БЦБ как энергоемкое органическое соединение, перспективное в качестве исходного вещества для синтеза.

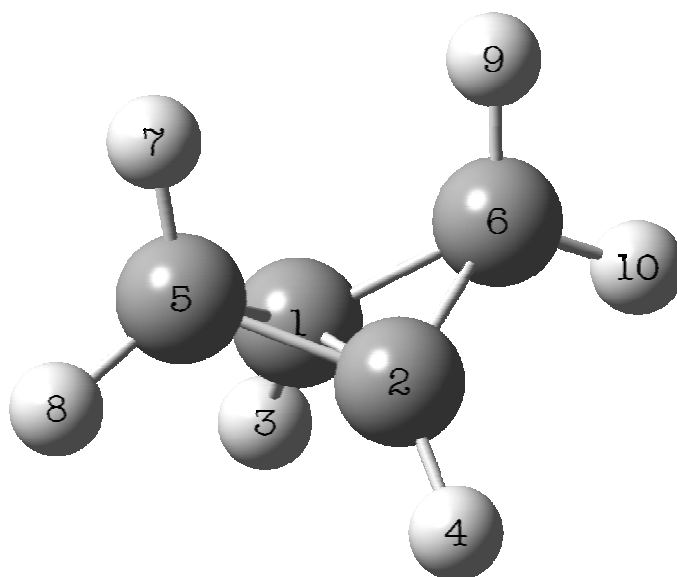


Рисунок 7.3. Пространственное строение и нумерация атомов молекулы бициклобутана.

Экспериментальные и теоретические исследования колебательных спектров БЦБ и его структуры проводились в работах [423,424,425,426,427,213]. Интерпретация колебательных спектров таких напряженных циклических структур, как молекула БЦБ, на основе концепции групповых характеристических частот представляет немалую трудность. Ранее мы проводили исследование молекулы родственного строения (циклопропан) методом SQMFF [428], но такой подход недостаточно точен для интерпретации спектра более сложной молекулы БЦБ.

Преыдущие теоретические исследования колебаний БЦБ проводились на основе гармонической модели. В связи с этим целесообразно пересмотреть интерпретацию экспериментальных спектров с помощью более точной ангармонической модели с

использованием CVPT2. Ангармоническая модель позволяет учесть экспериментальные эффекты, которые не могут быть описаны в рамках гармонического приближения. К ним относятся резонансные сдвиги частот, а также перераспределение интенсивностей между взаимодействующими колебательными состояниями. В спектрах молекулы БЦБ в области валентных колебаний C–H наблюдается примерно десять интенсивных полос [423,424,425,426,427], хотя их число должно быть равно шести в гармонической модели.

Наличие множественных резонансов осложняет интерпретацию экспериментальных колебательных спектров БЦБ. Расчет матричных элементов и решение дополнительной вариационной задачи (CVPT2+WK) с использованием достаточного числа базисных функций решает задачу корректного учета резонансов Ферми и Дарлинг-Деннисона.

**2. Метод расчета.** Молекула БЦБ характеризуется точечной группой симметрии  $C_{2v}$ . Нормальные мод группируются по типам симметрии следующим образом:  $\Gamma = 9A_1 + 4A_2 + 5B_1 + 6B_2$ . Теоретическая равновесная пространственная структура ( $r_e$ ) и гармоническое силовое поле бициклобутана были найдены с помощью квантово-механических методов MP2/cc-pVTZ и CCSD(T)/cc-pVTZ.

Ангармоническое квартичное силовое поле и поверхности третьего порядка для ЭОП были рассчитаны по методике и формулам, описанным в Главе 5. Смещенные в нормальных координатах геометрические конфигурации были рассчитаны с помощью матрицы перехода от нормальных к декартовым координатам. Численное дифференцирование проводилось с использованием сеток из девяти равноотстоящих точек для одномерной и  $3 \times 3$  для двумерной задачи; шаг сетки равнялся  $0.02 \text{ \AA} \times \text{a.е.м.}^{1/2}$ . Аналитические гармонические силовые постоянные в декартовых координатах и первые производные от ЭОП для 192 смещенных конфигураций по одной переменной и 1104 конфигураций по двум были рассчитаны методом MP2/cc-pVTZ. Ангармонический анализ молекулы бициклобутана ввиду ее размера (десять атомов) был ограничен вторым порядком теории возмущений (CVPT2+WK).

Расчет молекулярных свойств на основе квантово-механического метода MP2 дает недостаточно точное решение электронной задачи, что достаточно критично сказывается на гармонических частотах. В связи с этим их величины были заменены на значения, полученные более точным методом связанных кластеров CCSD(T), лучше учитывающим

электронную корреляцию и обеспечивающим хорошее согласие с экспериментом. Новый гибридный потенциал комбинирует гармоническое силовое поле, получаемое методом CCSD(T), с ангармоническими силовыми постоянными, найденными методом MP2. Вид нормальных координат был найден методом MP2, процедура численного дифференцирования проводилась на их основе.

**3. Геометрия бициклобутана.** Геометрические параметры ( $r_e$ ), рассчитанные методами MP2/cc-pVTZ и CCSD(T)/cc-pVTZ, а также экспериментальные величины [424] представлены в Таблице 7.15. Экспериментальные геометрические параметры хорошо коррелируют с теоретическими аналогами. Заметим, что найденная методом в работе [424] микроволновой спектроскопии геометрическая структура  $r_x$  имеет физический смысл, отличающийся от  $r_e$  – структуры.

**4. Интерпретация ИК спектра.** Экспериментальные данные по колебательным ИК и КР спектрам БЦБ в газовой фазе были заимствованы из работы Вайберга с сотр. [427]. Обсуждение колебательного отнесения спектров БЦБ проведено отдельно для каждого типа симметрии; они характеризуются разными правилами отбора.

**Тип симметрии  $A_1$ .** В блоке симметрии этого типа имеется девять фундаментальных колебаний (см. Таблицу 7.16), из которых три относятся к валентным колебаниям С–Н. Колебания типа симметрии  $A_1$  характеризуются контурами полос типа  $A$  с острыми пиками Q-ветвей и поляризованы в спектрах комбинационного рассеяния.

Предсказанные частоты фундаментальных колебаний  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  очень хорошо согласуются с экспериментом ( $\Delta < 2 \text{ см}^{-1}$ ), что подтверждает литературное отнесение [427]. Ангармонических состояния  $\nu_1$  и  $\nu_2$  не возмущены резонансными эффектами. Напротив, состояние  $\nu_3$  сильно взаимодействует с обертоном  $2 \times \nu_{16}$  в результате резонанса Ферми. Экспериментальным полосам  $2935.4 \text{ см}^{-1}$  и  $2888 \text{ см}^{-1}$  [427] соответствуют теоретические частоты  $2937.0 \text{ см}^{-1}$  с вкладом  $\nu_3$ , равным 21%, и  $2878.0 \text{ см}^{-1}$  с вкладом 34%. Для колебания с частотой  $2935.4 \text{ см}^{-1}$  ангармонический сдвиг ( $\sim 140 \text{ см}^{-1}$ ) очень близок по величине аналогичному сдвигу для  $\nu_1$  и  $\nu_2$  (см. Таблицу 7.16). Ввиду этого соображения именно эту частоту необходимо отнести к  $\nu_3$ . Следовательно, полоса  $2888 \text{ см}^{-1}$  относится к обертоны  $2 \times \nu_{16}$ , а не к составному колебанию  $\nu_4 + \nu_5$ , как утверждалось в работе [427].

Таблица 7.15. Теоретические и экспериментальные геометрические параметры молекулы бициклобутана (длины связей в Å, углы в градусах).

Параметр <sup>1</sup>	Эксперимент, $r_x$ , [424]	Расчет, MP2/cc-pVTZ	Расчет, CCSD(T)/cc-pVTZ
$r_e$ (C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub> )	1.497 ± 0.003	1.5003	1.5007
$r_e$ (C <sub>1</sub> –C <sub>3</sub> )	1.498 ± 0.004	1.4946	1.5006
$r_e$ (C <sub>1</sub> –H <sub>5</sub> )	1.071 ± 0.004	1.0739	1.0759
$r_e$ (C <sub>3</sub> –H <sub>7</sub> )	1.093 ± 0.008	1.0824	1.0848
$r_e$ (C <sub>3</sub> –H <sub>8</sub> )	1.093 ± 0.008	1.0865	1.0890
∠(C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub> –H <sub>6</sub> )	128.4° ± 0.2°	127.36°	128.40°
∠(H–C–H)	115.6°	115.03°	114.82°
∠(C <sub>1</sub> –C <sub>3</sub> –C <sub>2</sub> )	60.0°	60.25°	60.00°
∠(C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub> –C <sub>3</sub> )	–	59.87°	60.00°
∠(C <sub>3</sub> –C <sub>1</sub> –H <sub>5</sub> )	130.4°	129.64°	129.88°
∠(C <sub>3</sub> –*–C <sub>4</sub> ) <sup>2</sup>	122.7° ± 0.05°	121.99°	121.71°
∠(*–C <sub>3</sub> –H <sub>7</sub> ) <sup>2</sup>	122.9° ± 0.08°	121.65°	121.52°
∠(*–C <sub>3</sub> –H <sub>8</sub> ) <sup>2</sup>	121.6° ± 0.09°	123.33°	123.66°
∠(C <sub>1</sub> –C <sub>3</sub> –H <sub>7</sub> )	–	116.99°	116.92°
∠(C <sub>1</sub> –C <sub>3</sub> –H <sub>8</sub> )	–	118.37°	118.69°
Энергия, а.е.		-155.5940029	-155.6529117

<sup>1</sup> – нумерация атомов дана на Рисунке 7.3.

<sup>2</sup> – символом (\*) обозначен центр связи между атомами углерода 1 и 2.



Таблица 7.16. Теоретические (MP2/сс-pVTZ и CCSD(T)/сс-pVTZ) гармонические частоты молекулы БЦБ и сопоставление экспериментальных фундаментальных частот с теоретическими, рассчитанными с помощью гибридного ангармонического поля.

Мода	Условное отнесение	Гарм., I MP2	Сдвиг, II-I	Гарм., II CCSD(T)	Сдвиг, III-II	CVPT2 III	Эксп., [427]	Ошиб- бка
$\nu_1 (A_1)$	C-H вал.	3307.7	-35.2	3272.4	-139.2	3133.2	3131.2	2.0
$\nu_2 (A_1)$	C-H вал.	3226.2	-43.7	3182.5	-138.2	3044.3	3043.7	0.6
$\nu_3 (A_1)$	C-H вал.	3112.3	-35.6	3076.7	-139.7	2937.0	2935.4	1.6
$\nu_4 (A_1)$	CH <sub>2</sub> ножн.	1538.2	-4.9	1533.3	-41.9	1491.4	1501.3	-9.9
$\nu_5 (A_1)$	C-C вал.	1298.7	-8.5	1290.2	-36.7	1253.4	1266.0	-12.6
$\nu_6 (A_1)$	CH <sub>2</sub> маятн.	1115.0	-6.1	1108.9	-22.8	1086.2	1080.7	5.5
$\nu_7 (A_1)$	C-C вал.	880.1	-13.7	866.4	-14.0	852.4	838.8	13.6
$\nu_8 (A_1)$	C-H веерн.	651.7	10.2	661.9	-19.0	642.9	656.9	-14.0
$\nu_9 (A_1)$	C-C-C деф.	413.8	-1.0	412.8	3.8	416.6	422.5	-5.9
$\nu_{10} (A_2)$	CH <sub>2</sub> твист.	1189.1	-3.8	1185.3	-32.9	1152.5	1140.0	12.5
$\nu_{11} (A_2)$	CH <sub>2</sub> веерн.	1092.4	-1.7	1090.8	-30.2	1060.5	1063.0	-2.5
$\nu_{12} (A_2)$	C-H веерн.	935.6	-10.3	925.3	-19.5	905.8	908.6	-2.8
$\nu_{13} (A_2)$	C-C вал.	874.4	-9.1	865.3	-27.2	838.1	839.0	-0.9
$\nu_{14} (B_1)$	C-H вал.	3295.5	-35.5	3260.0	-136.7	3123.3	3119.7	3.6
$\nu_{15} (B_1)$	CH <sub>2</sub> веерн.	1176.0	-3.9	1172.1	-32.3	1139.9	1145.0	-5.1
$\nu_{16} (B_1)$	CH <sub>2</sub> твист.	1148.2	-3.3	1144.9	-33.6	1111.3	1110.0	1.3
$\nu_{17} (B_1)$	C-H веерн.	1003.0	-0.8	1002.2	-29.0	973.2	979.9	-6.7
$\nu_{18} (B_1)$	C-C вал.	758.4	-7.3	751.1	-19.7	731.4	736.7	-5.3
$\nu_{19} (B_2)$	C-H вал.	3229.1	-44.8	3184.3	-141.9	3042.4	3043.7	-1.3
$\nu_{20} (B_2)$	C-H вал.	3120.7	-38.1	3082.5	-103.9	2978.6	2968.7	9.9
$\nu_{21} (B_2)$	CH <sub>2</sub> ножн.	1502.4	-4.1	1498.3	-45.7	1452.6	1453.0	-0.4
$\nu_{22} (B_2)$	C-C вал.	1329.0	-8.2	1320.8	-44.2	1276.6	1277.0	-0.4
$\nu_{23} (B_2)$	CH <sub>2</sub> маятн.	1121.8	-15.5	1106.3	-23.1	1083.2	1092.0	-8.8
$\nu_{24} (B_2)$	C-H веерн.	955.5	-7.3	948.2	-15.2	933.1	935.2	-2.1

Колебательное состояние  $\nu_5$  характеризуется множественными резонансами с обертонами  $2 \times \nu_8$  и  $3 \times \nu_9$  и составным тоном  $\nu_7 + \nu_9$ , лежащими в диапазоне  $1200-1300 \text{ см}^{-1}$ . При этом в спектрах наблюдаются полосы  $1245 \text{ см}^{-1}$  (слаб.),  $1261.3 \text{ см}^{-1}$ ,  $1266.0 \text{ см}^{-1}$  (сред.), и  $1295 \text{ см}^{-1}$  (слаб.) [427]. Интенсивное колебание с доминирующим вкладом  $\nu_5$  и частотой  $1253.4 \text{ см}^{-1}$  близко по величине к полосе  $1266.0 \text{ см}^{-1}$ , которая была отнесена к  $\nu_5$  в работе [427]. Отнесение двух других полос к  $\nu_7 + \nu_9$  ( $1245 \text{ см}^{-1}$ ) и  $2 \times \nu_8$  ( $1295 \text{ см}^{-1}$ ) в литературе подтверждается нашим расчетом, предсказывающим частоты  $1227.4 \text{ см}^{-1}$  (вклад  $\nu_7 + \nu_9 = 50\%$ ) и  $1281.8 \text{ см}^{-1}$  (вклад  $2 \times \nu_8 = 62\%$ ). Экспериментальная полоса  $1302 \text{ см}^{-1}$  [426] предположительно относится к обертону  $3 \times \nu_9$ , теоретическая частота которого равна  $1287.6 \text{ см}^{-1}$ .

Выраженный резонанс Ферми между  $\nu_7$  и обертоном  $2 \times \nu_9$  в области  $800-900 \text{ см}^{-1}$  приводит к образованию дублета активных в КР колебаний с частотами  $826.1 \text{ см}^{-1}$  и  $852.4 \text{ см}^{-1}$ . Вблизи расположено слабое в спектре КР колебание  $\nu_{13}$  типа симметрии  $A_2$  с расчетной частотой, равной  $838.1 \text{ см}^{-1}$ . Вайберг с сотр. [426] в КР спектре наблюдал полосы  $838$  и  $848 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемые полосы  $838 \text{ см}^{-1}$  и  $859 \text{ см}^{-1}$  [427] мы относим к колебаниям  $\nu_7$  и  $2 \times \nu_9$ , что подтверждает отнесение Вайберга [427].

**Тип симметрии  $A_2$ .** Колебания этого типа симметрии деполаризованы в спектрах комбинационного рассеяния и неактивны в ИК спектрах. Вайберг с сотр. [427] уверенно отнес интенсивную полосу  $908.6 \text{ см}^{-1}$  к колебанию  $\nu_{12}$ , что подтверждается типом контура полосы (отсутствует  $Q$ -ветвь). Вайберг с сотр. [427] отнес остальные колебания в этом блоке симметрии на основе близости к расчетным значениям [427].

Предсказанная частота расчет для  $\nu_{10}$  равна  $1152.5 \text{ см}^{-1}$ , которое неплохо согласуется с экспериментальной полосой  $1140 \text{ см}^{-1}$  в работе Вайберга с сотр. [426]. В более ранней работе Вайберг с сотр. [426] верно отнес полосу  $1140 \text{ см}^{-1}$  к  $\nu_{10}$ . В более поздней работе Вайберг с сотр. [427] ошибочно, на наш взгляд, изменил отнесение на  $1172 \text{ см}^{-1}$ . Отнесение  $\nu_{11}$  к экспериментальной полосе  $1063 \text{ см}^{-1}$  в работе [427] подтверждается настоящим расчетом, предсказывающим частоту  $1060.5 \text{ см}^{-1}$ .

Расчетное значение частоты последнего колебания  $\nu_{13}$  в блоке симметрии  $A_2$  хорошо согласуется с экспериментальной частотой  $839 \text{ см}^{-1}$ , найденной в более поздней работе Вайберга с сотр. [427].

**Тип симметрии  $B_1$ .** Колебания типа симметрии  $B_1$  имеют контуры типа  $B$  (интенсивные ветви  $P, R$ ), а колебания типа  $B_2$  – контуры  $A$  (интенсивная  $Q$ -ветвь).

Отнесение колебаний  $\nu_{15}$  и  $\nu_{16}$  в этом блоке симметрии вызывает затруднения. Литературное отнесение этих наблюдаемых полос противоречиво [425,426,427]. Колебание  $\nu_{15}$  с расчетной частотой  $1139.9 \text{ см}^{-1}$  активно в ИК и КР спектрах. Очевидно, что полоса  $1145 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в ИК спектре, относится к этому колебанию. Александян с сотр. [425] в жидкой фазе наблюдал широкую полосу  $1143 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектре. Вайберг с сотр. [427] ошибочно интерпретировал полосу  $1145 \text{ см}^{-1}$  как составное колебание  $\nu_{9+\nu_{18}}$ . Действительно, расчетная интенсивность этого составного колебания на порядок меньше по сравнению с интенсивностью  $\nu_{15}$ , хотя предсказанная частота  $\nu_{9+\nu_{18}}$  ( $1147.7 \text{ см}^{-1}$ ) близка по величине к частоте  $\nu_{15}$ . Вайберг с сотр. предположил [427], что полоса колебания  $\nu_{16}$  с низкой интенсивностью в ИК скрыта в  $P, Q$ -ветвях  $\nu_{15}$ . Мы полагаем, что в них скрывается именно составное колебание  $\nu_{9+\nu_{18}}$ , а  $\nu_{16}$  расположено существенно ниже.

Для колебания  $\nu_{16}$  предсказанная частота равна  $1111.3 \text{ см}^{-1}$ , ее интенсивность в ИК спектре достаточно велика ( $23.1 \text{ км/моль}$ ). Этому предсказанию хорошо соответствует интенсивная экспериментальная полоса  $1110.0 \text{ см}^{-1}$ , отсутствующая в КР спектре, что подтверждается низкой расчетной интенсивностью в КР. Следовательно, эту полосу можно отнести к  $\nu_{16}$ . В ранней работе Вайберг с сотр. [426] верно отнес  $\nu_{16}$  к полосе  $1113 \text{ см}^{-1}$ , а позднее [427] изменил это отнесение на неправильное ( $1092.0 \text{ см}^{-1}$ ).

Полосам  $1080.7 \text{ см}^{-1}$  (пол.) и  $1092.0 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемым в КР спектре, соответствуют предсказанные частоты  $\nu_{23} = 1083.2 \text{ см}^{-1}$  ( $B_2$ , депол.) и  $\nu_6 = 1086.1 \text{ см}^{-1}$  ( $A_1$ , пол.). В связи с этим мы переотносим полосу  $1080.7 \text{ см}^{-1}$  (пол., [426]) к  $\nu_6$ . Полоса  $1092.0 \text{ см}^{-1}$ , неверно отнесенная к  $\nu_6$  в работе [426], фактически относится к  $\nu_{23}$  другого типа симметрии. Остающиеся в этом блоке симметрии фундаментальные колебания  $\nu_{14}$ ,  $\nu_{17}$ ,  $\nu_{18}$  хорошо согласуются с литературными экспериментальными данными и отнесением [427].

**Тип симметрии  $B_2$ .** Колебания этого типа симметрии имеют тип контура  $A$  с интенсивной  $Q$ -ветвью. Выше был сделан вывод, что фундаментальное колебание  $\nu_{23}$  было некорректно отнесено [427] к полосе  $1080.7 \text{ см}^{-1}$ .

Фундаментальное колебание  $\nu_{21}$  в работе [427] было отнесено к полосе  $1484.6 \text{ см}^{-1}$ . Согласно нашему теоретическому расчету, близко расположенная полоса  $1453 \text{ см}^{-1}$ , ранее отнесенная к обертону  $2 \times \nu_{18}$  [427], гораздо лучше соответствует расчетному значению частоты  $\nu_{21} = 1452.6 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивность обертона  $2 \times \nu_{18}$  ( $1457.6 \text{ см}^{-1}$ ) в расчете существенно меньше интенсивности  $\nu_{21}$ . Фундаментальное состояние  $\nu_{21}$  предсказано активным и деполаризованным в КР спектре. Действительно, в ранней работе Вайберг с сотр. [426] наблюдал деполаризованную полосу  $1456 \text{ см}^{-1}$ . В итоге, мы относим полосу  $1453 \text{ см}^{-1}$  к колебанию  $\nu_{21}$ , что совпадает с прежним отнесением Вайберга с сотр. [426].

Литературное отнесение колебания  $\nu_{22}$  к полосам  $1261.3 \text{ см}^{-1}$  и  $1266.0 \text{ см}^{-1}$  недостаточно обосновано [427]. Колебание  $\nu_{22}$  имеет низкие интенсивности в ИК и КР. Предсказанная частота  $\nu_{22}$  имеет расчетное значение  $1276.6 \text{ см}^{-1}$  хорошо соответствует слабой полосе  $1277 \text{ см}^{-1}$ , найденной в работе [425]. Наиболее вероятно, что полоса, относящаяся к  $\nu_{22}$ , скрыта в ветвях вращательной структуры сильной полосы  $1266.0 \text{ см}^{-1}$ , поэтому найти ее в эксперименте пока не удалось. Александян с сотр. [425] в жидкой фазе наблюдал полосу  $1277 \text{ см}^{-1}$ , которую мы относим к колебанию  $\nu_{22}$ .

**5. Выводы.** На основе неэмпирического ангармонического колебательного анализа с помощью метода CVPT2 и гибридного квартичного силового поля уточнено колебательное отнесение молекулы БЦБ. Как показала теоретическая модель, многие фундаментальные колебательные состояния активно участвуют в множественных резонансах, что нельзя описать в гармоническом приближении.

В результате проделанного колебательного анализа бициклобутана изменено отнесение части фундаментальных частот, обертонов и составных частот. Сопоставление колебательного отнесения БЦБ с молекулой циклопропена родственного строения [428] показывает, что наблюдается корреляция между величинами ряда групповых частот обеих молекул (первая частота относится к БЦБ):  $\nu_3 / \nu_2$  ( $\text{CH}_2$  с.вал.),  $\nu_4 / \nu_4$  ( $\text{CH}_2$  ножн.),  $\nu_{14} / \nu_9$  ( $\text{B}_1$ ,  $\text{CH}_2$  ас.вал.),  $\nu_{23} / \nu_{14}$  ( $\text{B}_2$ ,  $\text{CH}_2$  маят.). Напротив, следующие групповые частоты плохо коррелируют для этих молекул:  $\nu_{15} / \nu_{10}$  ( $\text{B}_1$ ,  $\text{CH}_2$  веерн.),  $\nu_{19} / \nu_{13}$  ( $\text{B}_2$ ,  $\text{CH}_2$  ас.вал.). Отсутствие систематической корреляции между частотами подтверждает заявленный выше тезис о том, интерпретация спектров на основе концепции групповых характеристических частот представляет немалую трудность.

## § 7.5. Интерпретация колебательного спектра 1,3-бутадиена

**1. Введение.** Целями данного исследования ангармонических колебаний молекул транс- и гош-конформеров 1,3-бутадиена (далее используется аббревиатура БДЕ) явилось как исследование эффективности численно-аналитической реализации метода (CVPT2+WK) применительно к десятиатомной молекуле с наличием поворотной изомерии, так и собственно углубленный анализ и уточнение интерпретации ИК и КР спектров в газовой фазе при различных температурах. На Рисунке 7.4 изображены пространственные структуры и нумерация атомов обеих конформеров молекулы БДЕ:

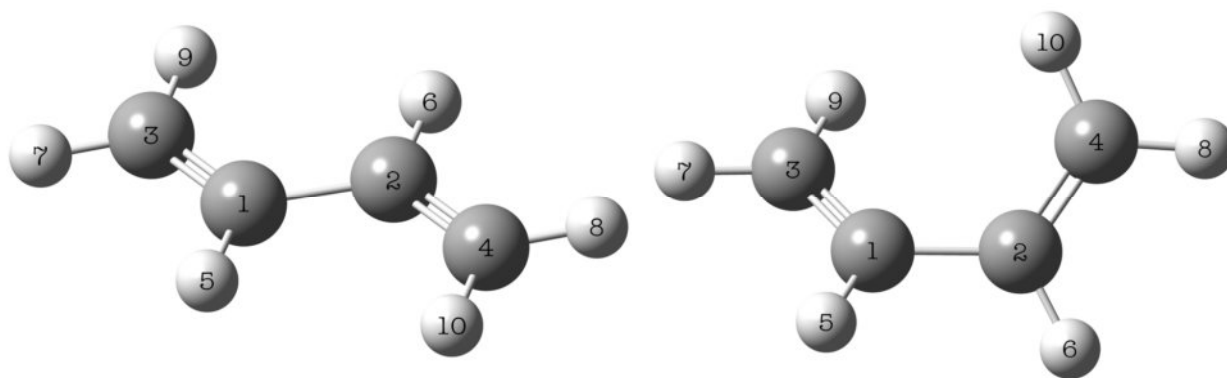


Рисунок 7.4. Структуры транс (слева) и гош (справа) конформеров молекулы БДЕ.

Для транс-конформера принципиальным недостатком предыдущих исследований явился недостаточный анализ ангармонизма колебаний, учета резонансных эффектов, в особенности в области валентных колебаний С–Н. Для гош-конформера, доля которого мала, было необходимо уточнить отнесение фундаментальных колебаний. В нашем исследовании использованы ИК и КР спектры БДЕ для газа и жидкости, измеренные нашими коллегами из США, являющиеся соавторами нашей публикации [214].

На первом шаге мы провели сравнение величин предсказанных теоретически частот фундаментальных колебаний транс-конформера с наблюдаемыми частотами, установленными с высокой степенью достоверности в литературе. При этом использовался метод CVPT2+WK и гибридный потенциал MP2/сс-pVTZ + CCSD(T)/сс-pVTZ. На втором шаге, мы применили технику подгонки гармонических частот (см. § 1.5) транс-конформера для достижения наилучшего согласия предсказанных

фундаментальных частот с экспериментальными. Полученные величины гармонических частот далее использовались для сравнения предсказанных частот нефундаментальных переходов с наблюдаемыми, а также с компонентами полиад с участием фундаментальных переходов. Далее, аналогичная методология использовалась для проверки литературного отнесения переходов для гош-конформера и проведения отнесения других наблюдаемых пиков. При этом использовались не оптимизированные гармонические частоты, а теоретически предсказанные с гибридным потенциалом.

В нижеприведенном обзоре экспериментальной колебательной спектроскопии молекулы БДЕ мы акцентируем внимание на свежей литературе, в которой представлены спектры более высокого разрешения и точности. Подробная библиография на более раннюю литературу может быть найдена, например, в работах [429,430]. Ссылки на работы, в которых исследовались ИК спектры среднего разрешения, можно найти в работах Вайберга и Розенберга [431] и Крэйга с сотр. [432]. Халонен с сотр. выполнил исследование ИК спектров высокого разрешения в области валентных колебаний С–Н [433]. В двух других исследованиях ИК спектров высокого разрешения, выполненных Крэйгом с сотр. [432,434], исследовались вращательные структуры ряда колебательно-вращательных полос поглощения транс-конформера.

Спектры КР молекулы БДЕ наблюдались в жидкости и газе. Жидкофазный спектр был представлен в работе Крэйга с сотр. [432]. Газофазные спектры КР был представлены Вайбергом и Розенбергом [431], МакКином с сотр. [435], а также Бупалачандраном с сотр. [444]. В последней работе были также получены КР спектры в газовой фазе при температуре 250°C с тем, чтобы повысить долю более высокого по энергии гош-конформера, которая увеличивается от ~2% при комнатной температуре до ~20% при 250°C [434].

Спектры ИК и КР в матричной изоляции изучались в различных группах. Разогретый пар БДЕ, разбавленный аргоном, наносился на прозрачную в ИК области сильно охлажденную подложку. При этом повышенная за счет высокой температуры доля гош-конформера фиксировалась в процессе быстрой заморозки. Более раннее исследование ИК спектра было опубликовано Сквиллакоте с сотр. [436] Хубер-Вальшли и Гюнтхард опубликовали более полные аналогичные исследования [437,438]. Исследования ИК

спектров с условиях матричной изоляции проводились Фурукавой с сотр. [439] и Арнольдом с сотр., [440] за которыми последовали исследования спектров КР в условиях матричной изоляции, выполненные Чоем с сотр. [441].

Неэмпирические квантово-механические расчеты высокого уровня проводились с целью исследования вида потенциальной функции внутреннего вращения вокруг C–C связи молекулы БДЕ [442]. Эти расчеты дали величину 12.6 кДж/моль для разницы между минимумами электронной энергии для гош-конформера по отношению к транс-конформеру. При этом цис-конформер отвечает седловинной точке, находящейся на 2.0 кДж/моль выше гош-конформера, что согласуется с исследованием [443].

Неэмпирический расчет ангармонических частот транс-конформера был проведен Феллером и Крэйгом на уровне модели CCSD(T)/aug-cc-pVTZ для гармонических частот и модели MP2/aug-cc-pVTZ для ангармонических поправок [442]. Эмпирические предсказания частот колебаний БДЕ проводились методом масштабирования как самих частот [444], так и гармонического силового поля [430,435,444].

Предсказание фундаментальных частот гош-конформера, обладающего более низкой симметрией, проводилось Феллером и Крэйгом с помощью неэмпирической модели, в которой гармонические частоты были предсказаны на уровне упрощенной модели CCSD(T)/aug-cc-pVDZ, а ангармонические поправки на уровне MP2/aug-cc-pVTZ [442]. Бупалачандран с сотр. предсказали ангармонические частоты гош-конформера путем масштабирования частот [444]. Панченко и Дэ Марэ масштабировали собственно гармоническое поле для предсказания частот гош-конформера используя множители, найденные по транс-конформеру [430].

**2. Эксперимент.** Как отмечалось выше, все экспериментальные измерения ИК и КР спектров были проведены нашими коллегами из США, являющиеся соавторами нашей публикации [214]. Здесь мы приводим краткую сводку деталей эксперимента, более полные данные доступны в оригинальной публикации. Обзорные спектры можно найти в дополнительной информации (SI, Supplementary Information) к публикации [214].

ИК спектры газовой фазы были измерены при 25°C спектрометром Nicolet 760 FT-IR при разрешении 0.1 см<sup>-1</sup>, при давлении 32 и 151 торр. Газофазный КР спектр при атмосферном давлении с разрешением 0.7 см<sup>-1</sup> был измерен Бупалачандраном с сотр.,

[444] при этом использовался лазер с длиной волны 532 нм. В данной работе используются экспериментальные данные, не вошедшие в публикацию [444].

КР спектр жидкости (см. дополнительные материалы к нашей работе [214]) был измерен при комнатной температуре спектрометром Nicolet Magna 760 FT с приставкой для КР при разрешении  $2 \text{ см}^{-1}$ , линии возбуждения 1064 нм и германиевым детектором, охлажденным до температуры  $77^\circ\text{K}$ .

**3. Метод расчета.** Для расчета ангармонических колебательных спектров молекул транс- и цис-БДЕ в ИК и КР спектрах мы использовали численно-аналитический вариант метода CVPT2+WK, в текущей реализации доступный для молекул до 12 атомов.

Оптимизация геометрических структур, расчет гармонических силовых полей и поверхностей тензорных компонент ЭОП (включая первые производные для дипольных моментов) проводился с помощью программы Gaussian'09 (G09) и метода MP2/cc-pVTZ. Далее, полные квартичные силовые поля и вторые производные от доступных компонент ЭОП рассчитывались численно с использованием одно- и двумерных сеток с равноотстоящими узлами (9 и  $3 \times 3$  узлов, соответственно) с шагом  $0.02 \text{ \AA} \times (\text{a.e.m.})^{1/2}$ . Гибридная схема для ангармонического потенциала была реализована, как обычно, путем замены гармонических частот  $\omega_r$  на величины на уровне CCSD(T)/cc-pVTZ.

Важным моментом в ангармоническом расчете является выбор критериев для отбора резонансов Ферми и Дарлинга-Деннисона. В рамках метода CVPT2+WK, удобно использовать универсальные резонансные критерии, подходящие для резонансов любого порядка. А именно, величина безразмерного «резонансного индекса»  $\Xi^\dagger$  лежит в интервале 0.01-0.5 (широкая оценка), а вспомогательные пороговые величины «резонансных знаменателей»  $\Delta^\dagger$  целесообразно выбирать в интервале  $\sim 200\text{-}600 \text{ см}^{-1}$ .

С теоретической точки зрения, вариация этих критериев в некотором интервале не должна существенно сказываться на результате расчета, поскольку средние по силе взаимодействия должны корректно обрабатываться как пертурбативно, так и на вариационном шаге. Однако, вариация критериев  $\Xi^\dagger$  и  $\Delta^\dagger$  влияет на отбор резонансных операторов, определяющих вид полиадного вектора (значения коэффициентов). В идеальном случае, который имеет место для малых молекул (3-6 атомов), число сильных «независимых» резонансных векторов обычно равно числу колебательных степеней



свободы минус один (см. Главу 3), что обеспечивает выраженную блочно-диагональную структуру гамильтоновой матрицы. В свою очередь, это обеспечивает полноту наборов базисных функций и классификацию уровней энергии.

Применимость полиадной техники для молекул размера БДЕ ранее практически не изучалась, поэтому большой интерес представило изучение возможности построения подходящего вида полиадного вектора. Различные стратегии могут быть использованы для решения этой задачи, при этом увеличение размера молекулы может привести новые эффекты, не играющие значимой роли для малых молекул. Полученные нами результаты представлены ниже.

Обычный (без использования полиадной техники) вариант решения ангармонической задачи включает вариационный этап, для которого необходимо отобрать базисные функции гармонического осциллятора с суммарным колебательным возбуждением, не превышающим заданную величину  $N_{\max} = 2, 3$  или  $4$ . Для молекулы БДЕ эти величины  $N_{\max}$  соответствуют 324, 2924 и 20474 базисным функциям, соответственно. Время расчета методом CVPT2+WK для параметра  $N_{\max} = 3$  примерно равно часу, в то время как использование  $N_{\max} = 4$  увеличивает время счета примерно на порядок и требует большей оперативной памяти. В таких случаях мы использовали суперкомпьютер «Чебышев», установленный в НИВЦ (Научно-исследовательском вычислительном центре) Московского госуниверситета имени М.В. Ломоносова.

**4. Равновесная геометрия.** Нумерация атомов обоих конформеров молекулы БДЕ представлена на Рисунке 7.4 (см. выше). Результаты оптимизации геометрии с помощью двух неэмпирических моделей, MP2/cc-pVTZ и CCSD(T)/cc-pVTZ, а также их сравнение полуэмпирическими геометрическими параметрами представлены в Таблице 7.17. Как показано Алленом с сотр. [236], точность в выборе равновесной геометрии играет принципиальную роль для качественного воспроизведения гармонической части потенциала. Таблица 7.17 демонстрирует хороший уровень согласия между расчетом на уровне MP2/cc-pVTZ и литературной полуэмпирической  $r_e$ -структурой [445]. Все дальнейшие колебательные расчеты проводились с использованием теоретической геометрии на уровне MP2/cc-pVTZ.

Таблица 7.17. Полуэмпирические [445], квантово-механические геометрические параметры (Ангстремы, градусы) и электронные энергии транс- и цис-1,3-бутадиена.

Параметр, $r_e$	Полу- эмпирич.	MP2/ сс-pVTZ	CCSD(T)/ сс-pVTZ	MP2/ сс-pVTZ	CCSD(T)/ сс-pVTZ
	транс	транс	транс	гош	гош
$r_e$ (C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	1.4539	1.4533	1.4610	1.4655	1.4739
$r_e$ (C=C)	1.3376	1.3401	1.3439	1.3389	1.3424
$r_e$ (C-H) $\alpha$	1.0847	1.0845	1.0864	1.0839	1.0859
$r_e$ (C-H) транс	1.0793	1.0797	1.0821	1.0800	1.0824
$r_e$ (C-H) цис	1.0819	1.0819	1.0844	1.0815	1.0840
$\angle$ (C-C=C)	123.62°	123.54°	123.59°	124.16°	124.46°
$\angle$ (C=C-H) $\alpha$	119.91°	119.60°	119.74°	118.87°	118.97°
$\angle$ (C=C-H) тр.	121.47°	121.47°	121.54°	121.16°	121.20°
$\angle$ (C=C-H) цис	120.97°	120.84°	121.00°	120.91°	121.19°
$\chi$ (C=C-C=C)	180°	180°	180°	-36.27°	-34.82°
$\chi$ (H-C-C=C)	0°	0°	0°	144.91°	146.32°
$\chi$ (C-C=C-H <sub>7</sub> )	180°	180°	180°	178.59°	178.78°
$\chi$ (C-C=C-H <sub>9</sub> )	0°	0°	0°	-2.36°	-2.07°
Энергия, а.е.	-	-155.62791	-155.69593	-155.62330	-155.69134

**5. Резонансы и полиады.** Как отмечалось выше, методология CVPT2+WK приводит к безразмерному критерию  $\Xi^\dagger$  отбора резонансов. Для проверки стабильности величин фундаментальных частот при вариации критерия  $\Xi^\dagger$ , а также для отыскания подходящей формы полиадного вектора, мы провели серию расчетов. Параметр  $\Xi^\dagger$  менялся в диапазоне от 0.01 до 0.10 с шагом 0.01 и далее до 0.50 с шагом 0.05. Вспомогательный параметр  $\Delta^\dagger$  был принят  $300 \text{ см}^{-1}$ , а базисный набор ограничен установкой  $N_{\max} = 3$ . При вариации  $\Xi^\dagger$  в диапазоне 0.01–0.10 величина среднеквадратичного отклонения (RMSD) от наблюдаемых фундаментальных частот была стабильной, уклоняясь на  $\pm 0.1 \text{ см}^{-1}$  от средней величины  $\sim 5.5 \text{ см}^{-1}$ . При этом было зарегистрировано большое число

колебательных резонансов (от 575 до 125 для величин  $\Xi^\dagger = 0.01$  и  $0.10$ , соответственно), а доминирующий вклад был за счет ДДР типа 11-11. Это важное наблюдение демонстрирует необходимость использования квартичного силового поля с включением силовых постоянных типа  $\phi_{rstu}$ . Дальнейшее увеличение  $\Xi^\dagger$  от  $0.10$  и выше постепенно ухудшает согласие для трех фундаментальных частот для валентных колебаний C–H,  $\nu_3$ ,  $\nu_{18}$  и  $\nu_{19}$ . Для дальнейших расчетов без учета полиад мы выбрали значение  $\Xi^\dagger = 0.05$ .

Для отыскания подходящего вида полиадного вектора потребовалось отсеять более слабые резонансы путем увеличения величины  $\Xi^\dagger$ . Действительно, для отыскания уникального вида полиадного вектора размерность пространства резонансных векторов должна быть равна  $M-1$  (см. Главу 3). Как показал расчет, эта цель достигается при величине  $\Xi^\dagger = 0.40$ . При этом остаются 58 резонансов Ферми и Дарлинг-Деннисона, из которых  $23 = M - 1$  являются линейно независимыми. Хотя выбор  $\Xi^\dagger = 0.40$  удаляет ряд существенных резонансов, это является неизбежным условием обеспечения единственности полиадного вектора ввиду большого размера молекулы и числа колебательных резонансов. Найденный полиадный вектор имеет следующий вид:

$$P = 32 \times (\nu_1 + \nu_{17}) + 30 \times (\nu_2 + \nu_3 + \nu_{18} + \nu_{19}) + 16 \times (\nu_4 + \nu_{20}) + 14 \times (\nu_5 + \nu_{21}) + 12 \times (\nu_6 + \nu_7 + \nu_{22}) + 10 \times \nu_{23} + 9 \times (\nu_{10} + \nu_{11} + \nu_{14} + \nu_{15}) + 8 \times \nu_8 + 7 \times \nu_{16} + 5 \times \nu_{12} + 4 \times \nu_9 + 2 \times (\nu_{13} + \nu_{24}). \quad (7.4)$$

Полученный вид полиадного вектора имеет ясный физический смысл. Как легко убедиться, полиадные коэффициенты отражают пропорциональный вклад отдельных мод в общую колебательную энергию молекулы. И наоборот, величины частот, деленные на соответствующие полиадные коэффициенты дают примерно одинаковые значения. После того, как был определен вид полиадного вектора, мы провели новый расчет с ограничением, что все резонансные векторы ортогональны полиадному вектору, а резонансный индекс ограничен установкой  $\Xi^\dagger > 0.05$ . При рассмотрении 32 низших полиад полученное число базисных функций не превысило 8000 при ограничении колебательного возбуждения по каждой моде  $N_{\max} = 3$ . Самая старшая полиада  $P = 32$  имела 1400 базисных функций, а при учете симметрии базисных функций этот блок далее распался на 4 независимых подблока. Этот результат демонстрирует эффективность полиадной техники для целевого отбора небольшого числа наиболее релевантных числа базисных функций в независимых блоках гамильтониана. По-

видимому, в нашем исследовании в рамках систематической процедуры мы впервые смогли найти физически значимый вид полиадного вектора для достаточно сложной десятиатомной молекулы БДЕ.

Однако, использование полиадной техники не является обязательным в более практическом плане, когда допустимы небольшие погрешности в частотах по сравнению с наиболее прецизионным расчетом. Сравнение фундаментальных частот молекулы транс-БДЕ, рассчитанных и использованием и без использования полиадной техники, показывает, что можно ограничиться менее трудоемкой автоматизированной техникой, при которой полиадная структура не учитывается. Следует также иметь ввиду, что малые ангармонические члены в гамильтониане, обработанные пертурбативно, сохраняют колебательные моды «чистыми», то есть не перемешанными с другими модами. Это удобно для проведения отнесения найденных колебательных уровней к экспериментальным, поскольку помогает ограничивать число базисных функций наиболее релевантными, необходимыми для учета наиболее сильных резонансов.

После проведения серии расчетов мы в итоге остановились на следующих установочных параметрах, которые использовались в последующих расчетах ангармонических колебаний молекулы транс-БДЕ:  $\Xi^\dagger = 0.05$ ,  $\Delta^\dagger = 300 \text{ см}^{-1}$ , и  $N_{\max} = 2$ . Эта установка привела к регистрации 219 колебательных резонансов, из которых число резонансов Ферми (ФР) равно 56 (из них 10 резонансов типа 1-2). Как показал анализ, моды в диапазонах 3-5 и 18-22 наиболее возмущены резонансами Ферми. Например, резонансы Ферми  $3^{+1}4^{-1}5^{-1}$  и  $19^{+1}5^{-1}20^{-1}$  отвечают параметрам  $\Xi^\dagger \approx 1.0$  и  $\Delta^\dagger \approx 30.0 \text{ см}^{-1}$ .

Немалый самостоятельный интерес представляет анализ резонансов Дарлинг-Деннисона (ДДР) в молекуле транс-БДЕ. В литературе мало данных о степени встречаемости и важности различных типов ДДР. При этом фактически не существует общепринятого достаточно обоснованного критерия для их регистрации. Анализ ДДР, которые были зарегистрированы методом CVPT2+WK с вышеуказанными установками, показывает, что можно рекомендовать следующие приближенные настройки для отбора ДДР при проведении расчета обычным методом VPT2+WK: (1) величина константы ДДР  $K \geq 5.0 \text{ см}^{-1}$ ; (2) величина резонансного знаменателя:  $\Delta_{DDR} \leq 200 \text{ см}^{-1}$ ; и (3) минимальный эффект  $\epsilon$  для изолированной  $2 \times 2$  модели «отталкивания» невозмущенных диагональных

уровней энергии  $E_1, E_2$  после диагонализации с недиагональным матричным элементом, зависящим от  $K$  и квантовых чисел:  $\varepsilon \geq 0.1 \text{ см}^{-1}$ :

$$\varepsilon_{1-2} = \frac{|E_2 - E_1|}{2} \left[ \sqrt{1 + \frac{4K^2}{(E_2 - E_1)^2}} - 1 \right]. \quad (7.5)$$

Касательно частоты встречаемости различных типов ДДР, было найдено, что наиболее часто встречаются резонансы типа 11-11. Перечислим наиболее сильные резонансы такого типа:  $K(2^{+1}17^{+1}1^{-1}19^{-1}) = -127 \text{ см}^{-1}$ ,  $K(3^{+1}17^{+1}1^{-1}19^{-1}) = 161 \text{ см}^{-1}$ ,  $K(3^{+1}18^{+1}2^{-1}19^{-1}) = 116 \text{ см}^{-1}$ ,  $K(3^{+1}19^{+1}1^{-1}17^{-1}) = 176 \text{ см}^{-1}$ ,  $K(3^{+1}19^{+1}2^{-1}18^{-1}) = 115 \text{ см}^{-1}$ ,  $K(17^{+1}19^{+1}1^{-1}2^{-1}) = -127 \text{ см}^{-1}$ ,  $K(17^{+1}19^{+1}1^{-1}3^{-1}) = 161 \text{ см}^{-1}$ ,  $K(18^{+1}19^{+1}2^{-1}3^{-1}) = 115 \text{ см}^{-1}$ . Величина эффекта «отталкивания»  $\varepsilon$  для этих резонансов превышает порог в  $> 10 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, для обработки ДДР типа 11-11 необходимо включение в потенциал силовых постоянных типа  $\phi_{rstu}$ . На практике, наиболее признанными и учитываемыми являются ДДР типа 2-2. В молекуле транс-БДЕ имеется по крайней мере четыре существенных резонансов такого типа:  $K(2^{+2}3^{-2}) = -44 \text{ см}^{-1}$ ,  $K(2^{+2}18^{-2}) = -66 \text{ см}^{-1}$ ,  $K(1^{+2}19^{-2}) = -54 \text{ см}^{-1}$ ,  $K(17^{+2}19^{-2}) = -54 \text{ см}^{-1}$ . По крайней мере в молекуле транс-БДЕ, двухквантовый ДДР типа 2-11 встречаются существенно реже, мы обнаружили только один ДДР:  $K(18^{+2}2^{-1}3^{-1}) = -95 \text{ см}^{-1}$ . Учет таких резонансов не представляет сложности.

Наименее важными оказались трехквантовые ДДР, в которых суммарное возбуждения/релаксации равны трем колебательным квантам (1-3, 1-21, 1-111). В данном случае, величины констант ДДР  $K$  не превысили  $< 10 \text{ см}^{-1}$ , а соответствующие эффекты «отталкивания» уровней  $\varepsilon < 0.1 \text{ см}^{-1}$ . Что касается резонансов 1-3, то ни в одной молекуле, которую мы изучали, не были обнаружены примеры значимых резонансов такого типа. Последний из остающихся типов ДДР типа 1-1 зачастую игнорируется в ангармонических исследованиях. В случае транс-БДЕ, наиболее значимым примером такого рода является резонанс между модами 2 и 3, при этом величина константы ДДР  $K(2^{+1}3^{-1})$  равна  $-5 \text{ см}^{-1}$ , а эффект «отталкивания» уровней  $\varepsilon = 2 \text{ см}^{-1}$ .

Молекула транс-БДЕ интересна сложностью картины колебательных резонансов. Выше мы описали накопленную статистику по различным типам ДДР. Последним теоретическим вопросом, подлежащим рассмотрению, является важный вопрос теории колебательных резонансов, рассмотренный в § 2.8. А именно, нами было теоретически

предсказано, что коммутатор  $[S_1^*, H_1^\dagger]$  в случае своего неравенства нулю может приводить к неверным результатам при расчетах констант  $K_{DD}$  по аналитическим формулам VPT2+WK. Прямой расчет коммутатора  $[S_1^*, H_1^\dagger]$  методом CVPT2+WK и его сравнение с операторным полиномом  $\sum \hat{R}_{DD}^{(k)}$ , суммирующим все операторы ДДР показывает, что у этих полиномов более 50 идентичных операторных слагаемых. Сопоставление констант  $K_{DD}^{(k)}$ , полученных методами VPT2+WK и CVPT2+WK в случае наличия «пересечения» операторов  $[S_1^*, H_1^\dagger]$  и  $\sum \hat{R}_{DD}^{(k)}$  показывает, что константы  $K_{DD}^{(k)}$  могут отличаться даже по порядку величины, и наоборот, в случае отсутствия «пересечения», методы VPT2+WK и CVPT2+WK дают совпадающие величины постоянных ДДР. Таким образом, мы можем сделать вывод о том что метод CVPT2+WK дает верные значения констант ДДР, а в случае VPT2+WK возникают ошибки, которые нельзя устранить на уровне аналитических формул без учета фактически значений параметров гамильтониана. Тем не менее, метод VPT2+WK сохраняет актуальность ввиду простоты реализации и расчета больших молекул, поэтому возможность независимой проверки корректности формул для констант ДДР с помощью метода CVPT2+WK может быть полезна для отладки компьютерного кода VPT2+WK.

Для гош-конформера БДЕ мы определили вид полиадного вектора путем постепенного увеличения резонансного индекса  $\Xi^\dagger$  от 0.05 и при фиксированном  $\Delta^\dagger = 300 \text{ см}^{-1}$ . Величина  $\Xi^\dagger = 0.35$  приводит к следующему виду полиадного вектора:

$$P = 26 \times (v_1 + v_2 + v_3 + v_{14} + v_{15} + v_{16}) + 14 \times (v_4 + v_{17}) + 12 \times (v_5 + v_{18}) + 11 \times (v_6 + v_{19}) + 9 \times (v_7 + v_{20}) + 8 \times (v_8 + v_9 + v_{21} + v_{22}) + 7 \times v_{10} + 6 \times v_{11} + 5 \times v_{23} + 4 \times v_{24} + 2 \times v_{12} + v_{13}.$$

Таким образом, для гош-конформера БДЕ с низкой симметрией также может быть определен вид полиадного вектора. Использование полиадной структуры очевидно позволяет уменьшить размеров изолированных блоков и включить дополнительный базисные функции с более высокими значениями колебательного возбуждения. Однако включение дополнительных состояний в матричном представлении гамильтониана помимо минимального набора двухквантовых волновых функций делает картину колебаний более «размазанной» и затрудняет ручное колебательное отнесение при просмотре колебательных состояний. Однако, при эмуляции спектров в автоматическом

режиме наличие дополнительных состояний не является проблемой, поскольку графический вид спектра учитывает суммарную огибающую линию. Поскольку в нашем исследовании учет полиадной структуры не приводит к существенному улучшению согласия между рассчитанными и экспериментальными частотами гош-БДЕ, а также мы проводили отнесение на основе просмотра рассчитанных колебательных состояний, итоговые расчеты были проведены без учета полиадной структуры. Был выбран тот же набор резонансных параметров ( $\Xi^\dagger = 0.05$ ,  $\Delta^\dagger = 300 \text{ см}^{-1}$ ,  $N_{\text{max}} = 2$ ).

**6. Интерпретация ИК и КР спектров конформеров БДЕ.** В последующем обсуждении колебательного анализа БДЕ рассмотрены ИК и КР спектры, изученные при различных условиях. Газофазные спектры БДЕ с разрешением  $0.1 \text{ см}^{-1}$ , ранее неопубликованные фрагменты КР спектра в газовой фазе при  $25^\circ\text{C}$  и  $250^\circ\text{C}$  и КР спектры жидкости с разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$  представлены в приложении (SI) к нашей публикации [214]. Для ИК спектра в газовой фазе и КР спектра в жидкости относительные интенсивности определены при комнатной температуре. Для газофазного КР спектра интенсивности представлены для температуры  $250^\circ\text{C}$ . Детальная интерпретация наблюдаемых полос, теоретические предсказания и колебательное отнесение представлены в приложении к нашей публикации [214].

Что касается интерпретации спектров БДЕ в матричной изоляции, в литературе шла дискуссия о форме (цис или гош) второго конформера БДЕ [438,439,440,441]. Недавние расчеты высокого уровня, цитированные выше, служат серьезной поддержкой в пользу гош-конформера, спектры которого наблюдались в матричной изоляции. Недавняя публикация на конференции 2016 года [446] с помощью микроволнового исследования подтверждает, что второй формой БДЕ является гош.

Для удобства интерпретации ИК и КР спектров БДЕ мы разделили исследуемый диапазон  $4000\text{-}100 \text{ см}^{-1}$  на восемь поддиапазонов (см. ниже). Новый высокотемпературный газофазный спектр КР является наиболее важным источником данных об отнесениях гош-конформера БДЕ. В обсуждении мы сравниваем найденные неэмпирически ангармонические частоты и интенсивности (ИК и КР) фундаментальных и нефундаментальных переходов с экспериментальными частотами, контурами и интенсивностями полос ИК и КР, с целью отнесения наблюдаемых колебательных

переходов к наборам квантовых чисел. Теоретические интенсивности в ИК спектрах ( $I$ ) выражены в единицах км/моль, а в КР спектрах ( $A$ ) – в единицах  $\text{\AA}^6/\text{ср}$  (RSU), отвечающих абсолютным нормализованным дифференциальным сечениям рассеяния (см. § 5.3). Эмпирические оценки экспериментальных интенсивностей обозначены общепринятыми аббревиатурами ( $vvs$  (оч.оч.сильн.),  $s$  (сильн.),  $vs$  (оч.сильн.),  $m$  (средн.),  $w$  (слаб.),  $wm$  (средн.слаб.),  $vw$  (оч.слаб.),  $vwv$  (оч.оч.слаб.),  $sh$  (плечо) – см. раздел Список Сокращений и Условных Обозначений ниже по тексту).

**6.1. Диапазон  $100 - 800 \text{ см}^{-1}$ .** Этот диапазон включает  $\nu_9$  ( $A_g$ , КР-активный переход),  $\nu_{12}$ ,  $\nu_{13}$  ( $A_u$ , ИК-активный),  $\nu_{16}$  ( $B_g$ , КР-активный) и  $\nu_{24}$  ( $B_u$ , ИК-активный) для транс-конформера и  $\nu_{11}$ ,  $\nu_{12}$ ,  $\nu_{13}$  ( $A$ ), и  $\nu_{23}$ ,  $\nu_{24}$  ( $B$ ) для гош-конформера, а также ряд наблюдаемых нефундаментальных переходов. Аннотированные газофазные КР спектры ( $25^\circ\text{C}$  и  $250^\circ\text{C}$ ) в диапазоне  $800-100 \text{ см}^{-1}$  представлены на Рисунке 7.5.

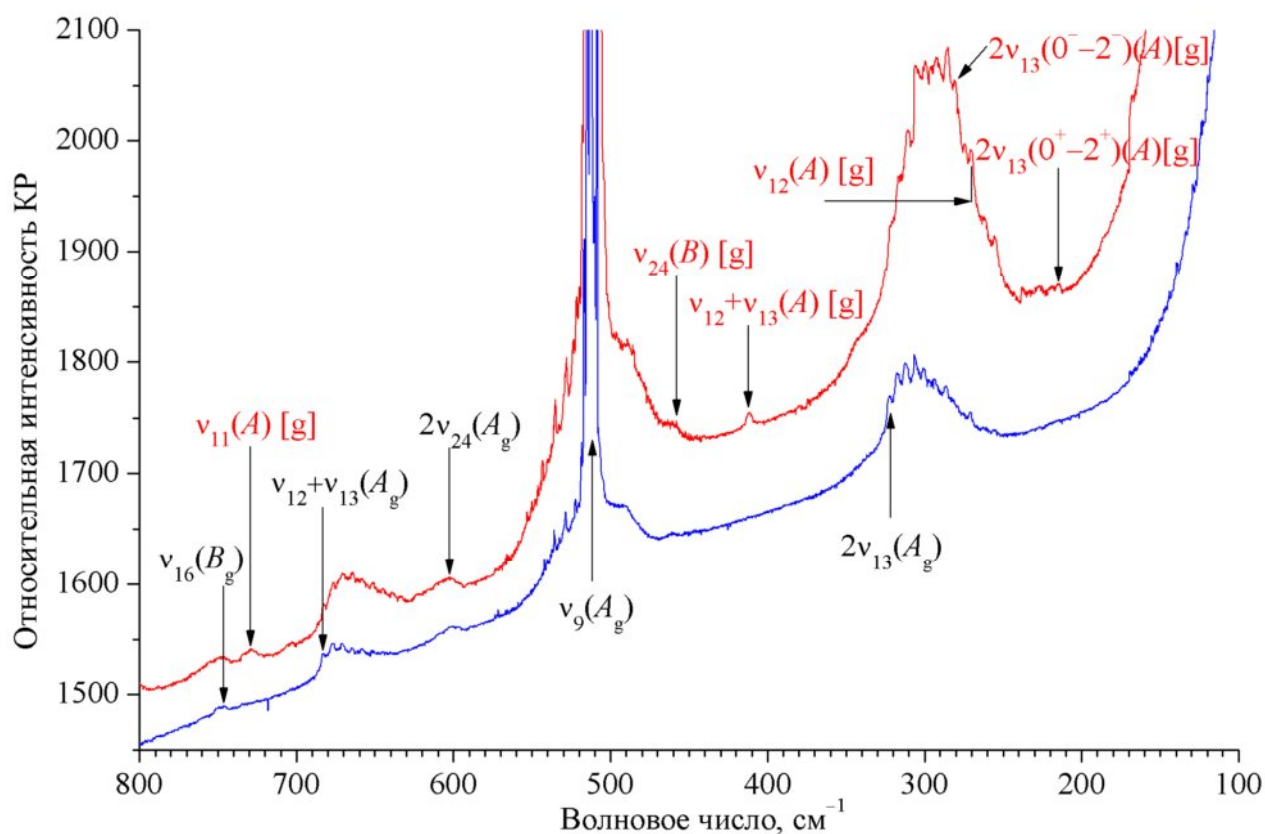


Рисунок 7.5. Спектр комбинационного рассеяния (КР) 1,3-бутадиена в газовой фазе при температуре  $25^\circ\text{C}$  (синий цвет) и  $250^\circ\text{C}$  (красный цвет) в диапазоне  $800-100 \text{ см}^{-1}$ .



Транс-конформер проявляет себя в спектре КР в диапазоне 100-800  $\text{см}^{-1}$  двумя резонансно невозмущенными фундаментальными частотами,  $\nu_9$  [512  $\text{см}^{-1}$  (vs)] и  $\nu_{16}$  [748  $\text{см}^{-1}$  (vww)]. Эти частоты достаточно хорошо согласуются с теоретическими значениями 506  $\text{см}^{-1}$  ( $A = 8.4 \text{ \AA}^6/\text{ср}$ ) и 749  $\text{см}^{-1}$  ( $A = 3.1 \text{ \AA}^6/\text{ср}$ ). В жидкой фазе полоса 513  $\text{см}^{-1}$  поляризована, что согласуется с типом симметрии  $A_g$  для этого перехода.

В дополнение к разрешенному переходу для  $\nu_{16}$  ( $B_g$ ) в КР спектре, наблюдаемому как полоса 748  $\text{см}^{-1}$  (vww), этот переход может проявляться как слабая полоса в ИК спектре. Действительно, слабый контур  $Q$ -типа 751  $\text{см}^{-1}$  наблюдается в газофазном ИК спектре при давлениях 32 и 151 торр с большей интенсивностью при давлении 151 торр. Эта полоса отсутствует в ИК спектре высокого разрешения, зарегистрированному при давлении 5 торр [434]. Пик 750.6  $\text{см}^{-1}$  в ИК спектре согласуется в пределах экспериментальной ошибки с наблюдаемой в КР спектре полосой 748  $\text{см}^{-1}$  (vww) в газовой фазе. В области до 800  $\text{см}^{-1}$  в спектре КР наблюдаются две полосы, интерпретируемые как нефундаментальные переходы транс-конформера. Соответствующие пики суть 322  $\text{см}^{-1}$  (w) ( $2\nu_{13}$ , теоретическое значение 314  $\text{см}^{-1}$ ,  $A = 1.6 \text{ \AA}^6/\text{ср}$ ) и 683  $\text{см}^{-1}$  (w) ( $\nu_{12}+\nu_{13}$ , теоретическое значение 676  $\text{см}^{-1}$ ,  $A = 0.32 \text{ \AA}^6/\text{ср}$ ).

В ИК спектре при температуре 25°C в диапазоне 100-800  $\text{см}^{-1}$  присутствует ряд пиков транс-конформера. Состояния  $\nu_{12}$  и  $\nu_{13}$  ( $A_u$ ) и  $\nu_{24}$  ( $B_u$ ) не возмущены резонансами; их предсказанные частоты равны 520  $\text{см}^{-1}$  ( $I = 11.7 \text{ км/моль}$ ), 158  $\text{см}^{-1}$  ( $I = 0.44 \text{ км/моль}$ ) и 292  $\text{см}^{-1}$  ( $I = 2.4 \text{ км/моль}$ ), соответственно. Соответствие предсказанных и наблюдаемых полос достаточно очевидно. Крэйг и Самс провели [434] исследование ИК спектра высокого разрешения для полосы  $\nu_{12}$  и определили ее центр как 524.5739  $\text{см}^{-1}$  (m, тип контура C). В той же работе проанализированы вращательные структуры полосы  $\nu_{13} = 162.42 \text{ см}^{-1}$  (vw, тип контура C), а Крэйг с сотр. [432] наблюдал полосу  $\nu_{24} = 299.1 \text{ см}^{-1}$  (w, тип B). Слабый наблюдаемый в ИК спектре пик 675  $\text{см}^{-1}$  (vw, тип контура C) мы относим к комбинационному переходу  $\nu_9+\nu_{13}$ , предсказанная частота и интенсивность равны 667  $\text{см}^{-1}$  и 0.19 км/моль для этого перехода с типом симметрии  $A_u$ .

В диапазоне 100-300  $\text{см}^{-1}$  для гош-конформера расчет предсказывает присутствие трех достаточно сильных полос в КР спектре: 134  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{13}$ ,  $A = 33 \text{ \AA}^6/\text{ср}$ ) и резонансный дублет  $\nu_{12}$  и  $2\nu_{13}$ : 284  $\text{см}^{-1}$  (77%  $\nu_{12}$ , 22%  $2\nu_{13}$ ,  $A = 16 \text{ \AA}^6/\text{ср}$ ); а также 228  $\text{см}^{-1}$  (23%  $\nu_{12}$ ,

76%  $2\nu_{13}$ ,  $A = 4.0 \text{ \AA}^6/\text{ср}$ ). Расчет предсказывает малые ИК интенсивности для этих полос. Бупалачандран с сотр. [443] не наблюдал пики ниже  $200 \text{ см}^{-1}$  в газофазном КР спектре. Однако, для торсионной моды в этой работе наблюдался первый обертоном  $215 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_w$ ) для перехода ( $0^+ - 2^+$ ) в гош-конформере, который хорошо коррелирует с нашим предсказанным значением  $134 \text{ см}^{-1}$  для  $\nu_{13}$  и частотой  $106 \text{ см}^{-1}$ , предсказанной из найденной экспериментально потенциальной функции [444]. Отсутствие полосы для  $\nu_{13}$  в спектре КР может в частности означать, что ее предсказанная интенсивность завышена. Однако, спектральные наблюдения вблизи возбуждающей линии затруднены. Следует отнестись с осторожностью к предсказанному дублету для ФР между  $\nu_{12}$  и  $2\nu_{13}$ , ввиду неточного предсказания для  $\nu_{13}$ . Полоса  $282 \text{ см}^{-1}$  ( $w$ ) относится к  $\nu_{12}$ .

В диапазоне до  $800 \text{ см}^{-1}$  присутствует две фундаментальные частоты ( $\nu_{24}$  и  $\nu_{11}$ ) гош-конформера с достаточно выраженными интенсивностями КР. Эти переходы, согласно расчету, также имеют достаточно высокие ИК интенсивности. Третья фундаментальная частота ( $\nu_{23}$ ) гош-конформера в этом спектральном диапазоне имеет весьма малую предсказанную интенсивность КР, но достаточно высокую ИК интенсивность. Предсказанные невозмущенные резонансами пики переходов в КР спектре имеют частоты  $457 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{24}$ ,  $I = 12 \text{ км/моль}$ ,  $A = 2.0 \text{ \AA}^6/\text{ср}$ ) и  $727 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{11}$ ,  $I = 3.7 \text{ км/моль}$ ,  $A = 3.6 \text{ \AA}^6/\text{ср}$ ). Бупалачандран с сотр. [443] наблюдал пик  $734 \text{ см}^{-1}$  в высокотемпературном ( $250^\circ\text{C}$ ) спектре, положение которого скорректировано нами до  $729 \text{ см}^{-1}$ , и приписал его переходу  $\nu_{11}$ , что согласуется с нашим предсказанием. В этой области также наблюдалась полоса в нескольких исследованиях ИК спектров в матричной изоляции. Слабый переход  $\nu_{11}$  в газофазном ИК спектре при комнатной температуре маскируется разностным переходом [ $\nu_{15}(\text{B}_g) - \nu_{13}(\text{A}_u)$ ] с частотой  $746 \text{ см}^{-1}$  для транс-конформера [434]. В работе Дэ Марэ с сотр. [447] эта полоса ошибочно отнесена к гош-конформеру.

На Рисунке 7.5 в спектре КР видна очень слабая полоса  $460 \text{ см}^{-1}$ , которая усиливает интенсивность при  $250^\circ\text{C}$ . Отвечающая ей полоса видна в ИК спектрах в при матричной изоляции. Кроме того, Крэйг и Самс [434] наблюдали слабые полосы в ИК спектре высокого разрешения:  $462$  и  $464 \text{ см}^{-1}$ . Мы относим их к  $\nu_{24}$  для гош-конформера.

В диапазоне до  $800 \text{ см}^{-1}$  остающимся фундаментальным переходом гош-конформера является  $\nu_{23}$  (B), для которого предсказана частота  $600 \text{ см}^{-1}$  ( $I = 8.5 \text{ км/моль}$ ,  $A = 0.02$

$\text{\AA}^6/\text{ср}$ ). Очень слабый пик  $601.7 \text{ см}^{-1}$  (контур  $Q$ ) наблюдается в ИК спектре газовой фазы, мы относим его к  $\nu_{23}$  (гош). Расположенный вблизи пик  $603 \text{ см}^{-1}$  в КР спектре относится к  $2\nu_{24}$  транс-конформера; его предсказанная интенсивность равна  $0.12 \text{\AA}^6/\text{ср}$ .

**6.2. Диапазон  $800 - 1250 \text{ см}^{-1}$ .** Следующий диапазон, от  $800$  до  $1250 \text{ см}^{-1}$ , содержит семь фундаментальных частот для каждого из конформеров. Транс конформер БДЕ представлен следующими фундаментальными переходами:  $\nu_7, \nu_8$  ( $A_g$ , активен в КР),  $\nu_{10}, \nu_{11}$  ( $A_u$ , активен в ИК),  $\nu_{14}, \nu_{15}$  ( $B_g$ , активен в КР), и  $\nu_{23}$  ( $B_u$ , активен в ИК). Гош-конформер представлен четырьмя фундаментальными переходами в ИК и КР типа симметрии А:  $\nu_7, \nu_8, \nu_9, \nu_{10}$  и три фундаментальных колебания типа симметрии В:  $\nu_{20}, \nu_{21}, \nu_{22}$ . На Рисунке 7.6 показаны газофазные спектры КР при температурах  $25^\circ\text{C}$  и  $250^\circ\text{C}$  для рассматриваемого диапазона  $800\text{-}1250 \text{ см}^{-1}$ .

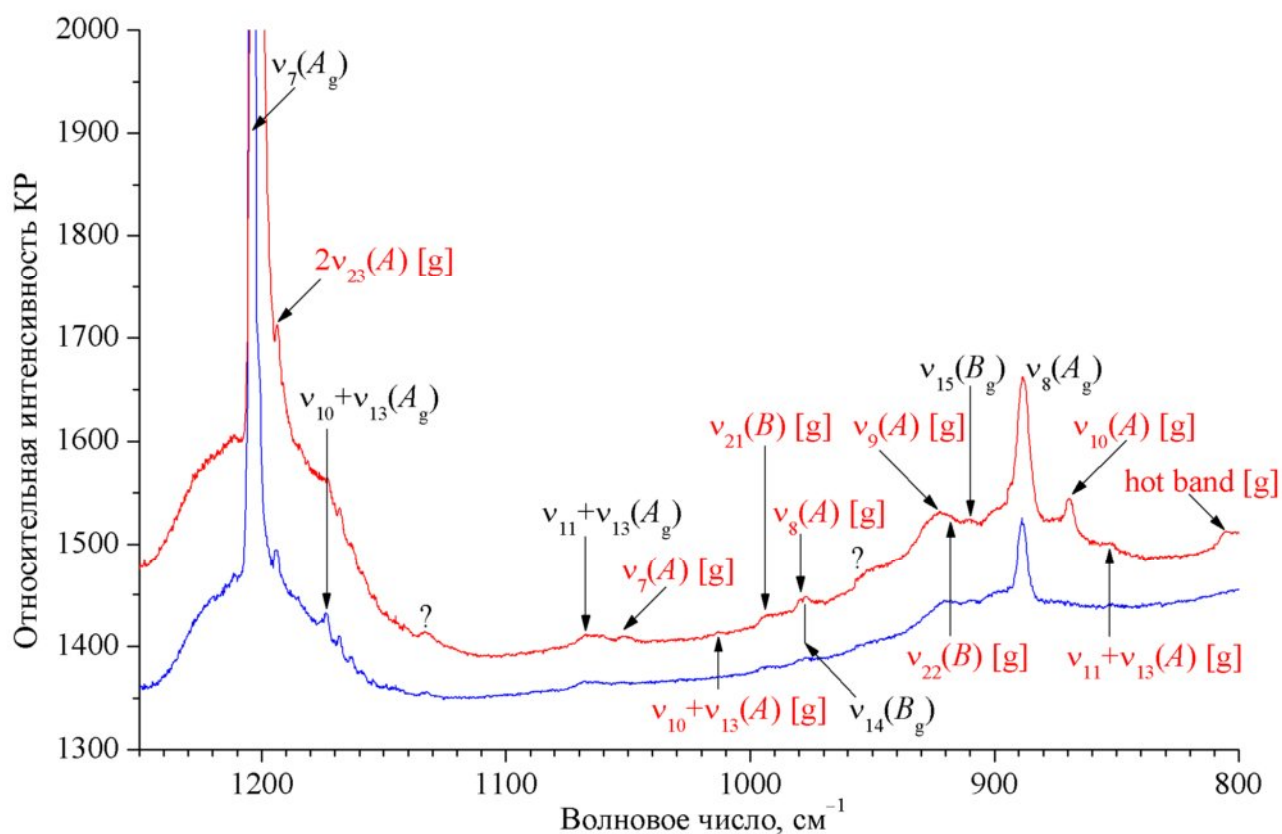


Рисунок 7.6. Спектр комбинационного рассеяния (КР) 1,3-бутадиена в газовой фазе при температуре  $25^\circ\text{C}$  (синий цвет) и  $250^\circ\text{C}$  (красный цвет) в диапазоне  $1250\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ .

Отнесение полос  $\nu_7$  и  $\nu_8$  для транс-конформера в спектре КР не вызывает сомнений. Эти полосы с достаточной интенсивностью (в особенности  $\nu_7$ ) не имеют конкурирующих переходов и для них отсутствуют ФР. Литературное отнесение согласуется с нашими теоретическими предсказаниями: Бупалачандран с сотр. [443] отнес полосу  $1204 \text{ см}^{-1}$  (s) к  $\nu_7$  (теоретические значения  $1198 \text{ см}^{-1}$  и  $A = 14 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ), а полосу  $889 \text{ см}^{-1}$  (w) к  $\nu_8$  (теоретические значения  $883 \text{ см}^{-1}$  и  $A = 0.47 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ), что подтверждается нашим анализом. Оба перехода поляризованы в спектре КР в жидкости, как и должно быть для состояний с типом симметрии  $A_g$ . Предсказанные интенсивности КР для  $\nu_9$  ( $A_g$ ) и  $\nu_{16}$  ( $B_g$ ) согласуются с наблюдаемыми. Теоретические значения частот и интенсивностей для  $\nu_{14}$  ( $B_g$ ) равны  $972 \text{ см}^{-1}$  ( $A = 0.79 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ) и для  $\nu_{15}$  ( $B_g$ ) равны  $903 \text{ см}^{-1}$  ( $A = 3.2 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ). Эти данные позволяют отнести  $\nu_{14}$  к очень слабой (vw) КР полосе с газовой фазе  $972 \text{ см}^{-1}$ , а  $\nu_{15}$  к полосе в КР  $910 \text{ см}^{-1}$  (vw) (Рисунок 7.6). В КР спектре жидкости наблюдаются соответствующие им полосы  $967$  и  $908 \text{ см}^{-1}$ . Наше новое отнесение полосы  $977 \text{ см}^{-1}$  в газовой фазе к  $\nu_{14}$  отличается от данных Бупалачандрана с сотр. [443].

Отнесение трех активных в ИК фундаментальных частот транс-конформера в диапазоне  $800\text{-}1250 \text{ см}^{-1}$  подтверждает литературные данные. Сильные полосы для двух фундаментальных частот типа симметрии  $A_u$ ,  $\nu_{10}$  и  $\nu_{11}$ , с типами контуров  $C$  имеют значения  $1014 \text{ см}^{-1}$  (s) и  $908 \text{ см}^{-1}$  (vs). Они согласуются с теоретическими предсказаниями:  $1011 \text{ см}^{-1}$  ( $I = 35 \text{ км/моль}$ ) и  $901 \text{ см}^{-1}$  ( $I = 74 \text{ км/моль}$ ). Третья фундаментальная частота, активная в ИК спектре, суть  $\nu_{10}$  с типом симметрии  $B_u$ . Предсказание дает значение  $982 \text{ см}^{-1}$  ( $I = 1.4 \text{ км/моль}$ ). Хотя для этой полосы предсказана низкая интенсивность, фактически наблюдается полоса  $990 \text{ см}^{-1}$  средней интенсивности (m) и контуром типа  $B$ .

Давайте теперь рассмотрим отнесения гош-конформера в диапазоне  $800\text{-}1250 \text{ см}^{-1}$ . Самая низкая по частоте колебательная полоса в этом диапазоне относится к  $\nu_{10}$  типа симметрии  $A$ . В соответствии с теоретическим предсказанием,  $\nu_{10} = 873 \text{ см}^{-1}$  несколько возмущено ФР с комбинационным тоном  $\nu_{11} + \nu_{13}$ . При этом резонансный сдвиг достаточно мал ( $2.7 \text{ см}^{-1}$ ), а колебательное состояние с наибольшим вкладом (84%) от  $\nu_{10}$  в четыре раза более интенсивно в КР ( $A = 1.1 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ) чем другие состояния полиады. Наблюдаемая в КР полоса  $869 \text{ см}^{-1}$  (vw) (см. Рисунок 7.6) хорошо согласуется с расчетом и таким

образом подтверждает наше отнесение. Рассмотрение спектров ИК в матричной изоляции не дает дополнительных доказательств, возможно ввиду малой интенсивности в ИК, которая составляет всего 0.39 км/моль.

Спектральный диапазон 890-920  $\text{см}^{-1}$  весьма труден для идентификации полос гош-конформера как в ИК, так и в КР спектрах. Спектр КР содержит слабую полосу  $\nu_{15}$  транс-конформера 910  $\text{см}^{-1}$  (см. Рисунок 7.6), при этом близлежащий переход  $\nu_9$  гош-формы сильно возмущен ФР с обертоном  $2\nu_{24}$ . Предсказанные положения пиков дублета суть 905  $\text{см}^{-1}$  ( $A = 1.0$ , 52%  $\nu_9$  и 47%  $2\nu_{24}$ ) и 910  $\text{см}^{-1}$  ( $A = 0.83$ , 47%  $\nu_9$  и 52%  $2\nu_{24}$ ). Этот слабоинтенсивный дублет для гош-конформера наблюдается экспериментально как слитный пик ФР, поскольку теоретические состояния нулевого приближения лежат близко друг к другу (907.4 и 907.5  $\text{см}^{-1}$ ), в то время как константа ФР ( $W$ ) равна 9.5  $\text{см}^{-1}$ . Мы относим  $\nu_9$  для гош-конформера к полосе 922  $\text{см}^{-1}$  (vw) в КР спектре, как показано на Рисунке 7.6. Этот фундаментальный переход гош-конформера  $\nu_9$  также должен наблюдаться к спектре ИК. В самом деле, Арнольд с сотр. [440] в этой части спектра в матричной изоляции наблюдал пик 920  $\text{см}^{-1}$ , который позднее наблюдался Чой с сотр. [441], и был интерпретирован как  $\nu_9$ . Фундаментальная частота гош-конформера  $\nu_{22}$  также лежит в этом районе; предсказанное значение равно 910  $\text{см}^{-1}$ , при высокой интенсивности в ИК,  $I = 65$  км/моль. Его предсказанная интенсивность КР весьма низка, ( $A = 0.12 \text{ \AA}^6/\text{ср}$ ). В этой части ИК спектра в газовой фазе интенсивная R-ветвь полосы  $\nu_{11}$  транс-конформера маскирует пик  $\nu_{22}$  (гош). Однако, полоса  $\nu_{22}$  для гош-конформера наблюдается в ИК в матричной изоляции, 914  $\text{см}^{-1}$  [440]. Возможным кандидатом на этот фундаментальный переход является небольшой пик вблизи 915  $\text{см}^{-1}$  в газофазном КР спектре (см. Рисунок 7.6), и в итоге, мы относим его к  $\nu_{22}$ .

Две фундаментальные частоты,  $\nu_8$  и  $\nu_{21}$ , для гош-конформера согласно расчету должны лежать в диапазоне 970-1030  $\text{см}^{-1}$ . Полоса  $\nu_{21}$  должна быть интенсивной в ИК спектре ( $I = 33$  км/моль) с частотой 993  $\text{см}^{-1}$ , но, к сожалению, она маскируется двумя полосами транс-конформера в этой части спектра. Хубер-Вальшли и Гюнтхард (1981) [438] наблюдали четкое доказательство для такого перехода в матрице (ИК), 996  $\text{см}^{-1}$  (s). Что касается  $\nu_8$  для гош-конформера, предсказанная частота равна 975  $\text{см}^{-1}$  ( $I = 3.3$  км/моль,  $A = 8.0 \text{ \AA}^6/\text{ср}$ ). Полоса 978  $\text{см}^{-1}$  (vww) в газофазном КР спектре является

хорошим кандидатом для этого фундаментального перехода, причем для нее есть аналог в матричном ИК спектре.

Две остающиеся фундаментальные частоты гош-конформера,  $\nu_7$  и  $\nu_{20}$ , лежат в регионе между 1000 и 1100  $\text{см}^{-1}$ . Предсказания для этих переходов равны 1046  $\text{см}^{-1}$  ( $I = 0.25$  км/моль,  $A = 0.42 \text{ \AA}^6/\text{ср}$ ) для  $\nu_7$ , и 1082  $\text{см}^{-1}$  ( $I = 3.0$  км/моль,  $A = 1.9 \text{ \AA}^6/\text{ср}$ ) для  $\nu_{20}$ . Очень слабая КР полоса 1051  $\text{см}^{-1}$  (см. Рисунок 7.6) относится к  $\nu_7$ , а ИК пик средней интенсивности в матрице 1087  $\text{см}^{-1}$  относится к  $\nu_{20}$  [438]. Полоса 1043  $\text{см}^{-1}$  ( $w$ ) в матричном ИК спектре относится к  $\nu_7$  [438]. Состояние  $\nu_7$  существенно возмущено ФР с комбинационным тоном  $\nu_9 + \nu_{13}$ . Его предсказанная частота равна 1141  $\text{см}^{-1}$  при низкой интенсивности, что делает этот переход ненаблюдаемым ни в ИК, ни в КР спектрах.

**6.3. Диапазон 1250 – 1350  $\text{см}^{-1}$ .** Газофазный спектр КР при 25°C и 250°C для этого диапазона представлен на Рисунке 7.7:

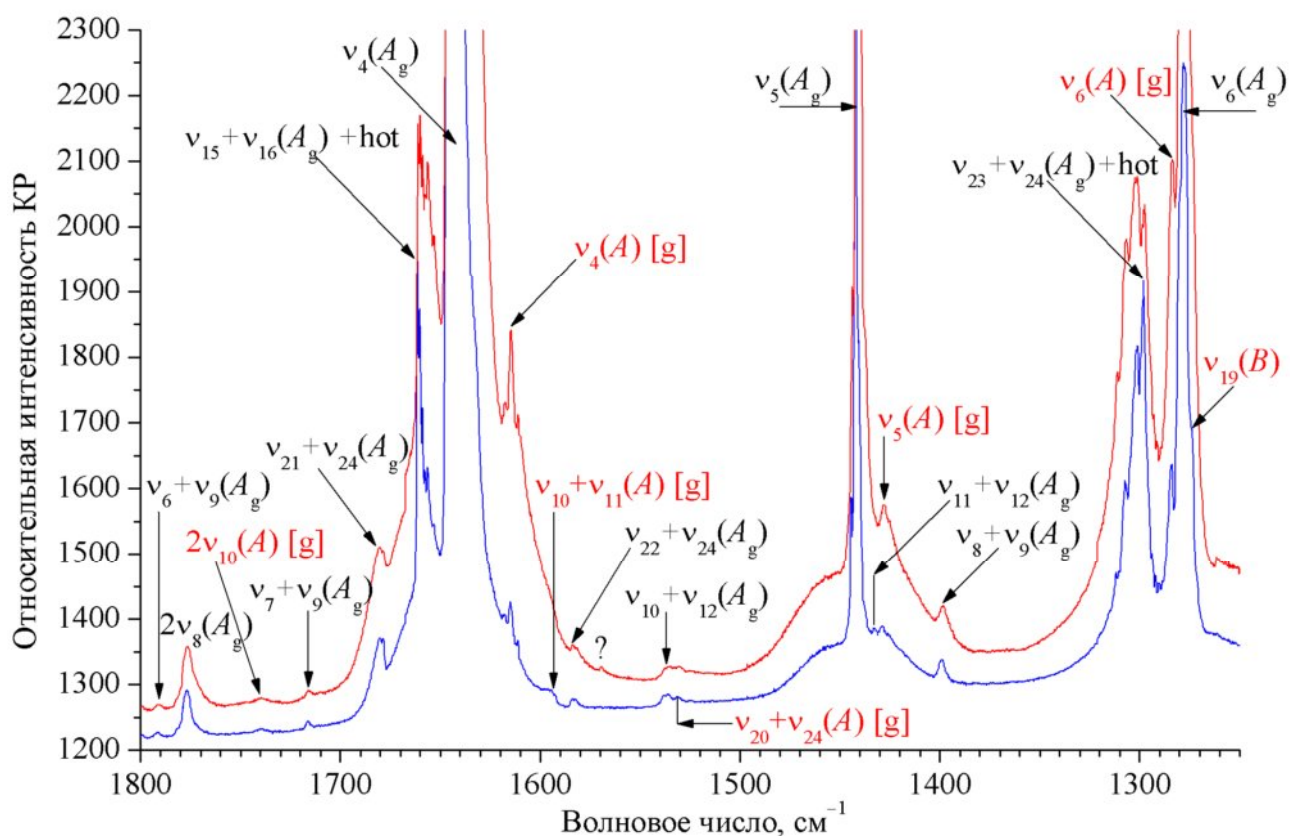


Рисунок 7.7. Спектр комбинационного рассеяния (КР) 1,3-бутадиена в газовой фазе при температуре 25°C (синий цвет) и 250°C (красный цвет) в диапазоне 1800–1250  $\text{см}^{-1}$ .

Для транс-конформера, этот диапазон содержит переход  $\nu_6$  ( $A_g$ ), активный в КР, и переход  $\nu_{22}$  ( $B_u$ ), активный в ИК. Этот спектральный диапазон также содержит  $\nu_6$  ( $A$ ) и  $\nu_{19}$  ( $B$ ) гош-конформера, активные в ИК и КР. Для обоих конформеров, переход  $\nu_6$  существенно возмущен ФР. В случае транс-конформера, расчет предсказывает ФР между  $\nu_6$  и тоном  $\nu_{23}+\nu_{24}$  ( $A_g$ ), приводящий к сдвигу частот  $\pm 8 \text{ см}^{-1}$ . В результате ФР «темное» состояние  $\nu_{23}+\nu_{24}$  заимствует  $\sim 30\%$  интенсивности КР от  $\nu_6$  ( $A = 15 \text{ \AA}^6/\text{ср}$ ). Предсказанные частоты равны  $1291 \text{ см}^{-1}$  ( $63\% \nu_6$ ,  $36\% \nu_{23}+\nu_{24}$ ) и  $1268 \text{ см}^{-1}$  ( $36\% \nu_6$ ,  $63\% \nu_{23}+\nu_{24}$ ). После уточнения гармонических частот (см. ниже) вклады взаимодействующих мод перераспределяются:  $51\% \nu_6$ ,  $48\% \nu_{23}+\nu_{24}$  для более низкого по частоте состояния, и  $51\% \nu_{23}+\nu_{24}$ ,  $48\% \nu_6$  для более высокого. В КР спектре в газовой фазе (Рисунок 7.7), наблюдаются пики  $1298$  и  $1278 \text{ см}^{-1}$ , неплохо соответствующие теоретическому прогнозу. Фактический интервал между пиками, равный  $20 \text{ см}^{-1}$ , равен  $23 \text{ см}^{-1}$  согласно расчету. Более высокочастотный пик ( $1298 \text{ см}^{-1}$ ) служит первым переходом в серии «горячих» полос, возникающих за счет состояний от  $\nu_{13}$ , при этом указанная серия содержит переходы вплоть до  $1311 \text{ см}^{-1}$  [448]. Интегральная интенсивность для этой полосы, являющаяся суммой интенсивностей для серии горячих полос, примерно равна интенсивности более низкой по частоте компоненты  $1278 \text{ см}^{-1}$ , высота пика которой фактически выше. В жидкофазном КР спектре, более низкая по частоте компонента ФР дублета более интенсивна. Поскольку оценка интенсивности для жидкого вещества более надежна, чем для газа, мы делаем вывод, что более интенсивный пик  $1278 \text{ см}^{-1}$  в жидкости отвечает состоянию с большим вкладом от  $\nu_6$ . Маловероятно, что эти уровни переставляются местами при переходе от газа к жидкости. Кроме того, частоты для двух компонент согласуются с точностью до  $2 \text{ см}^{-1}$  в газе и жидкости. На основе этих соображений мы выбираем более низкую и интенсивную полосу  $1278 \text{ см}^{-1}$  в качестве наблюдаемого перехода  $\nu_6$ . Метод CVPT2+WK предсказывает значения ФР диады  $\nu_6$  как сдвинутые на  $\pm 8 \text{ см}^{-1}$ , так что невозмущенное экспериментальное значение более низкой по энергии компоненты диады можно оценить как  $1278 + 8 = 1284 \text{ см}^{-1}$ , что согласуется с оценкой МакКина с сотр., равной «невозмущенное» значение  $\nu_6 = 1285 \text{ см}^{-1}$  [435]. Величина гармонической частоты  $1298 \text{ см}^{-1}$  для  $\nu_6$ , оцененная Феллером и Крэйгом, менее надежна, потому что эффект ФР не был должным образом учтен [442].

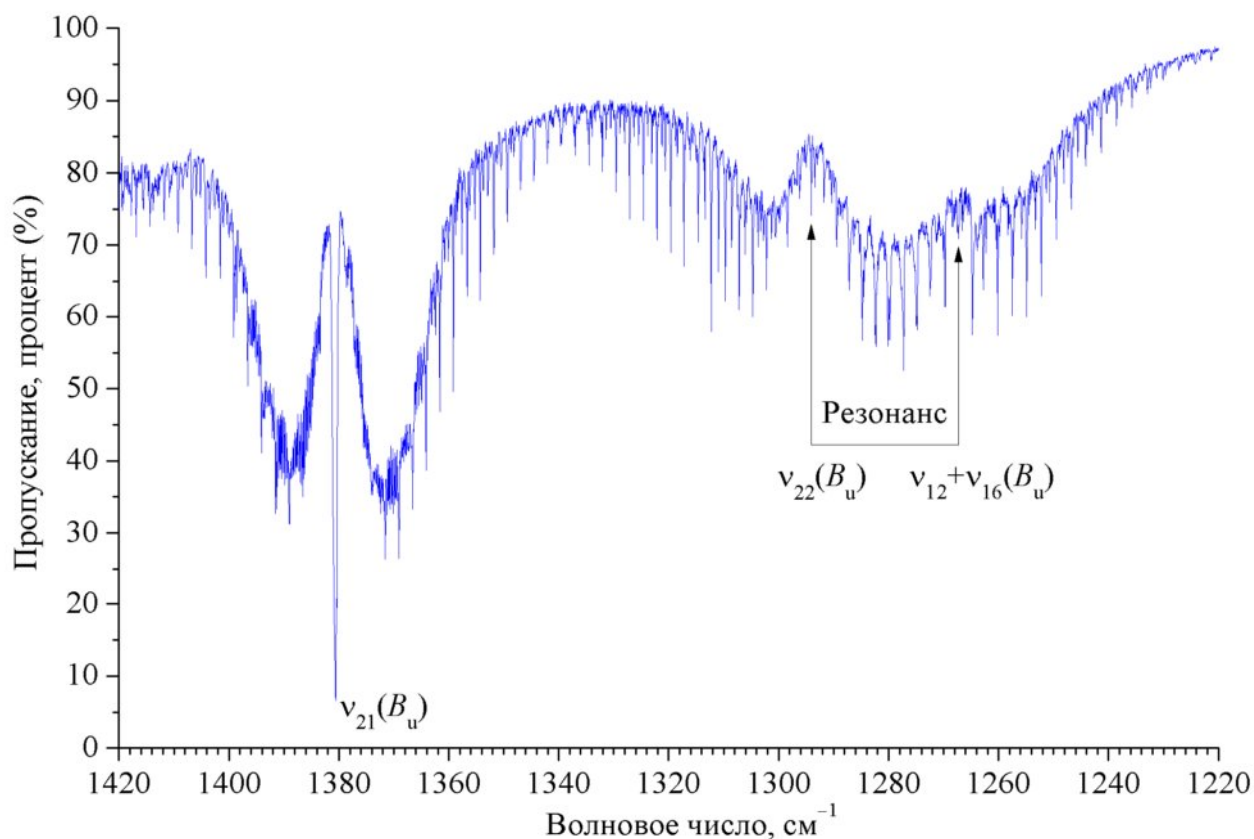


Рисунок 7.8. Ферми-резонансный дублет  $\nu_{22}$ ,  $\nu_{12}+\nu_{16}$  и фундаментальная полоса  $\nu_{21}$  *транс*-1,3-бутадиена в газофазном инфракрасном спектре (диапазон 1420-1220  $\text{см}^{-1}$ ). Разрешение 0.1  $\text{см}^{-1}$ , давление пара 151 торр.

Рассматриваемый диапазон частот включает фундаментальную частоту  $\nu_{22}$  ( $B_u$ ) для *транс*-конформера, активную только в ИК спектре. Она немного возмущена ФР ( $W = 17 \text{ см}^{-1}$ ) с комбинационным тоном  $\nu_{12}+\nu_{16}$ . Этот дублет хорошо виден на Рисунке 7.8. Предсказанные частоты, интенсивности (км/моль) и вклады состояний нулевого приближения таковы: 1287  $\text{см}^{-1}$  ( $I = 1.8$ ; 91%  $\nu_{22}$ , 8%  $\nu_{12}+\nu_{16}$ ) и 1265  $\text{см}^{-1}$  ( $I = 0.56$ ; 8%  $\nu_{22}$ , 91%  $\nu_{12}+\nu_{16}$ ). Соответствующие им слабые экспериментальные пики имеют частоты 1294 и 1268  $\text{см}^{-1}$  с контурами типа *A/B* (жирный шрифт указывает на доминирующий тип) [449]. Таким образом, мы относим эти пики к  $\nu_{22}$  и  $\nu_{12}+\nu_{16}$  для *транс*-конформера, соответственно. Согласно расчету, более высокая по энергии компонента диады достаточно слабо сдвинута ( $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ ) после ФР, поэтому «невозмущенная» экспериментальная частота  $\nu_{22} = 1281 \text{ см}^{-1}$ , оцененная МакКином с сотр. [435], слишком



сильно отличается от нашего расчета. Исходная интенсивность «темного» состояния ФР диады  $\nu_{12}+\nu_{16}$  отлична от нуля, что частично объясняет эту неудачу эмпирической модели. Рассмотренный пример демонстрирует, что использование изолированных эффективных гамильтонианов для оценки эффектов возмущений, вносимых резонансами в фундаментальные состояния, требует знания величин постоянных ФР и ДДР, а также исходных интенсивностей невозмущенных состояний.

Согласно расчету, фундаментальная частота гош-конформера  $\nu_6$  (А) возмущена взаимодействием с комбинационным тоном  $\nu_7+\nu_{12}$  с результирующим сдвигом  $\sim 11 \text{ см}^{-1}$  для  $\nu_6$ . Исходная интенсивность КР для  $\nu_6$  ( $A = 6.3 \text{ \AA}^6/\text{ср}$ ) равномерно перераспределяется между двумя состояниями, при этом теоретические значения частот после диагонализации равны  $1298 \text{ см}^{-1}$  (58%  $\nu_6$ , 41%  $\nu_7+\nu_{12}$ ) и  $1324 \text{ см}^{-1}$  (40%  $\nu_6$ , 59%  $\nu_7+\nu_{12}$ ). Более низкая по частоте компонента равна  $1284 \text{ см}^{-1}$  (см. Рисунок 7.7), а более высокая вероятно маскируется полосой транс-конформера  $1298 \text{ см}^{-1}$ .

Свободная от резонансов фундаментальная частота гош-конформера  $\nu_{19}$  (В) имеет значительную предсказанную интенсивность КР, равную  $3.8 \text{ \AA}^6/\text{ср}$ , и предсказанную частоту  $1276 \text{ см}^{-1}$ . Как видно из Рисунка 7.7, на полосе транс-конформера  $1277.8 \text{ см}^{-1}$  имеется плечо  $1274 \text{ см}^{-1}$ , которое усиливает свою интенсивность при  $250^\circ\text{C}$ . В связи с этим мы относим частоту  $1274 \text{ см}^{-1}$  к  $\nu_{19}$  (В). Поскольку ИК интенсивность  $\nu_{19}$  всего лишь  $0.39 \text{ км/моль}$ , экспериментальное наблюдение соответствующего пика в ИК спектре маловероятно с наличием в этой части спектра полосы  $\nu_6$  для транс-конформера.

**6.4. Диапазон  $1550 - 1350 \text{ см}^{-1}$ .** Этот диапазон (см. Рисунок 7.7) содержит активную в КР спектре фундаментальную частоту  $\nu_5$  ( $A_g$ ) и активную в ИК частоту  $\nu_{21}$  ( $B_u$ ) для транс-конформера, в то время как гош-конформер представлен  $\nu_5$  (А) и  $\nu_{18}$  (В), активную в обоих спектрах.

Фундаментальная частота  $\nu_5$  ( $A_g$ ) транс-конформера имеет предсказанную частоту  $1437 \text{ см}^{-1}$  и значительную КР интенсивность  $12 \text{ \AA}^6/\text{ср}$ . Она несколько возмущена ФР с комбинационным тоном  $\nu_8+\nu_9$  ( $A_g$ ), вклад которого имеет порядок  $\sim 5\%$ . Для  $\nu_5$  экспериментально наблюдается сильная полоса  $1442 \text{ см}^{-1}$  (см. Рисунок 7.7), которая хорошо согласуется с предсказанной частотой, а также с поляризованным пиком в КР спектре жидкости. Отнесение второй компоненты  $\nu_8+\nu_9$  для ФР диады будет обсуждено

ниже. Что касается фундаментальной частоты  $\nu_{21}$  ( $B_u$ ) транс-конформера, предсказанная частота равна  $1378 \text{ см}^{-1}$  (Рисунок 7.8) с интенсивностью  $4.9 \text{ км/моль}$ . Ей соответствует пик  $1381 \text{ см}^{-1}$  в ИК со средней интенсивностью и типом контура  $A/B$ .

Для гош-конформера предсказанные частоты и интенсивности для невозмущенных ФР фундаментальных частот  $\nu_5$  ( $A$ ) и  $\nu_{18}$  ( $B$ ) равны  $1424 \text{ см}^{-1}$  ( $8.6 \text{ км/моль}$  и  $4.6 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ) и  $1398 \text{ см}^{-1}$  ( $1.4 \text{ км/моль}$  и  $1.9 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ), соответственно. В КР спектре есть три полосы, близкие к предсказанным значениям:  $1432 \text{ см}^{-1}$  ( $w$ ),  $1428 \text{ см}^{-1}$  ( $w$ ) и  $1398 \text{ см}^{-1}$  ( $w$ ). Полоса  $1398 \text{ см}^{-1}$  в газофазном спектре КР не увеличивает свою интенсивность при  $250^\circ\text{C}$  и таким образом мы относим ее к  $\nu_8+\nu_9$  ( $A_g$ ) транс-конформера; расчет предсказывает, что этот комбинационный тон приобретает интенсивность посредством слабого ФР с  $\nu_5$  ( $A_g$ ). Спектр в матрице дает дополнительные доказательства того, что пики  $1424 \text{ см}^{-1}$  и  $1401 \text{ см}^{-1}$  обусловлены гош-конформером. Таким образом, мы относим матричную полосу  $1424 \text{ см}^{-1}$  к  $\nu_5$  ( $A$ ) и матричную полосу  $1401 \text{ см}^{-1}$  к  $\nu_{18}$  ( $B$ ). Фундаментальная частота  $\nu_5$  ( $A$ ) проявляет себя в газофазном спектре КР в виде пика  $1428 \text{ см}^{-1}$ , который увеличивает свою интенсивность при  $250^\circ\text{C}$ . Полоса в КР  $1432 \text{ см}^{-1}$  отвечает транс-конформеру; предположительно это комбинационный тон  $\nu_{11}+\nu_{12}$  ( $A_g$ ), предсказанное положение которого несколько занижено,  $1420.5 \text{ см}^{-1}$ .

**6.5. Диапазон  $1800 - 1550 \text{ см}^{-1}$ .** Указанный диапазон содержит активную в КР фундаментальную частоту  $\nu_4$  ( $A_g$ ) и активную в ИК частоту  $\nu_{20}$  ( $B_u$ ), принадлежащие транс-конформеру. Гош-конформер представлен  $\nu_4$  ( $A$ ) и  $\nu_{17}$  ( $B$ ), активными в обоих типах спектров. Фундаментальная частота  $\nu_4$  транс-конформера наблюдается экспериментально в виде ФР дублета со следующими предсказанными частотами и интенсивностями:  $1642 \text{ см}^{-1}$  ( $37 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ;  $80\% \nu_4$ ,  $15\% \nu_{15}+\nu_{16}$ ) и  $1653 \text{ см}^{-1}$  ( $6.0 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ;  $14\% \nu_4$ ,  $85\% \nu_{15}+\nu_{16}$ ). Им соответствуют экспериментальный очень сильный ( $vs$ ) пик  $1644 \text{ см}^{-1}$  для  $\nu_4$  (см. Рисунок 7.7) и средний ( $m$ ) пик  $1661 \text{ см}^{-1}$  для  $\nu_{15}+\nu_{16}$ . Последний пик сопровождается прогрессией «горячих» полос, обусловленных переходами от  $\nu_{13}$ , направленной в сторону более низких частот. Все пики в этой прогрессии горячих полос вносят вклад в общую интенсивность перехода  $\nu_{15}+\nu_{16}$ . В этой области ИК спектра присутствует сильный пик  $1596 \text{ см}^{-1}$  (тип контура  $A$ ), отвечающий фундаментальному переходу  $\nu_{20}$  ( $B_u$ ) транс-конформера. Теоретически предсказанная частота

невозмущенного ФР фундаментального перехода  $\nu_{20}$  равна  $1594 \text{ см}^{-1}$  ( $I = 12 \text{ км/моль}$ ), что хорошо согласуется с экспериментом.

Что касается нефундаментальных переходов транс-конформера в этом диапазоне (см. Рисунок 7.7), в КР спектре (газ) наблюдается слабый пик  $1583 \text{ см}^{-1}$ , который хорошо согласуется с предсказанным значением  $1580 \text{ см}^{-1}$  ( $A = 0.087 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ) для тона  $\nu_{22}+\nu_{24}$  с симметрией  $A_g$ . Другой пик средней интенсивности (m) в КР спектре наблюдается с частотой  $1680 \text{ см}^{-1}$ ; он относится к переходу  $\nu_{21}+\nu_{24}$ . Это отнесение хорошо согласуется с теоретическим значением  $1671 \text{ см}^{-1}$  ( $A = 1.7 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ). Аналогично, теоретическое значение частоты для  $\nu_7+\nu_9$  равно  $1705 \text{ см}^{-1}$  ( $A = 0.087 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ); оно соответствует наблюдаемому пику  $1716 \text{ см}^{-1}$  со слабой интенсивностью (w). В ИК спектре, наблюдаемый очень слабый (vw) пик  $1655 \text{ см}^{-1}$  (тип контура  $A/B$ ) может быть отнесен к комбинационному тону  $\nu_{11}+\nu_{16}$ , предсказанное значение которого равно  $1650 \text{ см}^{-1}$  ( $I = 0.28 \text{ км/моль}$ ).

Оба фундаментальных перехода гош-конформера в диапазоне  $1550\text{-}1800 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_4$  ( $A$ ) и  $\nu_{17}$  ( $B$ ), возмущены ФР. Как видно из Рисунка 7.7,  $\nu_4$  в газофазном КР спектре проявляет себя как слабый (w) пик  $1614 \text{ см}^{-1}$ . Этот переход был также отнесен гош-конформеру в спектрах с матричной изоляцией. Согласно нашему расчету,  $\nu_4$  подвержен слабому ФР с  $\nu_9+\nu_{11}$ ; частотный сдвиг составляет величину порядка  $5 \text{ см}^{-1}$ . Расчет предсказывает  $\nu_4$  в качестве сильной (s) полосы в КР с частотой  $1614 \text{ см}^{-1}$  ( $22 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ,  $86\% \nu_4$  и  $12\% \nu_9+\nu_{11}$ ). Второй компонент ФР дублета, предсказанный как  $1635 \text{ см}^{-1}$ , примерно в десять раз слабее ( $2.8 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ) и может присутствовать в спектре в качестве плеча  $1633 \text{ см}^{-1}$ . Аналогичный переход наблюдался в матричной изоляции.

Согласно теоретическому предсказанию, переход  $\nu_{17}$  (гош) должен наблюдаться в ИК в виде дублета  $1627 \text{ см}^{-1}$  ( $1.6 \text{ км/моль}$ ;  $61\% \nu_{17}$ ,  $38\% \nu_{11}+\nu_{22}$ ) и  $1640 \text{ см}^{-1}$  ( $1.4 \text{ км/моль}$ ;  $33\% \nu_{17}$ ,  $60\% \nu_{11}+\nu_{22}$ ). Интенсивности КР для этих переходов слишком малы для экспериментального наблюдения. При давлении 151 торр в газофазном ИК спектре наблюдаются слабые контуры типа  $Q$  в виде пиков  $1636.0$ ,  $1633.8$ , и  $1632.7 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно, в этой части ИК спектра должен присутствовать пик от  $\nu_{17}$  вблизи  $1634 \text{ см}^{-1}$ , что требует изучения с помощью спектроскопии высокого разрешения. Панченко и Дэ Марэ [430] собрали воедино существующие данные и предложили значения частот  $1632$  и  $1633 \text{ см}^{-1}$  для  $\nu_{17}$  из нескольких литературных источников, включая данные по

матричной изоляции Фурукавы [439]. Другие исследования в матричной изоляции указывают на присутствие полос от гош конформера в этом регионе. Однако, такие полосы могут на самом деле быть компонентами ФР дублета для  $\nu_4$  (см. выше). По нашему заключению, наблюдаемая частота  $\nu_{17}$  для гош-конформера равна  $\sim 1634 \text{ см}^{-1}$ .

На Рисунке 7.7 также присутствует пик  $1740 \text{ см}^{-1}$  (vvw), который соответствует обертону  $2\nu_{10}$  гош-конформера с предсказанной частотой  $1740 \text{ см}^{-1}$  ( $0.79 \text{ \AA}^6/\text{ср}$ ). Этот пик увеличивает свою интенсивность при росте температуры от  $25^\circ\text{C}$  до  $250^\circ\text{C}$ , что подтверждает принадлежность пика к гош-форме.

**6.6. Диапазон  $2800 - 1800 \text{ см}^{-1}$**  Ранее в литературе была предпринята лишь одна попытка интерпретации ИК спектра БДЕ в этой области [199]. Широкий диапазон  $1800-2800 \text{ см}^{-1}$  не содержит фундаментальных частот какого-либо из конформеров БДЕ. Соответствующие части КР спектров ( $25^\circ\text{C}$  и  $250^\circ\text{C}$ ) представлены на Рисунке 7.9:

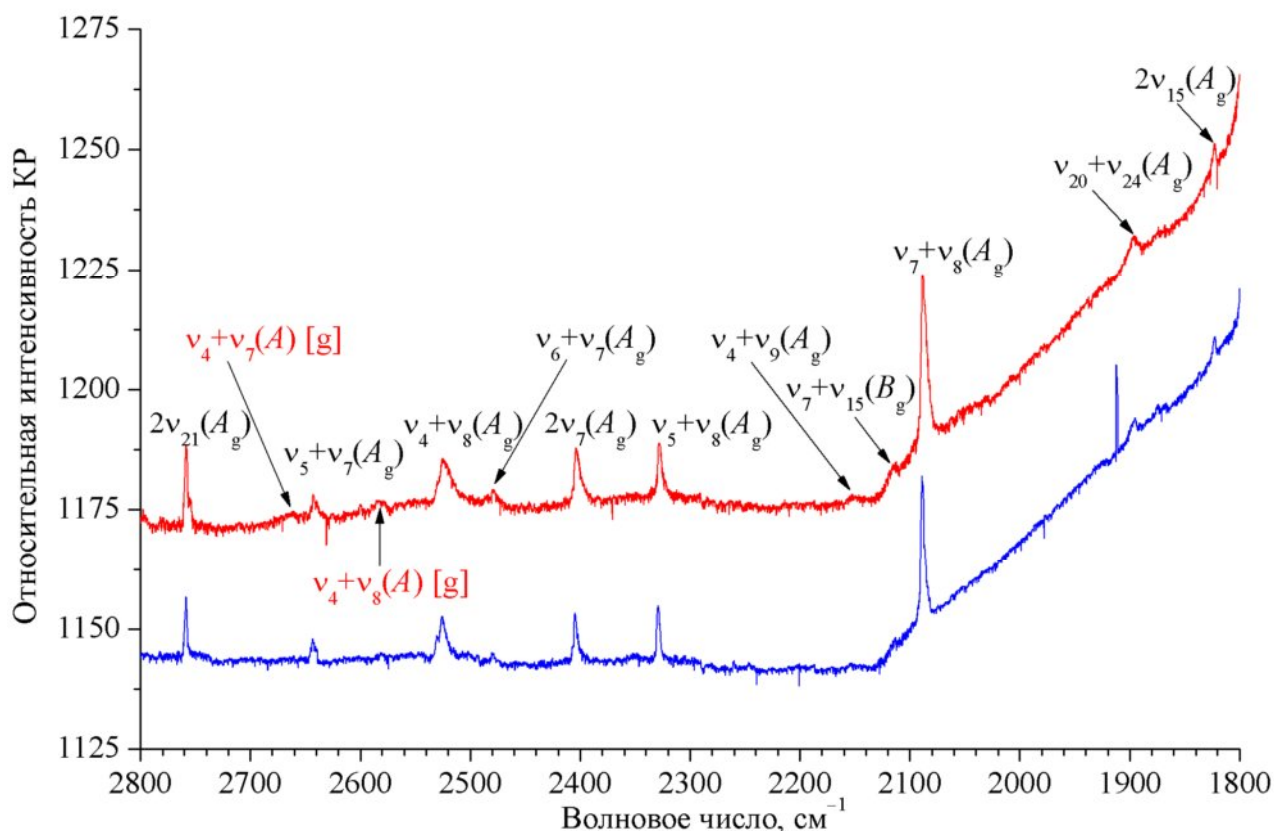


Рисунок 7.9. Спектр комбинационного рассеяния (КР) 1,3-бутадиена в газовой фазе при температуре  $25^\circ\text{C}$  (синий цвет) и  $250^\circ\text{C}$  (красный цвет) в диапазоне  $2800-1800 \text{ см}^{-1}$ .

В этой части спектра присутствует множество обертонов и комбинационных переходов. На основе предсказанного спектра, мы сделали следующие отнесения (тип симметрии  $A_g$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) для транс-конформера, в квадратных скобках указаны предсказанные частоты и КР интенсивности ( $\text{Å}^6/\text{ср}$ ): 1776 (w)  $2\nu_8$  [1764 (0.9)], 1791 (vw)  $\nu_6+\nu_9$  [1790 (0.044)], 1822 (vvw)  $2\nu_{15}$  [1810 (0.23)], 1896 (vvw)  $\nu_{20}+\nu_{24}$  [1886 (0.047)], 2088 (w)  $\nu_7+\nu_8$  [2076 (0.38)], 2114 (vvw)  $\nu_7+\nu_{15}$  [2113.9 (0.009)], 2152 (vvw)  $\nu_4+\nu_9$  [2153 (0.015)], 2328 (vw)  $\nu_5+\nu_8$  [2315 (0.34)], 2403 (vw)  $2\nu_7$  [2392 (0.18)], 2478 (vvw)  $\nu_6+\nu_7$  [2478 (0.052)], 2524 (vw)  $\nu_4+\nu_8$  [2526 (0.25)], 2642 (vvw)  $\nu_5+\nu_7$  [2632 (0.068)], а также 2752 (vvw)  $2\nu_{21}$  [2753 (0.14)]. Два пика могут относиться к гош-конформеру (симметрия A), поскольку их интенсивность растет при температуре 250°C: 2582 (vvw)  $\nu_4+\nu_8$  [2591 (0.11)] и 2663 (vvw)  $\nu_4+\nu_7$  [2654 (0.31)].

**6.7. Диапазон 2800 – 3200  $\text{см}^{-1}$ .** Эта область включает главным образом валентные колебания C–H, а также некоторые «темные» состояния, приобретающих значительную интенсивность от «ярких» фундаментальных состояний за счет резонансов. Для транс-конформера, этот диапазон содержит шесть фундаментальных [половину в КР ( $A_g$ ),  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ , и половину в ИК,  $\nu_{17}$ ,  $\nu_{18}$ ,  $\nu_{19}$  ( $B_u$ )]. Спектр КР в газе для этой части спектра при 25°C и 250°C представлен на Рисунке 7.10, а ИК спектр газа – на Рисунке 7.11.

В активном в КР блоке симметрии  $A_g$  для транс-конформера, наиболее высокое по энергии состояние  $\nu_1$  ( $A_g$ ) лишь слабо возмущено резонансами, что отражено отдельным полиадным квантовым числом  $P = 32$ ;  $\nu_1$  наблюдается экспериментально в виде сильного пика 3099  $\text{см}^{-1}$ . Состояния  $\nu_2$  и  $\nu_3$ , относящиеся к одной полиаде  $P = 30$ , подвержены резонансу Д-Д типа (1-1) с константой взаимодействия  $K = -4.6 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, они находятся в ФР с несколькими двухквантовыми состояниями, при этом самый сильными ФР являются  $\nu_3/\nu_4+\nu_5$  ( $W = -86.5 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\nu_3/\nu_{20}+\nu_{21}$  ( $W = -73.8 \text{ см}^{-1}$ ). Слабый в КР (vvs) пик 3012  $\text{см}^{-1}$  относится к состоянию с доминированием  $\nu_2$ . Предсказанный ФР между  $\nu_3$  и  $\nu_{20}+\nu_{21}$  вызывает значительное отталкивание порядка 10  $\text{см}^{-1}$  между «невозмущенными» состояниями, а также перераспределение интенсивностей. Следовательно, полоса 2961.5  $\text{см}^{-1}$ , помеченная звездочкой как «неотнесенная» на рис. 7 в работе Бупалачандрана с сотр. [443], может быть отнесена к  $\nu_{20}+\nu_{21}$ . Эта слабая полоса видна на Рисунке 7.10. Интенсивный в КР переход, наблюдающийся в виде плеча 3010  $\text{см}^{-1}$ , является главной компонентой состояния  $\nu_3$ .

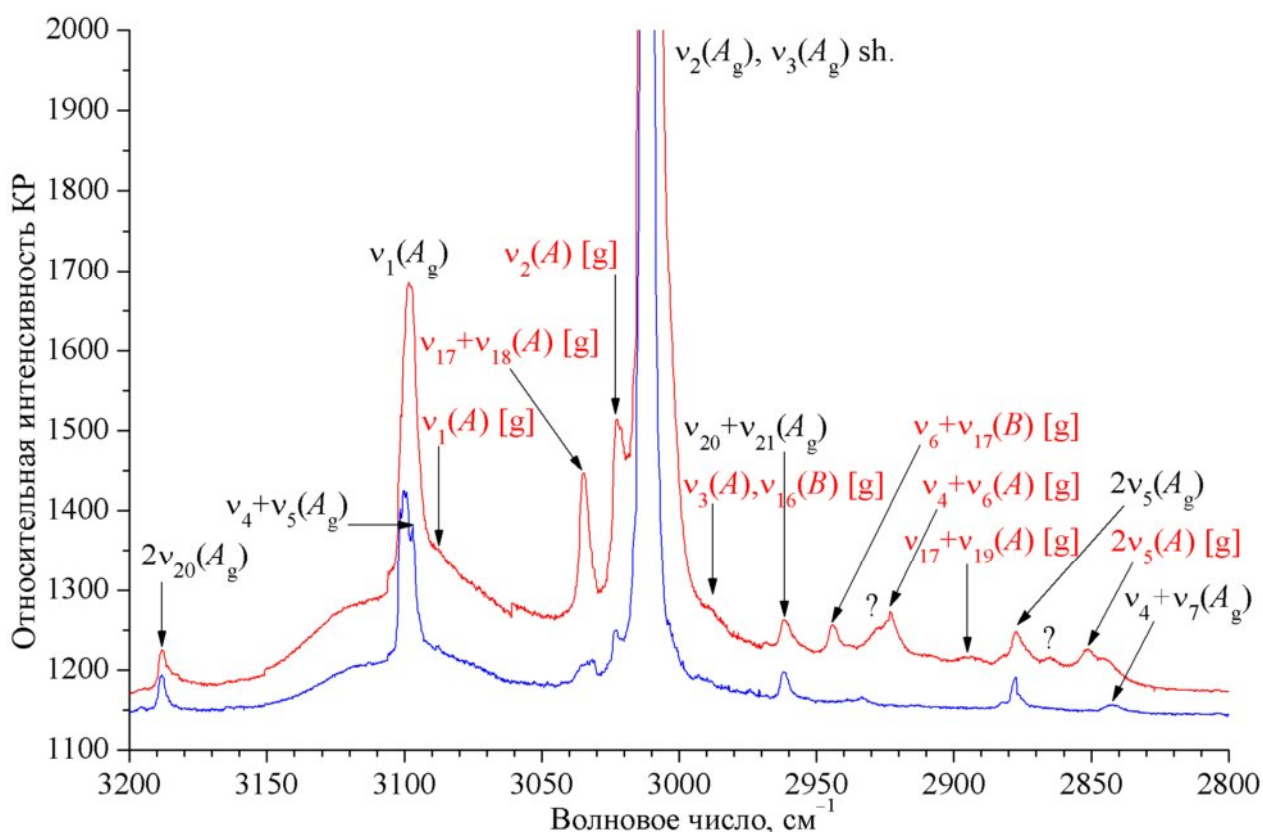


Рисунок 7.10. Спектр комбинационного рассеяния (КР) 1,3-бутадиена в газовой фазе при температуре 25°C (синий цвет) и 250°C (красный цвет) в диапазоне 3200–2800  $\text{см}^{-1}$ .

Расчет подтверждает некоторые дополнительные отнесения для транс-конформера, сделанные в предшествующих работах. МакКин с сотр. [435] отнес жидкофазный пик КР 3180  $\text{см}^{-1}$  [газофазное значение 3187.7  $\text{см}^{-1}$  (s)] к  $2\nu_{20}$ . Далее, полоса 2953  $\text{см}^{-1}$  (2961.5  $\text{см}^{-1}$  в газовой фазе) была отнесена к  $\nu_{20}+\nu_{21}$ , как указано выше. Наконец, отнесение газофазного пика 2877  $\text{см}^{-1}$  (2870  $\text{см}^{-1}$  в жидкости) к  $2\nu_5$ , сделанное в работе [435], также подтверждается нашим расчетом.

Нетрудно смоделировать ангармонические состояния в ИК спектре в области C–H валентных колебаний с помощью CVPT2+WK, поскольку он автоматически учитывает множественные резонансы. В качестве иллюстрации, мы приводим (см. Рисунок 7.12) полученный вид спектра транс-конформера БДЕ с использованием функции Лоренца.

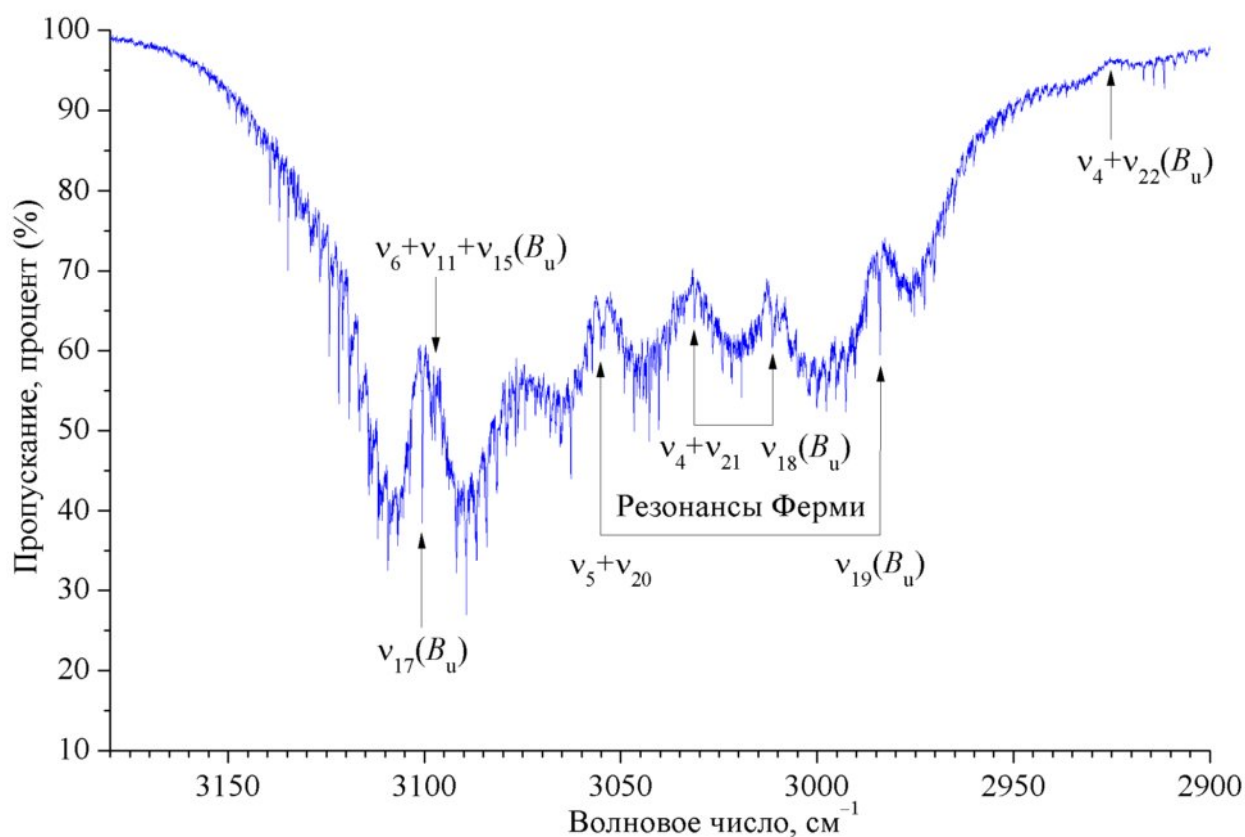


Рисунок 7.11. Инфракрасный (ИК) спектр 1,3-бутадиена в области C–H-валентных колебаний и его частичная интерпретация. Разрешение 0.1 см<sup>-1</sup>; давление 32 торр.

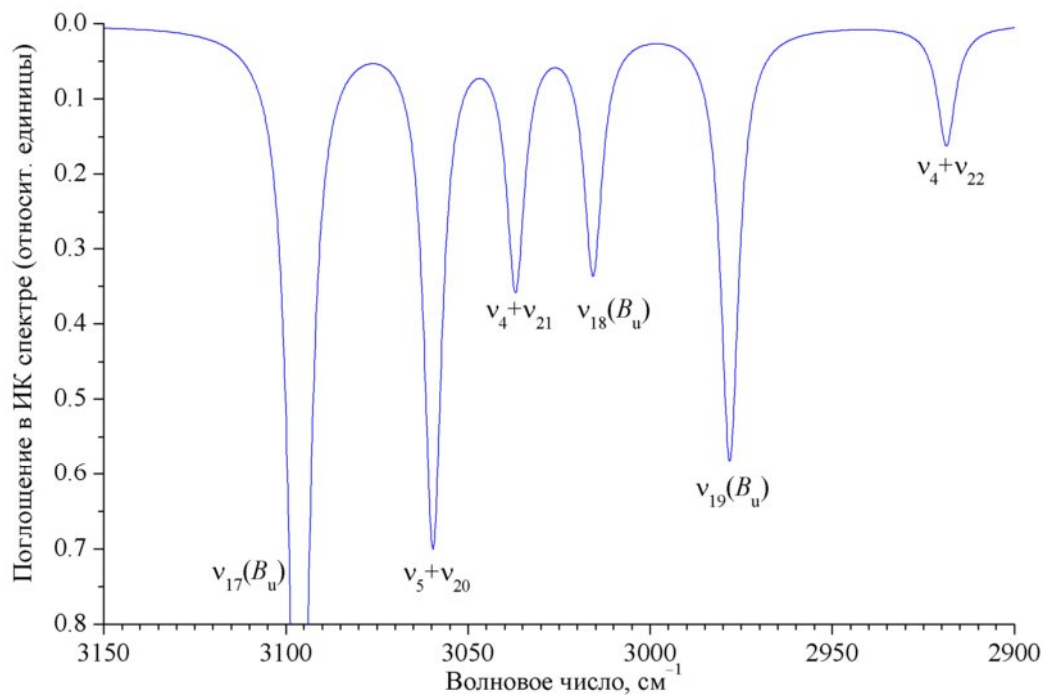


Рисунок 7.12. Симулированный инфракрасный (ИК) спектр транс-1,3-бутадиена.

По крайней мере пять отчетливых точек начала интенсивных колебательно-вращательных полос транс-конформера могут наблюдаться в газофазном ИК спектре БДЕ в области C–H валентных колебаний (см. Рисунки 7.12 и 7.11). Спектральное исследование высокого разрешения Крэйга и Самса [434] обнаружило следующие значения начал колебательно-вращательных прогрессий (тип контуров  $A/B$ ): 2984.0, 3011.4, 3031.4 и 3055.2  $\text{см}^{-1}$ . Аналогичная работа Халонена с сотр. [433] приводит значение начала еще одной полосы, 3100.63  $\text{см}^{-1}$ . На Рисунке 7.11 приведен ИК спектр в разрешении 0.1  $\text{см}^{-1}$ , на котором отчетливо видны по крайней мере пять начал полос. В нашей работе [214] приводится вид спектра в более высоком разрешении 0.003  $\text{см}^{-1}$ . Как было найдено Халоненом с сотр., [433] наиболее высокая по частоте полоса  $\nu_{17}$  возмущена резонансом с близлежащим уровнем энергии  $\nu_x$ , природа которого не была выяснена. Согласно расчету, состояние  $\nu_{18}$  почти в равных долях перемешано из-за ФР с тоном  $\nu_4 + \nu_{21}$ ; величина резонансного сдвига уровней равна  $\sim 12 \text{ см}^{-1}$ . Результирующие уровни наблюдаются экспериментально как пики 3011.4  $\text{см}^{-1}$  (m) и 3031.4  $\text{см}^{-1}$  (m), соответственно, что хорошо согласуется с предсказанием. Этот ФР не был описан в предшествующих исследованиях. Следующее состояние,  $\nu_{19}$ , еще более значительно возмущено (сдвиг =  $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ ) за счет ФР с комбинационным тоном  $\nu_5 + \nu_{20}$ . В результате наблюдается два пика, 2984.0  $\text{см}^{-1}$  (m) и 3055.2  $\text{см}^{-1}$  (m), более низкий из них по частоте может быть интерпретирован как  $\nu_{19}$ .

МакКин с сотр. [435] предпринял попытку оценить невозмущенную величину начала полосы  $\nu_{18}$  на основе данных о перераспределении интенсивностей. При этом было неверно предположено, что невозмущенный уровень  $\nu_{18}$  продуцирует ФР диаду 2984 и 3055  $\text{см}^{-1}$ , и получено «невозмущенное» значение частоты для  $\nu_{18} = 3026 \text{ см}^{-1}$ , которое далее трактовалось как «экспериментальное» в работе Панченко и Дэ Марэ [430]. Этот пример показывает, что скорректированные на ФР значения частот следует использовать с осторожностью, если моделирование участвующих в резонансной полиаде состояний не может быть проведено ввиду недостатка данных.

В исследовании спектра транс-конформера БДЕ высокого разрешения, Халонен с сотр. [433] определил прецизионное значение  $\nu_{17}$  ( $\nu_u$ ), равное 3100.6328  $\text{см}^{-1}$ , при этом вблизи было обнаружено «темное» состояние  $\nu_x = 3096.14 \text{ см}^{-1}$ , принадлежность которого к транс-конформеру была подтверждена вращательным анализом. Однако, природа этого состояния осталась неясной. Измеренное соотношение интенсивностей (1:4) и разность между центрами полос (4.5  $\text{см}^{-1}$ ) дали возможность определить величину



константы ФР:  $W = 1.8 \text{ см}^{-1}$  и разность энергий между невозмущенными состояниями [433]. Расчет CVPT2+WK с увеличенным базисным набором ( $N_{\max} \leq 4$ ) предсказывает картину, сходную с наблюдаемой экспериментально, за исключением порядка следования уровней по энергии ( $v_{17} < v_x$ ). Согласно расчету, фундаментальное состояние  $v_{17}$  слабо возмущено ДДР (тип 1-111) с тройным комбинационным тоном  $v_6+v_{11}+v_{15}$  при величине константы  $K = 7.1 \text{ см}^{-1}$  (матричный элемент:  $K/4 = 1.78 \text{ см}^{-1}$ ) и разностью между уровнями энергии  $3.4 \text{ см}^{-1}$ , что приводит к перераспределению интенсивностей с их окончательными значениями 9.6 и 2.1 км/моль, отношение которых равно 4.6. Поразительной сходство между наблюдаемыми и предсказанными параметрами резонанса может служить доказательством того, что неизвестное «темное» состояние может действительно относиться к  $v_6+v_{11}+v_{15}$ , но этот вывод необходимо подтвердить расчетами более высокого уровня. Дополнительный расчет с уточненными гармоническими частотами показывает, что альтернативным кандидатом найденному «темному» состоянию может служить  $v_5+v_{11}+v_{16}$ . Действительно, его предсказанное значение  $3095.0 \text{ см}^{-1}$  лежит близко к наблюдаемому.

Что касается гош-конформера, все шесть C–H валентных колебательных мод могут быть активны в ИК и КР спектрах. Для отнесений гош-конформера мы фокусируем наше внимание в этом сложном регионе на КР спектр газа при двух температурах,  $25^\circ\text{C}$  и  $250^\circ\text{C}$ , поскольку рост температуры вызывает увеличение интенсивности пиков второго поворотного изомера. Аналоги наблюдаемых в газе переходов ранее изучались в КИ и КР при матричной изоляции [436,437,438]. В блоке симметрии типа *A* гош-конформер представлен тремя фундаментальными состояниями для C–H валентных колебаний,  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ . Первый из них ( $v_1$ ) свободен от ФР, его предсказанная частота и интенсивность КР равны  $3096.8 \text{ см}^{-1}$  и  $23 \text{ Å}^6/\text{ср}$ . В эксперименте  $v_1$  проявляется как широкое плечо с приближенным значением частоты  $\sim 3088 \text{ см}^{-1}$  (см. Рисунок 7.10).

Фундаментальные состояния  $v_2$  и  $v_3$  возмущены напрямую посредством ДДР (тип 1-1), а также за счет ФР (тип 1-2), в полиаде задействованы состояния  $v_4+v_5$ ,  $v_4+v_6$ ,  $v_{17}+v_{18}$  и  $v_{17}+v_{19}$ . Невозмущенные активности КР для состояний  $v_2$  и  $v_3$  равны 236 и  $82 \text{ Å}^4 \times \text{a.e.m.}^{-1}$ ; моделирование перераспределения этих интенсивностей среди «темных» состояний полиады оказывается чувствительным к набору базисных функций, используемых при

диагонализации квазидиагонального гамильтониана. Невозмущенные частоты  $\nu_2$  и  $\nu_3$  (до диагонализации) равны  $3019.5 \text{ см}^{-1}$  и  $3007.2 \text{ см}^{-1}$ . После диагонализации, величина частоты для  $\nu_2$  становится равной  $3028.6 \text{ см}^{-1}$ , в то время как  $\nu_3$  сдвигается вниз до  $2981.4 \text{ см}^{-1}$  ввиду сложного взаимодействия с «темными» состояниями. Итоговые положения уровней энергии оказываются весьма чувствительными к величинам гармонических частот (в рамках используемой пертурбативной модели). Как показывает расчет, полоса  $3023 \text{ см}^{-1}$  (w) обусловлена состоянием с доминированием  $\nu_2$ , а полоса  $2988 \text{ см}^{-1}$  – состоянием  $\nu_3$  (vw). Слабая полоса гош-конформера  $2988 \text{ см}^{-1}$  примерно на четверть (24%) состоит из тона  $\nu_{17}+\nu_{18}$ . Другая полоса,  $2924 \text{ см}^{-1}$  (w), которая не наблюдается при  $25^\circ\text{C}$ , но появляется при нагревании до  $250^\circ\text{C}$ , может быть отнесена к  $\nu_4+\nu_6$ . Газофазный пик гош-формы  $2851 \text{ см}^{-1}$  наиболее вероятно относится к  $2\nu_5$ ; поскольку расчет предсказывает значение частоты  $2849.5 \text{ см}^{-1}$ . Эта картина смешанных ангармонических состояний для валентных колебаний C–H гош-конформера демонстрирует важность достаточно точного теоретического предсказания величин гармонических частот, отвечающих колебательным модам.

В блоке симметрии типа *B* для гош-формы имеется три фундаментальные частоты для колебаний  $\nu(\text{C–H})_{\text{вал}}$ . Состояния  $\nu_{14}$ ,  $\nu_{15}$ ,  $\nu_{16}$  образуют картину смешанных состояний, аналогичную блоку симметрии *A*:  $\nu_{14}$  практически невозмущен ФР, в то время как  $\nu_{15}$  и  $\nu_{16}$  задействованы в полиаде, включающей шесть двухквантовых состояний, наиболее важные из них –  $\nu_4+\nu_{18}$  и  $\nu_5+\nu_{17}$ . Фундаментальные частоты  $\nu_{14}$  и  $\nu_{16}$  типа симметрии *B* имеют низкие интенсивности КР, по этой причине их наблюдение в ИК спектре газа затруднено ввиду перекрывания с сильными полосами типа симметрии *A*. Как предсказывает расчет, частота  $\nu_{14} = 3097 \text{ см}^{-1}$  практически совпадает с частотой  $\nu_1$  (см. Рисунок 7.12), в то время как интенсивность КР для  $\nu_{14}$  примерно в 20 раз слабее. При этом в ИК спектре ее предсказанная интенсивность равна  $9.6 \text{ км/моль}$ . Соответственно, ИК спектр в матричной изоляции имеет пик  $3103 \text{ см}^{-1}$ .

Для фундаментального перехода  $\nu_{15}$  расчет предсказывает частоту  $3018 \text{ см}^{-1}$  и ИК интенсивность  $7.1 \text{ км/моль}$ . В матричной изоляции ИК спектр имеет близкие по величине пики  $3014$  и  $3010 \text{ см}^{-1}$ . В КР спектре, несмотря на достаточно высокую предсказанную интенсивность  $9.6 \text{ Å}^6/\text{ср}$ , соответствующая полоса перекрывается

интенсивной полосой транс-конформера. Ввиду этого обстоятельства спектральные ИК наблюдения в матрице становятся основным источником для отнесения  $\nu_{15}$ . Что касается  $\nu_{16}$ , ее предсказанные интенсивности слишком малы для того, чтобы она была наблюдаема в ИК или КР спектре. Предсказанная частота для  $\nu_{16}$ , равная  $2978 \text{ см}^{-1}$ , скорее всего перекрывается более интенсивной полосой  $\nu_3$ , равной  $2988 \text{ см}^{-1}$ . При этом уровень энергии  $2978 \text{ см}^{-1}$  состоит из 56%  $\nu_{16}$  и 33%  $\nu_4 + \nu_{18}$ . В итоге, мы полагаем, что  $\nu_{16}$  к газофазом спектре КР перекрывается более сильной полосой  $\nu_3$  и поэтому не наблюдается в виде отдельного пика.

**6.8. Диапазон  $3200\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ .** В этой области КР спектра газа при обеих температурах,  $25^\circ\text{C}$  и  $250^\circ\text{C}$ , наблюдаются два отчетливых пика:  $3277 \text{ (vw)}$  и  $3282 \text{ (vw)}$   $\text{см}^{-1}$  для транс-конформера. Мы интерпретируем их как резонансную диаду обертона  $2\nu_4$  и комбинационного тона  $\nu_{19} + \nu_{24}$ .

Целый ряд полос наблюдается в этой части ИК спектра ( $P = 151 \text{ торр}$ ), они интерпретируются следующим образом как комбинационные тона:  $\nu_4 + \nu_{20} (B_u) = 3235.7 \text{ см}^{-1} \text{ (vw, A)}$ ,  $\nu_1 + \nu_{24} (B_u) = 3398.9 \text{ см}^{-1} \text{ (vw, B)}$ ,  $\nu_1 + \nu_{12} (A_u) = 3623.0 \text{ см}^{-1} \text{ (vw, C?)}$ ,  $\nu_3 + \nu_{11} (A_u) = 3917.7 \text{ см}^{-1} \text{ (vww, B)}$ .

Таблицы 7.18 и 7.19 суммируют предсказания и отнесение фундаментальных полос для транс- и гош-конформера, соответственно. Предсказания, сделанные с использованием двухквантового и трехквантового базисных наборов, показаны в колонках 4 и 5. По большей части, различия для двух базисных наборов достаточно малы; единственным исключением является разница в  $5 \text{ см}^{-1}$ . В последней колонке для сравнения приведены результаты наилучшего ангармонического расчета частот БДЕ, сделанных до нашего исследования Феллером и Крэйгом [442]. В этой работе для транс-конформера гармонические частоты рассчитывались методом CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, а для ангармонической части потенциала – MP2/aug-cc-pVDZ. Ввиду более низкой симметрии гош-конформера, качество модели были несколько худшим, CCSD(T)/aug-cc-pVDZ для гармонических частот и MP2/aug-cc-pVDZ для расчета ангармоничности. При этом не учитывались поправки на резонансы.

Таблица 7.18. Гармонические (MP2/сс-pVTZ, CCSD(T)/сс-pVTZ и оптимизированные величины), фундаментальные частоты (CVPT2, гибридная ППЭ (MP2 + CCSD(T)),  $N_{\max} = 2, 3$ ) и экспериментальные частоты молекулы транс-1,3-бутадиена. Интенсивности для ИК даны в единицах км/моль и для КР в единицах  $\text{\AA}^6/\text{ср}$  (расчет с параметром  $N_{\max} = 2$ ).

Мода	Гарм., MP2	Гарм., CCSD(T)	Гарм., Подгон.	Ангарм., $N_{\max} = 2$	Ангарм., $N_{\max} = 3$	Интенс., ИК / КР	Эксперим. <sup>1</sup>	Расчет <sup>2</sup>
	2	3	4	5	6	7	8	9
$A_g$								
1	3282.6	3237.9	3239.5	3096.4	3097.3	25	3099. s	3082.2
2	3189.5	3154.7	3154.7 <sup>3</sup>	3017.5	3017.0	60	3012.5 vvs	2997.3
3	3178.3	3142.0	3139.8	3011.4	3009.8	6.0	3010. vs	2977.5
4	1706.7	1695.7	1696.0	1642.4	1642.5	37	1644.3 vvs	1657.8
5	1482.9	1476.9	1481.2	1437.3	1437.3	12	1442.2 s	1439.6
6	1314.1	1307.2	1313.1	1267.6	1267.6	4.3	1277.8 s	1298.4
7	1231.0	1221.9	1228.0	1198.1	1198.1	14	1204.2 s	1205.7
8	907.6	896.7	901.8	883.3	883.3	0.47	888.8 w	889.9
9	511.7	506.8	513.2	505.7	505.7	8.4	512.2 vs	517.3
$A_u$								
10	1057.8	1037.5	1039.9	1010.9	1011.1	35	1013.8 s	1026.4
11	931.9	918.4	925.3	900.9	900.9	74	908.07 vs <sup>4</sup>	914.4
12	541.6	532.0	536.7	519.6	519.6	12	524.57 m <sup>4</sup>	520.8
13	168.0	163.7	167.5	158.3	158.3	0.44	162.42 vw <sup>4</sup>	163.5

Продолжение Таблицы 7.18.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$B_g$								
14	996.4	981.3	985.3	962.0	962.0	0.79	972. vvw	973.1
15	932.4	919.5	925.6	903.2	903.2	3.2	909.5 vw	917.5
16	778.9	761.8	760.5	749.3	749.3	3.1	748. vvw	758.4
$B_u$								
17	3282.9	3238.2	3242.1	3096.3	3096.7	12	3100.63 s <sup>5</sup>	3082.4
18	3194.0	3159.3	3146.6	3015.7	3012.5	3.0	3011.4 m	3019.3
19	3180.7	3144.5	3155.0	2978.2	2982.5	5.4	2984. vw	3003.6
20	1643.6	1635.8	1638.2	1593.7	1594.0	11	1596.45 s <sup>4</sup>	1611.9
21	1420.0	1412.5	1414.8	1377.9	1377.9	4.9	1380.6 wm	1386.5
22	1312.8	1308.1	1317.9	1286.9	1286.6	1.8	1296.2 w	1299.4
23	997.9	994.0	1000.4	982.2	982.2	1.4	990.3 m	995.4
24	290.1	288.2	295.1	292.3	292.3	2.4	299.1 w	301.2

<sup>1</sup> Величины получены в нашей работе [214], за исключением литературных данных в высоком разрешении.

<sup>2</sup> Работа [442].

<sup>3</sup> Исключена из процесса оптимизации во избежание осцилляций.

<sup>4</sup> Работы [432,434].

<sup>5</sup> Работа [433].

Таблица 7.19. Гармонические (MP2/сс-pVTZ, CCSD(T)/сс-pVTZ и оптимизированные величины), фундаментальные частоты (CVPT2, гибридная ППЭ (MP2 + CCSD(T)),  $N_{\max} = 2, 3$ ) и экспериментальные частоты молекулы гош-1,3-бутадиена. Интенсивности для ИК даны в единицах км/моль и для КР в единицах  $\text{\AA}^6/\text{ср}$  (расчет с параметром  $N_{\max} = 2$ ).

Мода	Гарм., MP2	Гарм., CCSD(T)	Гарм., Подгон.	Ангарм., $N_{\max} = 2$	Ангарм., $N_{\max} = 3$	Интенс., ИК / КР	Эксперим., КР (газ) <sup>1</sup>	Расчет <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9
A								
1	3284.0	3239.2	3096.8	3096.7	3.7	23	3088 vvw	3092.9
2	3200.6	3165.0	3028.6	3029.0	1.9	52	3023 w	3019.4
3	3182.2	3145.8	2981.4	2986.2	8.4	5.8	2988 vw	3023.3
4	1674.9	1666.8	1613.8	1613.9	2.4	22	1614 w	1605.2
5	1474.2	1468.1	1423.6	1423.6	8.6	4.6	1428 w	1408.5
6	1337.9	1332.8	1298.3	1303.7	0.005	3.5	1283.6 m	1285.1
7	1067.1	1058.0	1046.1	1046.6	0.25	0.42	1051 vvw	1034.5
8	1014.5	998.2	975.1	975.1	3.3	8.0	978 vw	950.6
9	940.9	927.3	910.2	910.2	2.3	0.83	922 w	890.5
10	899.2	886.5	872.8	872.8	0.39	1.2	869 vw	863.5
11	757.7	742.2	726.8	726.8	3.7	3.6	729 vw	709.1
12	273.0	270.7	284.3	283.8	0.001	16	271 w	263.6
13	182.2	161.8	133.7	133.7	0.11	33	(106) <sup>3</sup>	142.8

Продолжение Таблицы 7.19.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
В								
14	3282.5	3237.6	3096.7	3097.0	9.6	1.2	3088 vw	3091.7
15	3189.2	3152.3	3018.5	3019.7	7.1	9.6	3014 <sup>4</sup>	3004.4
16	3179.6	3143.3	2978.5	2977.8	0.74	0.95	2988 vw	3026.3
17	1680.6	1674.9	1627.3	1626.9	1.6	0.035	1634 <sup>4</sup>	1613.0
18	1440.7	1436.9	1398.4	1398.4	1.5	1.9	1401 <sup>4</sup>	1381.8
19	1306.7	1300.8	1275.8	1275.7	0.39	3.8	1274 sh, m	1261.3
20	1101.5	1098.9	1082.2	1082.2	3.0	1.9	1087 <sup>4</sup>	1065.7
21	1036.4	1017.4	992.6	992.6	32	0.2	993 vw	971.7
22	941.8	929.3	909.8	909.8	65	0.44	915 vw	891.8
23	620.0	609.0	599.8	599.8	8.6	0.018	601.7 vw <sup>5</sup>	596.4
24	470.0	466.8	456.7	456.7	13	2.0	463.8 <sup>6</sup>	446.9

<sup>1</sup> Величины получены в нашей работе [214], за исключением литературных данных.

<sup>2</sup> Работа [442].

<sup>3</sup> Работа [444].

<sup>4</sup> Литературные величины, наблюдаемые в аргоновой матрице (см. текст).

<sup>5</sup> Величина получена в нашей работе [214] в спектре ИК в газовой фазе.

<sup>6</sup> Работа [434], ИК спектр.

Итоговое отнесение фундаментальных частот транс-конформера бутадиена (см. Таблица 7.18) надежно обосновано как экспериментальными измерениями, так и теоретическим расчетом высокого уровня. Все экспериментальные значения частот взяты из газовой фазы. Для фундаментальной частоты  $\nu_6$  приведен лишь более высокий по частоте компонент ФР диады. И в других случаях, в особенности в области C–H валентных колебаний, когда фундаментальные состояния сильно возмущены за счет ФР и ДДР, указаны доминирующие компоненты ди- и полиад.

В Таблице 7.19 приведено отнесение фундаментальных полос гош-конформера БДЕ. Ввиду более низкой интенсивности полос гош-формы, отнесение фундаментальных переходов несколько менее надежно, чем для транс-конформера. Для отнесения некоторых полос важную роль здесь играют данные из спектров в матричной изоляции. Для всех полос, кроме  $\nu_{13}$  (A),  $\nu_{16}$  (B) и частично  $\nu_{17}$  (B), надежные экспериментальные данные доказывают сделанные отнесения. Для полосы  $\nu_{13}$  не удалось найти экспериментальный пик. Далее, величина  $106 \text{ см}^{-1}$  для перехода ( $0^+ - 1^+$ )  $\nu_{13}$  была рассчитана из экспериментальной потенциальной функции внутреннего вращения [444]. Эта частота существенно отличается от предсказанного значения  $134 \text{ см}^{-1}$ , которое рассчитывалось без учета туннельного эффекта.

Далее, полоса для  $\nu_{16}$  предположительно перекрывается более сильной полосой  $\nu_3$ . Отнесение для  $\nu_{17}$  обусловлено недостаточно надежным экспериментальным наблюдением в ИК спектре газа. Как и в случае транс-конформера, в Таблице 7.13 приводятся доминирующие компоненты резонансных мультиплетов. За пределами области C–H валентных колебаний, наиболее сильный эффект ФР наблюдается для  $\nu_6$ . По сравнению с предыдущими исследованиями колебательного отнесения частот гош-конформера БДЕ, выводы сделаны на более прочной экспериментальной основе.

**7. Вариация Гармонических Частот для Подгонки Фундаментальных.** Как мы убедились, методология CVPT2+*WK* с гибридным потенциалом MP2/cc-pVTZ + CCSD(T)/cc-pVTZ обеспечивает хорошее воспроизведение фундаментальных частот БДЕ. При этом фундаментальные частоты (за исключением C–H валентных мод) систематически недооцениваются на  $\sim 5 \text{ см}^{-1}$ . Эта погрешность возникает за счет сложной суперпозиции эффектов, таких как отклонение предсказанной равновесной геометрии от используемой, недостатки применяемых квантово-механических моделей (MP2 и CCSD(T)), неполнота базисного набора при решении электронной проблемы,



усечение пертурбативной модели колебаний на втором порядке, и т.п. Как обсуждалось выше в § 1.5, эффекты, влияющие на точность фундаментальных частот, могут систематически компенсировать друг друга, что улучшает точность в воспроизведении колебательных частот, достаточную для уверенной интерпретации спектров.

Для дополнительной проверки качества рассчитанного ангармонического потенциала и адекватности нашей реализации методологии CVPT2+WK, мы провели подгонку предсказанных фундаментальных частот путем вариации лишь гармонических силовых постоянных (см. § 1.5). Поскольку число наблюдаемых колебательных переходов (включая резонансные полиады, обертона, комбинационные уровни и т.д.) существенно больше числа нормальных мод, указанный тест может проверить отнесение наблюдаемых переходов различных типов.

Процедура вариации гармонических частот может привести к осцилляциям и отсутствию сходимости в силу существенно нелинейной зависимости некоторых уровней энергии от гармонических частот в случаях влияния сильных колебательных резонансов. В таких случаях можно купировать эффект расходимости путем умножения поправок к гармоническим частотам на множитель, меньший единицы, либо фиксировать некоторые из варьируемых параметров. Результаты подгонки гармонических частот суммированы в Таблице 7.18 в колонке «Гарм., Подгон.» Для достижения сходимости ( $\text{RMSD} < 0.3 \text{ см}^{-1}$ ) параметр  $\omega_2$  был зафиксирован.

После подгонки фундаментальных частот было проведено сравнение величин частот нефундаментальных переходов с экспериментальными данными с учетом литературного отнесения. Анализ показал, что в большинстве случаев предсказанные и наблюдаемые частоты обертонов и комбинационных полос хорошо соответствуют друг другу. Для высокочастотных мод, относящихся к C–H-валентным колебаниям, мы зафиксировали хороший уровень согласия с экспериментом для уровней с участием  $\nu_1$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_{19}$ . В остальных случаях, где моды типа  $\nu(\text{C–H})_{\text{вал.}}$  были исключены, типичный уровень соответствия между предсказанными комбинационными тонами или обертонами имеет порядок  $< 1 \text{ см}^{-1}$ . Этот результат служит надежным доказательством отнесения как фундаментальных, так и нефундаментальных переходов, а также подтверждает адекватность модели колебаний. Исключениями являются мода  $\omega_{23}$ , в случае которой не удалось найти хорошего согласия для соответствующих комбинационных тонов, а также моды  $\omega_6$ , которая демонстрирует наихудшее согласие ( $6 \text{ см}^{-1}$ ) для обертона  $\nu_6 + \nu_{22}$ .

**8. Выводы.** На основе численно-аналитической реализации операторной теории возмущений Ван Флека второго порядка (CVPT2+*WK*) и полного гибридного квартичного потенциала (MP2/сс-pVTZ + CCSD(T)/сс-pVTZ), а также поверхностей ЭОП третьего порядка, мы провели неэмпирический ангармонический колебательный анализ двух поворотных изомеров (транс и гош) молекулы 1,3-бутадиена. Предсказанные колебательные переходы и их интенсивности позволили выполнить наиболее полную из существующих на сегодняшний день интерпретацию ИК и КР спектров этой молекулы, главным образом в газовой фазе. Часть экспериментальных данных по температурной зависимости спектров КР получена нашими коллегами по исследованию из США впервые.

Точность в предсказании ангармонических колебательных частот может быть частично объяснена эффектами компенсации ошибок в электронных расчетах. Мы также показали, что вариация гармонических частот позволяет предсказать с высокой точностью (в среднем, порядка  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ ) колебательные частоты двухквантовых переходов. Использование полного квартичного силового поля позволило сделать вывод о доминировании резонансов типа 11-11 среди резонансов второго порядка Дарлингга-Деннисона, что указывает на возможные погрешности практики использования «полудиагонального» силового поля.

Новые газофазные спектры КР, измеренные при комнатной температуре и  $250^\circ\text{C}$  играют принципиальную роль в нашем исследовании, поскольку существенная доля ( $\sim 20\%$ ) второго поворотного изомера БДЕ возникает лишь при повышении температуры. Мы также использовали литературные данные по спектрам ИК и КР, измеренные в условиях матричной изоляции. Для транс-конформера, впервые была проведена интерпретация дополнительных пиков в области C–H валентных колебаний, обусловленных множественными резонансами Ферми и Дарлингга-Деннисона. Была получена убедительная интерпретация большинства комбинационных тонов. Что касается гош-конформера, была получено отнесение большинства фундаментальных переходов, хотя достигнутая точность интерпретации экспериментальных спектров несколько меньше, чем в случае транс-конформера. В частности, для фундаментальных переходов  $\nu_{13}$  и  $\nu_{16}$  не было найдено прямого экспериментального доказательства их спектральных проявлений. Для обоих конформеров были успешно интерпретированы случаи сильных резонансов Ферми.

## § 7.6. Интерпретация колебательного спектра акрилоилфторида

**1. Введение.** Молекула акрилоилфторида (АКРФ) обладает поворотной изомерией вокруг одинарной С–С связи и имеет два плоских конформера, транс и цис, причем первый является более энергетически выгодным (см. Рисунок 7.13) [450,451].

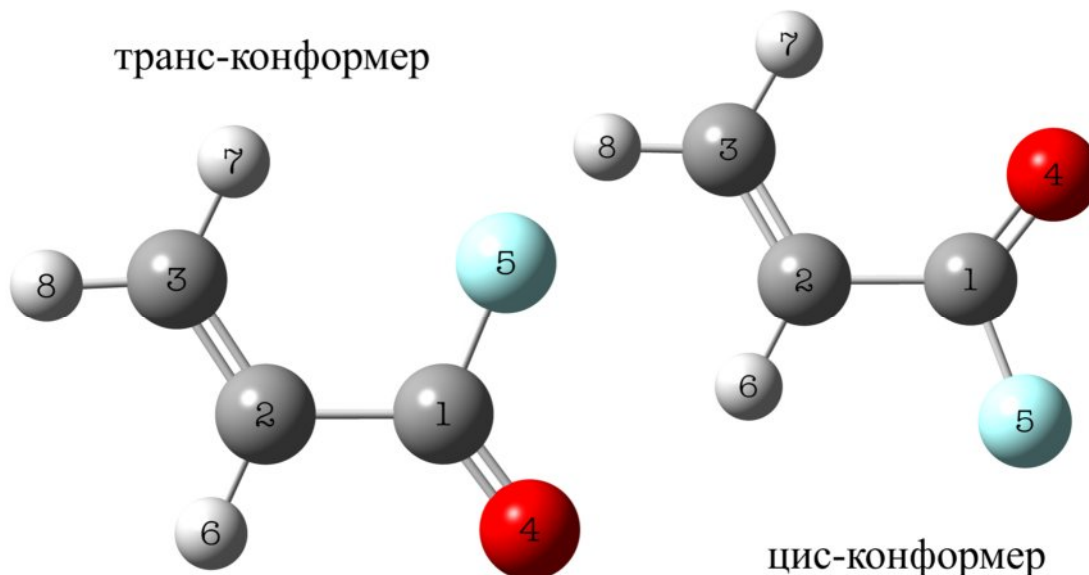


Рисунок 7.13. Пространственное строение и нумерация атомов транс- и цис-конформеров акрилоилфторида ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}=\text{O}$ ).

Интерес к строению и колебательным спектрам АКРФ обусловлен в немалой степени наличием у этой молекулы поворотной изомерии [452]. Опубликованы достаточно подробные экспериментальные и исследования колебательных спектров и поворотной изомерии АКРФ, в первую очередь следует отметить работы [215,451-458]. В ранней работе Карлсон с сотр. (1967) [452] получил спектры АКРФ в газовой и жидкой фазе, а также в твердом состоянии ( $100^\circ\text{K}$ ). Позднее ИК (в том числе в дальней области) и КР спектры АКРФ получены в газе, жидкости, твердом состоянии и в матрично изолированной форме [453,459,455,457]. В наиболее позднем исследовании Дюрига с сотр. (1997) [457] получены спектры в матричной изоляции (ксенон) и изучена их температурная зависимость. Во всех указанных работах проведено колебательное отнесение полученных спектров.

В работе Редингтона (1975) [453] представлены подробные экспериментальные данные ИК-спектра в газовой фазе при разрешении около  $1\text{ см}^{-1}$ , а также в неоновой, аргоновой и азотной матрицах. В настоящем исследовании были широко использованы

спектроскопические данные в неоновой матрице, полученные Редингтоном [453], так как полосы поглощения характеризуются незначительным матричным расщеплением и небольшими частотными сдвигами по сравнению со спектрами в газовой фазе.

Предыдущие теоретические работы Бока с соотр. (1990) [215] и Де Марэ с соотр. (1994) [456], проведенные с использованием техники масштабирования гармонического силового поля (SQMFF), не сделали окончательных выводов об отнесении всех экспериментальных полос. Например, к переходу  $\nu_3$  транс-конформера в таблице 3 работы [456] были отнесены существенно различающиеся частоты  $3005 \text{ см}^{-1}$  и  $3058 \text{ см}^{-1}$ , взятые из разных экспериментальных исследований (работы [453,459], соответственно). В работе Де Марэ с соотр. (1994) [456] была также отмечена неопределенность в отнесении  $\nu_9$ . В более позднем исследовании Дюрига с соотр. (1997) [457] существенно разные экспериментальные полосы отнесены к  $\nu_2$  транс-конформера ( $3084$  и  $3038 \text{ см}^{-1}$ ). Аналогичная ситуация имела место для перехода  $\nu_3$ :  $3058$  и  $2996 \text{ см}^{-1}$  (транс и цис).

Сложность отнесения фундаментальных частот АКРФ обусловлена перекрытием многих полос, относящихся к разным конформерам. Проведенный анализ литературы по отнесению колебательных спектров АКРФ, а также сопоставление имеющихся экспериментальных данных с предварительными результатами расчетов методом CVPT2 показало, что для проведения более достоверного колебательного отнесения необходимо провести повторное экспериментальное изучение колебательных спектров АКРФ. Таким образом, было принято решение получить новые газофазные ИК спектры с улучшенным разрешением  $0.1 \text{ см}^{-1}$ , имеющие достаточно разрешенную вращательную структуру контуров полос.

**2. Синтез.** Образец АКРФ был приготовлен соавтором нашего исследования колебательных спектров этой молекулы Норманом Крейгом из Оберлинского Колледжа (штат Огайо, США). АКРФ был синтезирован путем реакции тщательно высушенного дифторида серебра (Aldrich) и акрилоил хлорида (Aldrich) при температуре жидкого азота. Затем реакционная смесь была подогрета до комнатной температуры и тщательно перемешана. Продукты реакции были подвергнуты дистилляции, причем дистиллят был окрашен в желтый цвет за счет присутствия элементарного хлора. Хлор был удален путем дистилляции через колонку длиной 14 см, содержащую медную стружку. Дистиллят был проверен на полноту замещения хлора на фтор с помощью измерения ИК спектра в газовой фазе и сравнения с литературными данными [460,453]. Для

завершения реакции замещения образец был подвергнут двукратной дистилляции через колонку, содержащую тщательно высушенный фторид серебра, нанесенный на стекловату. Небольшая примесь высоколетучего тетрафторида кремния, возникшая за счет использования боросиликатного стекла в вакуумной системе, была удалена путем медленного нагревания образца, начиная от температуры жидкого азота.

**3. Спектроскопия.** ИК спектры газообразного АКРФ были получены с помощью прибора Nicolet 6700 Fourier Spectrometer с разрешением  $0.1 \text{ см}^{-1}$  в координатах пропускание (%) – волновое число ( $\text{см}^{-1}$ ). Кювета длиной 10 см с окнами из KBr была подготовлена путем продувки очищенным азотом. Спектры в диапазоне  $4000\text{-}450 \text{ см}^{-1}$  при давлениях 1.5, 5, 10, 23, 51 торр были измерены путем усреднения 300 сканирований (400 сканирований для давления 51 торр).

**4. Метод расчета.** Равновесные геометрические структуры транс- и цис-конформеров АКРФ были рассчитаны неэмпирическим электронным методом MP2/сс-pVTZ. Сопоставление теоретических и экспериментальных структурных параметров представлено в Таблице 7.20. Методика расчета квартичных ППЭ и поверхностей ЭОП аналогична методике, использованной для 1,3-бутадиена (§7.5), при этом гармонические частоты были заменены на аналоги, рассчитанные методом CCSD(T)/сс-pVTZ.

Доминирующие типы контуров полос были предсказаны с использованием производных дипольного момента для обоих конформеров,  $\partial\mu_x/\partial Q_r$ , ( $x = A, B, C$ ). Из этих данных были определены типы доминирования в контурах полос типов  $A$  или  $B$  для плоских мод ( $A'$ ). Неплоские моды ( $A''$ ) имеют чистые контуры полос  $C$ -типа. Используя неэмпирические вращательные постоянные  $B_e$ , мы оценили расстояния между вращательными переходами для полос  $A$ -типа в  $R$  и  $P$  ветвях:  $B + C \approx 0.25 \text{ см}^{-1}$ . Полосы  $B$ -типа имеют доминирующий шаг  $2(A - (B + C)) \approx 0.45 \text{ см}^{-1}$ .

Для расчета экспериментальных спектров был использован базисный набор, ограниченный двумя квантами возбуждения ( $N_{\text{max}} = 2$ ) в связи с тем, что увеличение  $N_{\text{max}}$  до трех или четырех несущественно изменяет RMSD между наблюдаемыми и расчетными фундаментальными частотами, хотя картина возмущенных состояний становится намного более сложной для ручного просмотра. При изменении  $N_{\text{max}}$  с 2 до 3 лишь частота  $\nu_2$  лучше коррелирует с наблюдаемыми значениями для обоих конформеров, при этом ошибка уменьшается с  $5.0$  до  $1.3 \text{ см}^{-1}$  для транс-конформера и с  $7.3$  до  $1.4 \text{ см}^{-1}$  для цис-конформера.

Таблица 7.20. Экспериментальные  $r_0$ -структуры и теоретические геометрические параметры транс и цис конформеров АКРФ.

Геометрич. параметр <sup>1</sup>	МВ, $r_0$ <sup>2</sup>	МВ, $r_0$ <sup>2</sup>	MP2/6-311++G** <sup>3</sup>	MP2/6-311++G** <sup>3</sup>	MP2/сс-pVTZ	MP2/сс-pVTZ	CCSD(T)/сс-pVTZ	CCSD(T)/сс-pVTZ
	транс	цис	транс	цис	транс	цис	транс	цис
$r$ (C=C)	1.35	1.35	1.341	1.341	1.3351	1.3345	1.3394	1.3389
$r$ (C-C)	1.49	1.48	1.473	1.477	1.4698	1.4742	1.4763	1.4804
$r$ (C=O)	1.18	1.18	1.192	1.191	1.1921	1.1910	1.1910	1.1904
$r$ (C-F)	1.35	1.35	1.362	1.362	1.3548	1.3543	1.3519	1.3509
$r$ (C-H <sub>6</sub> )	1.085	1.085	1.084	1.084	1.0793	1.0787	1.0814	1.0810
$r$ (C-H <sub>7</sub> )	1.085	1.085	1.084	1.085	1.0790	1.0807	1.0815	1.0829
$r$ (C-H <sub>8</sub> )	1.085	1.085	1.084	1.084	1.0796	1.0793	1.0820	1.0817
$\angle$ C-C=O	111.3	110.1	127.0	129.0	126.903	128.613	126.806	128.401
$\angle$ C-C=C	121.8	119.9	123.6	120.0	123.291	119.798	123.170	119.860
$\angle$ C-C-F	127.0	128.2	112.5	110.3	112.496	110.531	112.620	110.789
$\angle$ C=C-H <sub>6</sub>	120.8	122.7	122.1	122.5	122.144	122.553	122.401	122.759
$\angle$ C=C-H <sub>7</sub>	120.0	120.0	121.4	120.5	121.019	120.057	121.154	120.249
$\angle$ C=C-H <sub>8</sub>	121.5	121.5	120.4	121.0	120.628	121.166	120.735	121.214
$E$ , атом.ед.	-	-	-290.627259	-290.627187	-290.699697	-290.699398	-290.756780	-290.756419

<sup>1</sup> Нумерация атомов указана на Рисунке 7.13.<sup>2</sup> Данные микроволнового (МВ) исследования, работа [451]. <sup>3</sup> Работа [457].

**5. Отнесение.** Оба конформера АКРФ относятся к точечной группе симметрии  $C_s$ , а их нормальные моды редуцируются к представлению  $\Gamma_v = 13A' + 5A''$ . Для сравнения предсказанных и наблюдаемых спектров мы в основном полагались на новые газофазные ИК спектры с разрешением  $0.1 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $4000\text{-}450 \text{ см}^{-1}$ . Сводка предсказанных фундаментальных частот колебаний, их интенсивностей, и сравнение с экспериментом на основе сделанного нами уточненного отнесения для транс- и цис-конформеров АКРФ представлена в Таблицах 7.21 и 7.22. В подразделах ниже мы обсуждаем отнесения всех фундаментальных частот АКРФ обоих конформеров.

### 5.1. Тип симметрии $A'$ .

$\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ : **Валентное колебание  $\nu(C-H)$ .** В предыдущих исследованиях были затруднения в проведении отнесения в диапазоне  $\sim 3100\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$  в условиях наложения спектров двух конформеров. При этом использовалось гармоническое приближение и концепция групповых частот в отсутствие надежных неэмпирических предсказаний положений полос и их интенсивностей, а также полиадной структуры резонансных состояний. Отсутствие надежного теоретического ориентира приводило к отнесению весьма различающихся по частоте переходов к одному и тому же колебанию. Например, в работе Дюрига с сотр. (1997) [457] в качестве экспериментальных частот перехода  $\nu_2$  (транс/цис), были выбраны существенно отличающиеся значения  $3084/3090 \text{ см}^{-1}$  (КР, газ) и  $3038/3046 \text{ см}^{-1}$  (ИК, жидкий ксенон).

На Рисунке 7.14 представлен газофазный ИК спектр в области валентных колебаний C-H в режиме «пропускания». В симулированном спектре, где абсцисса соответствует «поглощению» (Рисунок 7.15), синий цвет обозначает транс-конформер, а красный – цис. Свободному от ФР фундаментальному колебанию  $\nu_1$ , относящемуся к  $\nu(=CH_2)_{ас.вал.}$ , соответствуют полосы A-типа  $3123.8 \text{ см}^{-1}$  ( $0.76 \text{ км/моль}$ ) для транс-конформера и  $3119.4 \text{ см}^{-1}$  ( $0.61 \text{ км/моль}$ ) для цис-конформера. Полоса для транс-конформера имеет наиболее сильную Q-ветвь с максимальным пиком  $3125.2 \text{ см}^{-1}$  и небольшой прогрессией горячих полос (Рисунок 7.14). Нечеткая Q-ветвь для цис-конформера расположена несколько ниже,  $3121.0 \text{ см}^{-1}$ . Отнесение Редингтона [453] соответствует нашему; в его работе приведены значения  $3125 \text{ см}^{-1}$  для транс- и  $3120 \text{ см}^{-1}$  для цис-конформера. Дюриг с сотр. (1987,1997) [455,457] отнес единственное газо-фазное значение  $3126 \text{ см}^{-1}$  к обоим конформерам. В ИК-спектре раствора АКРФ в жидком ксеноне Дюриг с сотр. (1997) наблюдал пик  $3115 \text{ см}^{-1}$  для транс- и  $3111 \text{ см}^{-1}$  для цис-конформера [457].

Таблица 7.21. Гармонические и ангармонические фундаментальные частоты транс-АКРФ в сопоставлении с экспериментальными данными. При расчете гармонических частот методами MP2 и CCSD(T) был использован базисный набор cc-pVTZ.

Норм. мода	Колебательное отнесение, % РПЭ <sup>1</sup>	Гарм., MP2	Гарм., CCSD(T)	Ангарм. <sup>2</sup>	Интенсивн. (ИК, КР) <sup>3</sup>	Резонансные полиады	Эксперимент. частоты <sup>4</sup>	Ошибка
1	2	3	4	5	6	7	8	9
A'								
1	98% =CH <sub>2</sub> ас.вал.	3307.7	3265.3	3123.8	0.76, 8.19	–	3125.2 (vw, Q)	-1.4
2	96% C–H вал.	3254.0	3218.6	3089.0	0.045, 5.07	{ $\nu_2, \nu_3, \nu_5+\nu_6$ }	3084 (КР, жидк.) <sup>5</sup>	5.0
3	98% =CH <sub>2</sub> с.вал.	3203.0	3168.1	3000.2	0.44, 5.57	{ $\nu_2, \nu_3, \nu_5+\nu_6$ }	3006.0 (w, Q)	-5.8
4	87% C=O вал.	1869.6	1874.7	1846.3	215, 19.9	–	1838.4 (vs, Q)	7.9
5	67% C=C вал.	1683.6	1671.5	1636.2	4.60, 3.15	{ $\nu_5, 2\nu_{10}$ }	1633.4 (m, Q)	2.8
6	71% =CH <sub>2</sub> ножн.	1457.5	1448.3	1408.5	18.3, 4.79	–	1409.7 (Q)	-1.2
7	56% C–H пл.маят.	1313.1	1305.1	1290.8	0.80, 2.03	{ $\nu_7, \nu_9+\nu_{13}, \nu_{16}+\nu_{17}$ }	1295.6 (w, Q)	-4.8
8	29% C–F вал.	1260.0	1264.1	1232.8	153, 1.43	–	1225.6 (s, Q)	7.2
9	57% =CH <sub>2</sub> маят.	1020.9	1019.8	1004.6	66.6, 1.48	–	1005.5 (w)	-0.9
10	52% C–C вал.	831.5	832.6	817.1	33.8, 4.05	–	813.1 (w, Q)	4.0
11	69% C–F пл.маят.	610.1	609.1	604.6	12.6, 1.25	–	606.2 (w, Q)	-1.6
12	50% C–C=O деф.	534.4	532.4	522.0	2.41, 3.49	–	526.5 (w, Q)	-4.5
13	52% C=C–C деф.	283.7	278.9	277.6	0.34, 2.14	–	283 <sup>6</sup>	-5.4



Продолжение Таблицы 7.21.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
A''								
14	62% =CH <sub>2</sub> твист.	1037.9	1014.3	988.8	22.2, 0.22	–	990.0 ( <i>Q</i> )	-1.2
15	98% =CH <sub>2</sub> веерн.	1004.9	991.5	968.8	30.6, 1.79	–	977.8 ( <i>Q</i> )	-9.0
16	59% C–F веерн.	824.8	814.1	802.5	22.5, 1.55	–	804.4 ( <i>m, Q</i> )	-1.9
17	37% C–H веерн.	498.6	491.0	478.2	0.042, 0.003	–	479 <sup>7</sup>	-0.8
18	91% C–CFO крут.	120.5	115.8	108.6	0.76, 63.4	–	116.7 <sup>5</sup>	-8.1

<sup>1</sup> РПЭ – Распределение потенциальной энергии, %.

<sup>2</sup> Ангармонические частоты после диагонализации с использованием базисного набора ( $N_{\max} = 2$ ).

<sup>3</sup> Приведены величины интенсивностей после диагонализации (в ед.: км/моль (ИК), Å<sup>6</sup>/ср (КР)). Полная интенсивность невозмущенных фундаментальных переходов после диагонализации перераспределяется между компонентами полиады.

<sup>4</sup> Фундаментальные частоты получены из нашего ИК спектра в газовой фазе, за исключением литературных данных (курсив).

<sup>5</sup> Работа [455].

<sup>6</sup> Работа [459].

<sup>7</sup> Работа [453].

Таблица 7.22. Гармонические и ангармонические фундаментальные частоты цис-АКРФ в сопоставлении с экспериментальными данными. При расчете гармонических частот методами MP2 и CCSD(T) был использован базисный набор cc-pVTZ.

Норм. мода	Колебательное отнесение, % РПЭ <sup>1</sup>	Гарм., MP2	Гарм., CCSD(T)	Ангарм. <sup>2</sup>	Интенсивн. (ИК, КР) <sup>3</sup>	Резонансные полиады	Эксперимент. частоты <sup>4</sup>	Ошибка
1	2	3	4	5	6	7	8	9
A'								
1	96% =CH <sub>2</sub> ас.вал.	3302.4	3261.3	3119.4	0.61, 8.55	–	3121.0 (vw, Q)	-1.6
2	95% C–H вал.	3257.7	3219.6	3097.3	0.29, 6.62	{v <sub>2</sub> , v <sub>3</sub> , v <sub>5</sub> +v <sub>6</sub> }	3090 (КР, жидк.) <sup>5</sup>	7.3
3	98% =CH <sub>2</sub> с.вал.	3195.8	3162.1	2996.3	0.36, 6.10	{v <sub>2</sub> , v <sub>3</sub> , v <sub>5</sub> +v <sub>6</sub> }	3002.8 (w, Q)	-6.5
4	89% C=O вал.	1876.7	1877.0	1847.6	182, 9.46	–	1839.5 (Ne) <sup>6</sup>	8.1
5	68% C=C вал.	1692.6	1677.6	1633.5	11.6, 8.00	{v <sub>5</sub> , 2v <sub>10</sub> }	1635.2 (s, Q)	-1.7
6	82% =CH <sub>2</sub> ножн.	1452.5	1445.5	1403.1	27.0, 1.98	{v <sub>6</sub> , v <sub>8</sub> +v <sub>13</sub> }	1408.3 (Q)	-5.2
7	45% C–H маят.	1329.5	1321.6	1293.3	20.4, 3.10	–	1295.6 (s, Q)	-2.3
8	42% C–F вал.	1158.8	1169.2	1141.2	287, 0.91	–	1125.6 (vs, Q)	15.6
9	49% =CH <sub>2</sub> маят.	1089.2	1084.9	1070.2	3.41, 1.20	{v <sub>9</sub> , v <sub>15</sub> +v <sub>18</sub> }	1072.4 (Q)	-2.2
10	36% C–C вал.	847.1	845.5	831.4	22.9, 4.54	–	829.4 (m, Q)	2.0
11	44% C–C=O деф.	630.2	630.6	626.0	10.9, 1.21	–	626.4 (w, Q)	-0.4
12	59% C–F маят.	494.6	491.7	483.9	4.17, 2.67	–	485.4 (w, Q)	-1.5
13	54% C–C=C деф.	273.2	269.6	269.9	2.04, 6.00	–	276.0 (w, Q) <sup>7</sup>	-6.1

Продолжение Таблицы 7.22.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
A''								
14	60% =CH <sub>2</sub> твист.	1031.3	1009.8	985.6	29.6, 0.18	–	986.0 (s, Q)	-0.4
15	86% =CH <sub>2</sub> веерн.	1006.5	991.3	968.0	19.3, 1.24	–	977.6 (Q)	-9.6
16	61% C–F веерн.	818.6	809.1	798.5	26.4, 0.13	–	799.9 (m, Q)	-1.4
17	37% C–H веерн.	503.6	496.1	482.0	0.004, 0.39	–	486 (КР, жидк.) <sup>8</sup>	-4.0
18	94% C–CFO крут.	105.8	107.8	101.6	0.17, 95.2	–	101.4 <sup>5</sup>	0.2

<sup>1</sup> РПЭ – Распределение потенциальной энергии, %.

<sup>2</sup> Ангармонические частоты после диагонализации с использованием базисного набора ( $N_{\max} = 2$ ).

<sup>3</sup> Приведены величины интенсивностей после диагонализации (в ед.: км/моль (ИК), Å<sup>6</sup>/ср (КР)). Полная интенсивность невозмущенных фундаментальных переходов после диагонализации перераспределяется между компонентами полиады.

<sup>4</sup> Фундаментальные частоты получены из нашего ИК спектра в газовой фазе, за исключением литературных данных (курсив).

<sup>5</sup> Работа [455].

<sup>6</sup> Работа [453].

<sup>7</sup> Работа [459].

<sup>8</sup> Работа [452].

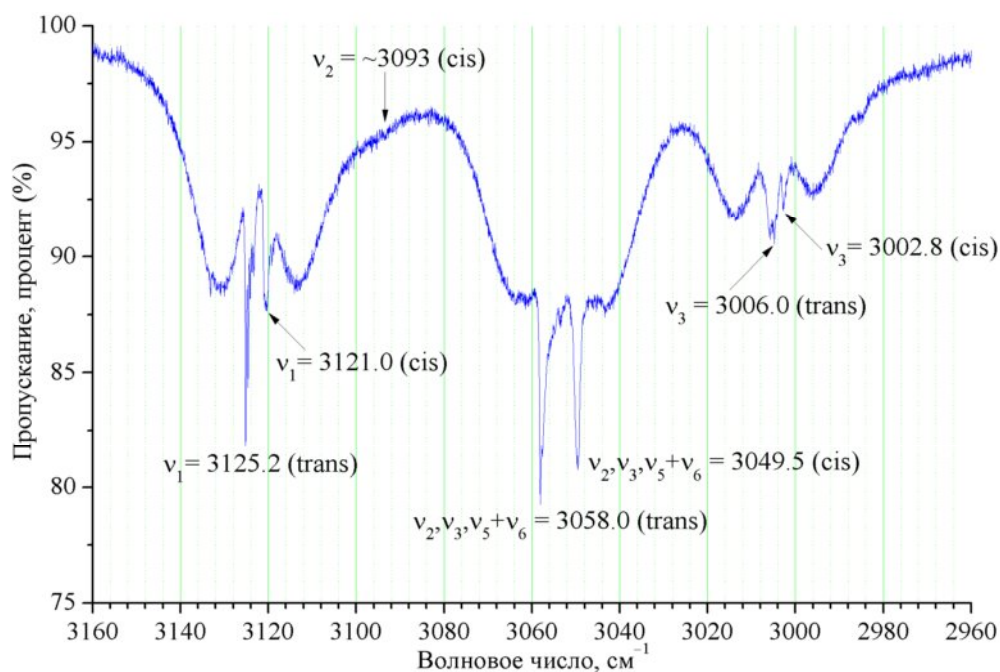


Рисунок 7.14. Экспериментальный ИК спектр акрилоилфторида в спектральном диапазоне  $3160 - 2960 \text{ см}^{-1}$ . Разрешение  $0.1 \text{ см}^{-1}$ , давление: 51 торр.

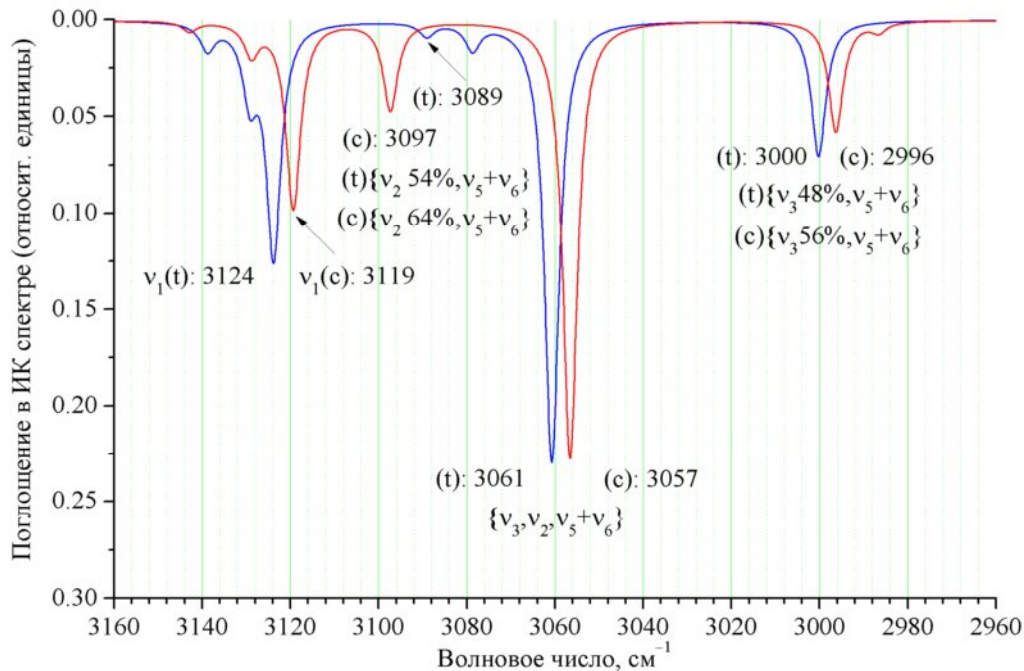


Рисунок 7.15. Симулированный неэмпирический ИК спектр транс (синий) и цис (красный) конформеров акрилоилфторида в спектральном диапазоне  $3160 - 2960 \text{ см}^{-1}$ .

Для обоих конформеров, фундаментальные колебания  $\nu_2$  (C–H вал.) и  $\nu_3$  (=CH<sub>2</sub> сим.вал.) участвуют в сильных резонансах с тоном  $\nu_5+\nu_6$ , образуя полиаду из трех состояний. Для транс-конформера, состояние с частотой 3089.0 см<sup>-1</sup> (54%  $\nu_2$ , 24%  $\nu_5+\nu_6$ ) предсказано с интенсивностью 0.045 км/моль в ИК и его вряд ли можно наблюдать. Для другого компонента полиады (32%  $\nu_2$ , 27%  $\nu_5+\nu_6$ ) предсказана частота 3060.7 см<sup>-1</sup> с большей интенсивностью 1.4 км/моль. Для цис-конформера состояние 3097.3 см<sup>-1</sup> (64%  $\nu_2$ , 24%  $\nu_5+\nu_6$ ) предсказано с интенсивностью 0.23 км/моль. Другой компонент полиады с частотой 3056.6 см<sup>-1</sup> (27%  $\nu_2$ , 33%  $\nu_5+\nu_6$ ) имеет интенсивность, равную 1.4 км/моль.

Слабое плечо в спектре (Рисунок 7.14) вблизи 3093 см<sup>-1</sup> очевидно соответствует  $\nu_2$  цис-конформера. Предсказанные интенсивности КР более высокочастотного компонента полиады для  $\nu_2$  существенно больше (5.07 и 6.62 Å<sup>6</sup>/ср, для транс/цис). Действительно, Дюриг с сотр. (1987) [455] нашел две полосы в КР в жидкости, 3090 и 3084 см<sup>-1</sup>, и отнес более высокую частоту к  $\nu_2$  цис-конформера, в соответствии с нашим предсказанием. В отсутствие убедительных газо-фазных ИК-данных эти частоты принимаются как экспериментальные значения  $\nu_2$ .

В ИК спектре (Рисунок 7.14) присутствуют достаточно интенсивные полосы, отвечающие состоянию с 30% долей  $\nu_2$ , с частотами Q-ветвей 3058.0 см<sup>-1</sup> (транс) и 3049.5 см<sup>-1</sup> (цис). Согласно предсказанию, эти состояния имеют почти равный вклад  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_5+\nu_6$  в обоих случаях. В этих полосах доминируют Q-ветви как в контурах C-типа, несмотря на предсказание к A-типу, что обычно для возмущенных состояний. Редингтон отнес ИК-полосы (газ) 3057 см<sup>-1</sup> и 3049 см<sup>-1</sup> к  $\nu_2$  транс- и цис-конформерам, соответственно [453]. Дюриг с сотр. (1997) ошибочно отнес полосу 3058 см<sup>-1</sup> к  $\nu_3$  [457].

Предсказания для более низких по частоте компонент полиады  $\{\nu_2, \nu_3, \nu_5+\nu_6\}$ , 3000.2 и 2996.3 см<sup>-1</sup> (последняя частота соответствует цис-конформеру) могут быть приняты как надежные ориентиры для  $\nu_3$ , хотя вклады  $\nu_3$  и  $\nu_5+\nu_6$  примерно равны. После диагонализации невозмущенные энергетические состояния для этих уровней сдвигаются вниз на -38.4 см<sup>-1</sup> (транс) и -29.6 см<sup>-1</sup> (цис). Для обоих конформеров предсказаны сопоставимые ИК и КР интенсивности: 0.44 км/моль и 5.6 Å<sup>6</sup>/ср для транс-; а также 0.36 км/моль и 6.1 Å<sup>6</sup>/ср для цис-конформера. В этой ИК области Редингтон наблюдал полосу 3005 см<sup>-1</sup> (vw, Q) (см. рис. 2 в работе [453]). Таким образом, мы относим нашу полосу в

ИК  $3006.0 \text{ см}^{-1}$  (газ) к  $\nu_3$  для транс-конформера. Слабый пик  $3002.8 \text{ см}^{-1}$  на низкочастотной стороне  $Q$ -ветви (Рисунок 7.14) очевидно соответствует  $\nu_3$  для цис-конформера. Дюриг с сотр. (1997) [457] наблюдал лишь одну полосу в растворе ксенона,  $2996 \text{ см}^{-1}$ . Аналогично, в жидкой фазе КР-спектра Карлсон с сотр. (1967) [452] привел одно значение,  $3004 \text{ см}^{-1}$ . Отсутствие дублетов в этих спектрах может быть объяснено близкими позициями состояний и/или недостаточным разрешением в спектре. Де Марэ с сотр. [456] привел противоречивые экспериментальные значения  $3005$  и  $3058 \text{ см}^{-1}$  для  $\nu_3$ . Любопытно, что в той же работе предсказанные методом масштабирования (SQMFF) частоты  $\nu_3$ , равные  $3046 \text{ см}^{-1}$  (транс) и  $3038 \text{ см}^{-1}$  (цис) были бы гораздо ближе к экспериментальным значениям  $\sim 3005 \text{ см}^{-1}$ , если были бы известны и использованы ФР сдвиги ( $-38.4 \text{ см}^{-1}$  для транс- и  $-29.6 \text{ см}^{-1}$  для цис-конформера) [456]. Этот пример демонстрирует, что моделирование колебаний в гармоническом приближении не дает надежных предсказаний при наличии выраженных резонансных сдвигов.

**$\nu_4$ : Валентное колебание  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .** Согласно концепции групповых колебаний, фундаментальному переходу  $\nu_4$  должна отвечать интенсивная полоса в ИК спектре. Действительно, в соответствующем участке спектра наблюдается очень интенсивная полоса с центром  $1838.4 \text{ см}^{-1}$  и шагом во вращательной структуре  $R$ - и  $P$ -ветвей, равным  $0.22 \text{ см}^{-1}$ , и общей формой полосы  $A$ -типа. При этом также наблюдается прогрессия горячих полос в сторону более высоких частот (см. Рисунок 7.16). Согласно предсказанию, частота для  $\nu_4$  транс-конформера равна  $1846.3 \text{ см}^{-1}$  и должна иметь контур  $A$ -типа и быть весьма интенсивной ( $226 \text{ км/моль}$ ), в то время как для цис-конформера полоса  $\nu_4$  должна иметь контур  $B$ -типа с частотой  $1847.6 \text{ см}^{-1}$  и немного меньшей интенсивностью  $182 \text{ км/моль}$ . Таким образом, наиболее сильный пик  $1838.4 \text{ см}^{-1}$  должен относиться к транс-конформеру. К сожалению, наличие прогрессии горячих полос переходов транс-конформера не позволяет уверенно выделить центр полосы  $\nu_4$  цис-конформера. Таким образом, для получения достоверных данных о ее положении мы обратились к литературе.

В неоновой матрице Редингтон [453] нашел сильную полосу  $1835 \text{ см}^{-1}$ , что согласуется с нашими наблюдениями в газовой фазе, и более слабую полосу  $1839.5 \text{ см}^{-1}$ , которую мы отнесли к  $\nu_4$  цис-конформера. Действительно, волновое число  $1839.5 \text{ см}^{-1}$

согласуется с нашей оценкой  $1841.5 \text{ см}^{-1}$   $\nu_4$  для цис-конформера, равной расчетному значению для транс-конформера плюс экспериментальная разность между полосами в матрице,  $\Delta \nu_4(\text{транс-цис}) = -4.5 \text{ см}^{-1}$  [453]. Более высокая частота для цис-конформера подтверждается предсказанной разницей гармонических частот  $\Delta \omega_4(\text{транс-цис})$ , полученной неэмпирическим расчетом на уровне CCSD(T)/cc-pVTZ, равной  $-2.3 \text{ см}^{-1}$ .

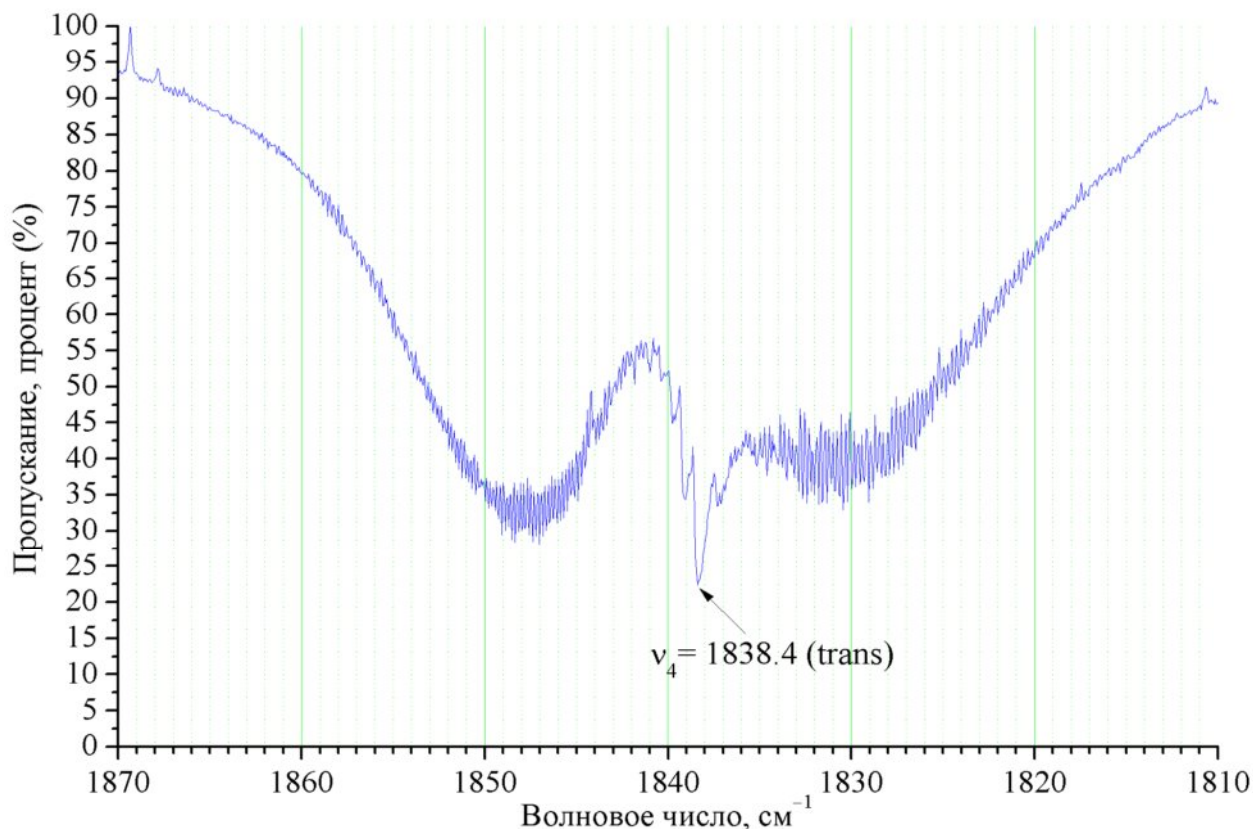


Рисунок 7.16. Экспериментальный ИК спектр акрилоилфторида в спектральном диапазоне  $1870 - 1810 \text{ см}^{-1}$ . Разрешение  $0.1 \text{ см}^{-1}$ , давление: 2 торр.

Карлсон с сотр. (1967) принял одинаковые частоты  $\nu_4$  для обоих конформеров в ИК спектрах твёрдого и жидкого вещества, а также в КР спектре жидкости [452]. Редингтон выбрал отнесение переходов  $\nu_4$  транс- и цис-конформеров в неоновой матрице, противоположное нашему [453]. На основе данных из оригинальных спектров КР в твёрдом состоянии Дюриг с сотр. (1987) [455] отнёс полосу  $1803 \text{ см}^{-1}$  к транс-конформеру и более высокую по частоте полосу  $1813 \text{ см}^{-1}$  к цис-конформеру. На рис. 5 в этой работе виден дублет с более интенсивным пиком ниже по частоте, что

свидетельствует в пользу его отнесения к транс-конформеру [455]. Позднее, основываясь на наблюдениях в жидком растворе ксенона ( $-100^{\circ}\text{C}$ ) и принимая во внимание преобладание транс-конформера, Дюриг с сотр. (1997) [457] отнесли более высокую по частоте и менее интенсивную в ИК полосу  $1828\text{ см}^{-1}$  к цис-конформеру и полосу  $1825\text{ см}^{-1}$  к транс, что согласуется с нашими выводами. Де Марэ с сотр. предсказал одинаковые значения частот  $\nu_4 = 1803\text{ см}^{-1}$  для обоих конформеров и сопоставил им противоречивые экспериментальные данные из литературы [456].

**$\nu_5$ : Валентное колебание  $\nu(\text{C}=\text{C})$ .** Предсказанные волновые числа для  $\nu_5$  равны  $1636.2\text{ см}^{-1}$  ( $I = 4.6\text{ км/моль}$ ) для транс-конформера и  $1633.5\text{ см}^{-1}$  ( $I = 11.6\text{ км/моль}$ ) для цис. В обоих случаях состояние  $\nu_5$  возмущено ФР с обертоном  $2\times\nu_{10}$ . В транс-конформере  $\nu_5$  сдвигается к более высокой частоте на  $4.5\text{ см}^{-1}$  и отдаёт 30% своей невозмущенной интенсивности  $7\text{ км/моль}$  ФР-партнеру  $2\times\nu_{10}$  ( $1625\text{ см}^{-1}$ ), который скрыт в  $P$ -ветви в газовой фазе, но наблюдается в виде пика  $1631\text{ см}^{-1}$  в неоновой матрице [453].

В случае цис-конформера,  $\nu_5$  сдвигается вниз на величину  $-3.5\text{ см}^{-1}$  с меньшим перераспределением интенсивности ввиду большей удаленности резонансного партнера. Тем не менее, в газовой фазе мы наблюдали довольно слабую полосу  $1661.6\text{ см}^{-1}$  (см. Рисунок 7.17), относящуюся к  $2\times\nu_{10}$  и согласующуюся с предсказанием ( $1663.3\text{ см}^{-1}$ ). Для транс-конформера, наличие в спектре интенсивных  $P$ - и  $R$ -ветвей перехода  $\nu_5$  в газовой фазе затрудняет поиск компонент ФР. Резонансные сдвиги переходов  $\nu_5$  вероятно вызывают обращение предсказания о более высокой частоте для транс-конформера. Для проведения отнесения необходимо принять во внимание большую предсказанную интенсивность для цис-конформера и данные о разрешенной вращательной структуре.

Данные о производных дипольного момента показывают, что контур полосы транс-конформера имеет преобладающий  $B$ -тип, а контур полосы цис-конформера имеет преобладающий  $A$ -тип. Новый газофазный спектр имеет нечеткую вращательную структуру в  $R$ -ветви, характерную для полосы  $A$ -типа и более четкую структуру в  $P$ -ветви, характерную для полосы  $B$ -типа. Сильная  $Q$ -ветвь в центре полосы должна принадлежать полосе  $A$ -типа. Из этих соображений мы относим сильную  $Q$ -ветвь при  $1635.2\text{ см}^{-1}$  и вращательной структурой в  $R$ -ветви  $A$ -типа к  $\nu_5$  к цис-конформеру.



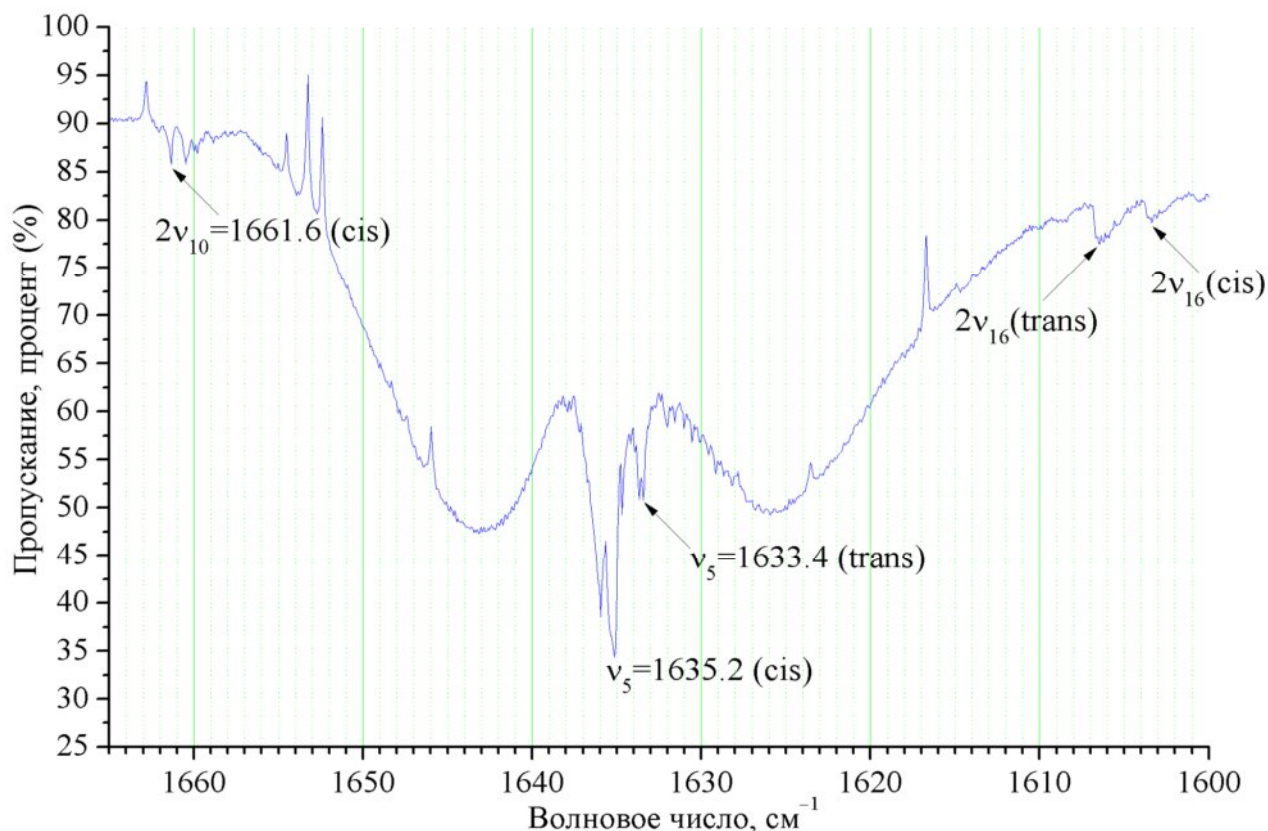


Рисунок 7.17. Экспериментальный ИК спектр акрилоилфторида в спектральном диапазоне  $1665 - 1600 \text{ см}^{-1}$ . Разрешение  $0.1 \text{ см}^{-1}$ , давление: 51 торр.

Исследование Редингтона [453] в неоновой матрице выявило три пика в обсуждаемой области:  $1638 \text{ см}^{-1}$  (w),  $1634 \text{ см}^{-1}$  (s), и  $1631 \text{ см}^{-1}$  (m). Наиболее интенсивная из этих полос очевидно относится к цис-конформеру; для нее предсказана максимальная интенсивность. Принимая во внимание разность в  $3 \text{ см}^{-1}$  между пиками сильной и средней интенсивностей в неоновой матрице, мы фиксируем значение  $1633.4 \text{ см}^{-1}$  в газовой фазе для ИК спектра в качестве основного для  $\nu_5$  транс-конформера.

Редингтон отнес более высокую частоту в неоновой матрице к транс-конформеру [453]. Аналогичный выбор был сделан в раннем исследовании Дюрига с сотр. (1987) [455], где пики при  $1630$  и  $1623 \text{ см}^{-1}$  в спектре КР твёрдого состояния были отнесены к транс- и цис-формам, соответственно. В последующем исследовании АКРФ в жидком растворе ксенона Дюриг с сотр. (1997) [457] пересмотрел сделанные ранее выводы, при этом пики  $1632$  и  $1629 \text{ см}^{-1}$  были отнесены к цис- и транс-формам, соответственно.

Два слабых пика в районе  $1600\text{ см}^{-1}$  (Рисунок 7.17) могут быть идентифицированы как обертоны  $2\nu_{16}$ , наблюдаемые для обоих конформеров. Для транс-конформера,  $2\nu_{16}$  предсказанная частота равна  $1604.2\text{ см}^{-1}$  ( $I = 1.5\text{ км/моль}$ ), а для цис-конформера  $2\nu_{16} = 1596.4\text{ см}^{-1}$  ( $I = 1.1\text{ км/моль}$ ). Действительно, в эксперименте фактически наблюдается более интенсивная полоса  $1606.5\text{ см}^{-1}$ , а более слабая находится ниже,  $1602.4\text{ см}^{-1}$ .

**$\nu_6$ : Деформация  $\delta(=\text{CH}_2)$ ножн.** Для цис-конформера,  $\nu_6$  участвует в ФР с близким по энергии состоянием  $\nu_8+\nu_{13}$ , при этом соответствующая кубичная силовая постоянная имеет достаточно умеренное значение,  $\phi_{6,8,13} = 6.7\text{ см}^{-1}$ . Такие случаи трудны для моделирования ввиду высокой чувствительности результатов к малым вариациям невозмущенных частот. Величина резонансного расщепления также чувствительна к агрегатному состоянию образца, использованному для снятия спектра. Фундаментальное состояние  $\nu_6$  для транс-конформера имеет предсказанную частоту  $1408.5\text{ см}^{-1}$  ( $I = 20.9\text{ км/моль}$ ). Для цис-конформера, расчет предсказывает ФР-дублет  $\nu_6/\nu_8+\nu_{13}$ :  $1403.1\text{ см}^{-1}$  ( $57\%\ \nu_6, I = 27.0\text{ км/моль}$ ) и  $1410.4\text{ см}^{-1}$  ( $59\%\ \nu_8+\nu_{13}, I = 32.6\text{ км/моль}$ ). Наше предсказание трёх пиков на этом участке спектра согласуется с исследованиями в неоновой матрице Редингтона [453], где были найден сильный пик  $1408.5\text{ см}^{-1}$  с плечом  $1410\text{ см}^{-1}$  и средний пик  $1415\text{ см}^{-1}$ . Эти наблюдения коррелируют с нашими газофазными пиками  $1408.3, 1409.7, \text{ и } 1411.2\text{ см}^{-1}$ , как видно на Рисунке 7.18. Сильная  $Q$ -ветвь  $1411.2\text{ см}^{-1}$  сопровождается серией горячих полос, идущих в сторону более высокой частоты. Согласно соотношениям между производными компонент дипольного момента, полосы для обоих конформеров имеют преобладающий  $A$ -тип контуров.

Вероятной интерпретацией участка чуть выше  $1400\text{ см}^{-1}$  является состав ФР-дублета для цис-конформера из более сильных  $Q$ -ветвей  $1408.3\text{ см}^{-1}$  и  $1411.2\text{ см}^{-1}$ . Тогда, более слабая  $Q$ -ветвь с волновым числом  $1409.7\text{ см}^{-1}$  является центром полосы для  $\nu_6$  транс-конформера. Предсказанное расстояние между компонентами ФР-диады, равное  $7.3\text{ см}^{-1}$ , согласуется с наблюдением в неоновой матрице ( $6.5\text{ см}^{-1}$ ) [453]. Редингтон [453] отнес полосу с меньшим волновым числом  $1408.5\text{ см}^{-1}$  к цис-конформеру и плечо  $1410\text{ см}^{-1}$  к транс-конформеру, в соответствии с нашей интерпретацией. Дюриг с сотр. (1987,1997) [455,457] корректно отнес более низкую частоту к цис-конформеру.

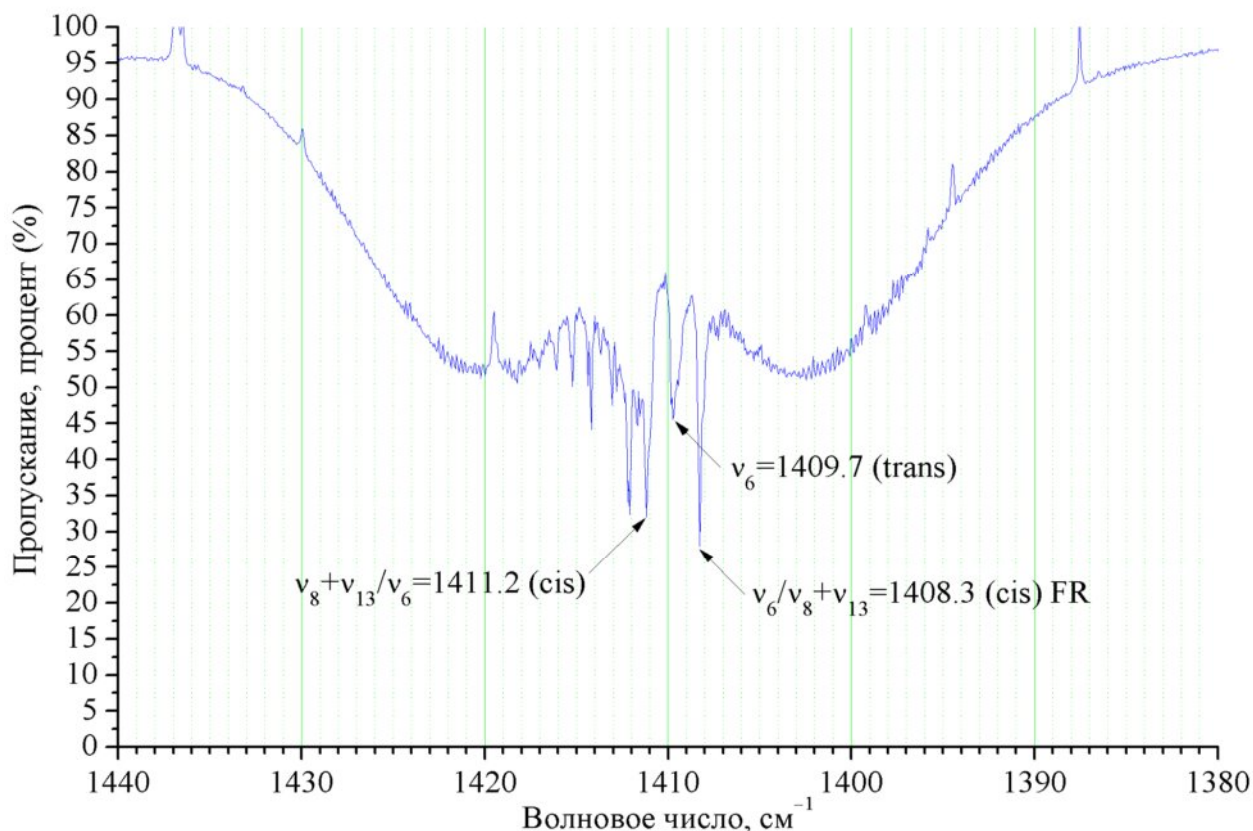


Рисунок 7.18. Экспериментальный ИК спектр акрилоилфторида в спектральном диапазоне 1440 – 1380 см<sup>-1</sup>. Разрешение 0.1 см<sup>-1</sup>, давление: 10 торр.

**$\nu_7$ : Плоский изгиб связи  $\delta(\text{C}-\text{H}_6)$ .** В диапазоне вблизи 1300 см<sup>-1</sup> для цис-конформера расчет предсказывает частоту 1293.3 см<sup>-1</sup> для  $\nu_7$  достаточно большой интенсивности ( $I = 20.4$  км/моль), а также комбинационный тон  $\nu_{16} + \nu_{17}$ , 1281.8 см<sup>-1</sup> ( $I = 0.82$  км/моль). Обе полосы наблюдаются в нашем ИК-спектре (Рисунок 7.19). Несомненно, что наиболее сильная полоса с центром 1297.7 см<sup>-1</sup> относится к  $\nu_7$  цис-конформера; при этом  $Q$ -ветвь сопровождается серией горячих полос в сторону более низких частот.

В случае транс-конформера,  $\nu_7$  участвует в резонансной триаде  $\{\nu_7, \nu_9 + \nu_{13}, \nu_{16} + \nu_{17}\}$  и имеет в целом более низкую интенсивность. Два состояния триады, 1290.8 см<sup>-1</sup> ( $I = 0.80$  км/моль), и 1272.9 см<sup>-1</sup> ( $I = 1.67$  км/моль), представляют смесь  $\nu_7$  и  $\nu_9 + \nu_{13}$  с почти равными долями  $\nu_7$ , в то время как в состоянии 1281.3 см<sup>-1</sup> ( $I = 0.80$  км/моль) доминирует  $\nu_{16} + \nu_{17}$ . Вблизи  $Q$ -ветви для цис-конформера, начинается вторая, слабая серия  $Q$ -ветвей от пика 1295.6 см<sup>-1</sup>; она может быть отнесена к  $\nu_7$  для транс-конформера.

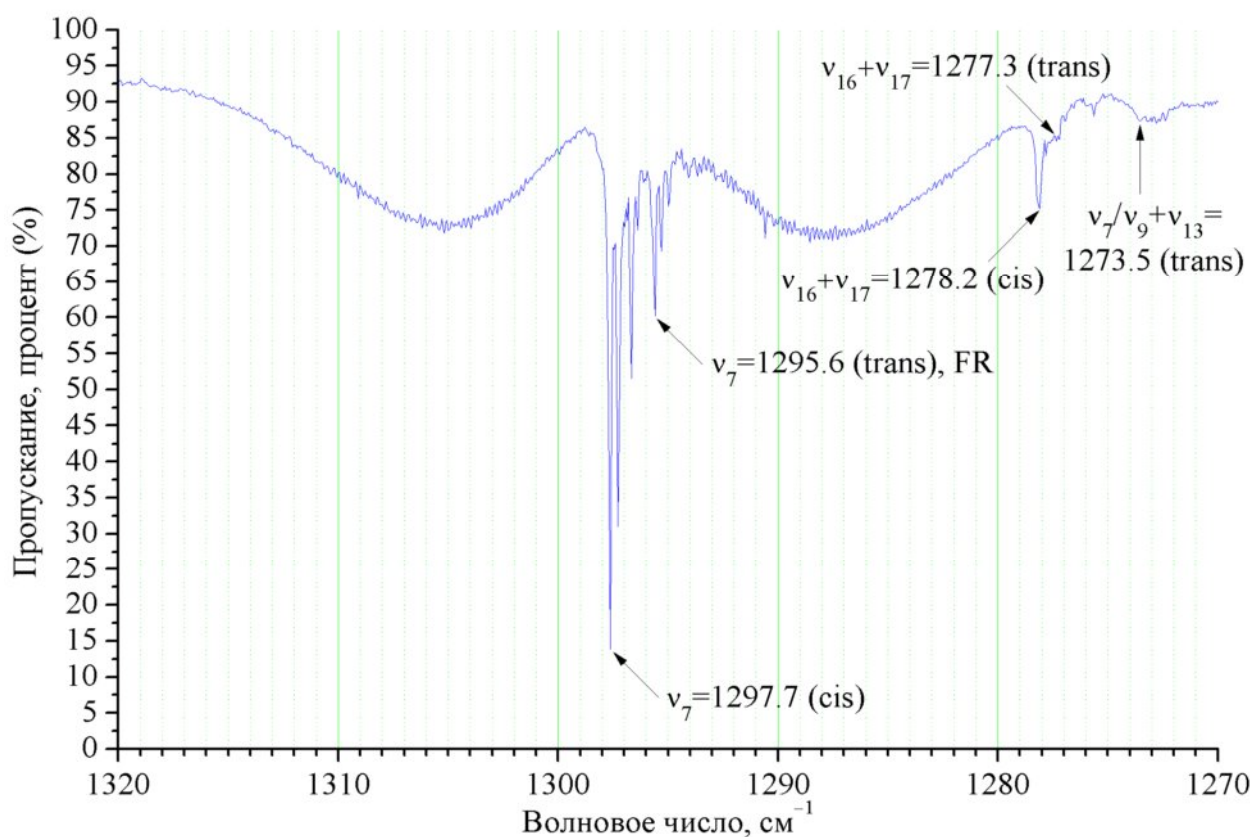


Рисунок 7.19. Экспериментальный ИК спектр акрилоилфторида в спектральном диапазоне  $1870 - 1810 \text{ cm}^{-1}$ . Разрешение  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , давление: 2 торр.

Редингтон обнаружил лишь один пик  $1298 \text{ cm}^{-1}$  в неоновой матрице [453], который должен относиться к  $\nu_7$  для обоих конформеров. Примерно на  $20 \text{ cm}^{-1}$  ниже наблюдается отчетливая полоса  $1278.2 \text{ cm}^{-1}$  с плечом  $1277.3 \text{ cm}^{-1}$ , и далее вниз – прогрессия, начинающаяся от пика  $1273.5 \text{ cm}^{-1}$ . Последняя полоса имеет вторую по величине общую интенсивность мультиплета и может быть партнером ФР-диады  $\nu_9 + \nu_{13}$  для  $\nu_7$  (транс). Два близко расположенных пика  $1278.2$  и  $1277.3 \text{ cm}^{-1}$ , скорее всего, ответственны за переход  $\nu_{16} + \nu_{17}$  для обоих конформеров.

Редингтон [453] отнес пики  $1298.0 \text{ cm}^{-1}$  к  $\nu_7$  транс- и  $1296.0 \text{ cm}^{-1}$  к цис-форме, а пики  $1278.5$  и  $1273.5 \text{ cm}^{-1}$  к комбинационным состояниям. Дюриг с сотр. (1987) в ранней работе [455] отнес пик  $1279 \text{ cm}^{-1}$  к  $\nu_7$  цис-конформеру и  $1298 \text{ cm}^{-1}$  к транс, что противоречит нашей интерпретации, однако позднее поменял отнесение на основе исследования в жидком ксеноне:  $1293$  (цис) и  $1275 \text{ cm}^{-1}$  (транс) [457]. Как мы видим из

нашего анализа ФР и распределения интенсивностей, лишь Редингтон корректно выбрал пики для  $\nu_7$ , но ошибся в их отнесении [453].

**$\nu_8$ : Валентное колебание  $\nu(\text{C-F})$ .** Сильные интенсивности двух хорошо разделенных полос,  $1225.6 \text{ см}^{-1}$  (транс) и  $1125.6 \text{ см}^{-1}$  (цис), показывают, что они связаны с колебанием  $\nu_8$ , относящемуся к растяжению высоко поляризованной C-F связи (Рисунок 7.20). Значительная разница в частотах, относящихся к растяжению связи C-F между конформерами, контрастирует с малыми сдвигами для частот растяжения связей C=O. Более высокая интенсивность полосы  $1125.6 \text{ см}^{-1}$  для цис-конформера находится в соответствии с предсказаниями, хотя доля цис-конформера несколько меньше.

Отнесения полос для  $\nu_8$  различаются в литературных источниках. Редингтон [453] отнес полосу  $1226 \text{ см}^{-1}$  ( $Q, s$ ) к  $\nu(\text{C-F})$  для обоих конформеров, в то время как сильная полоса  $1125.0 \text{ см}^{-1}$  и близлежащая  $Q$ -ветвь  $1123.2 \text{ см}^{-1}$  были интерпретированы как  $\delta(\text{CH}_2)$  для транс/цис конформеров. Де Марэ с сотр. (1994) [456] и Дюриг с сотр. (1997) [457] корректно отнесли две полосы в газовой фазе к двум конформерам. Однако, Де Марэ с сотр. (1994) [456] ошибся в отнесении  $\nu_8$  к растяжению связей C-F. Он отнес их к растяжению связи C-C несмотря на очень высокие интенсивности, характерные для поляризованных связей.

Дюриг с сотр. [457] использовал температурную зависимость интенсивности полос  $\nu_8$  в диапазоне  $-60$  до  $-100^\circ\text{C}$ , чтобы найти  $\Delta_r H^\circ$ , которая равна  $322 \pm 42$  кал/моль. Если положить  $\Delta_r S^\circ = 0$ , тогда соотношение долей цис/транс-конформер равно  $\sim 0.6$  при  $25^\circ\text{C}$ .

В газовой фазе, Редингтон [453] обнаружил сателлит  $1123.2 \text{ см}^{-1}$   $Q$ -ветви  $\nu_8$ . Данная особенность возможно обусловлена резонансом  $\nu_8$  с состоянием более сложной природы, чем двухквантовое состояние. Кроме того, вблизи полосы  $\nu_8$  (цис) Редингтон наблюдал (см. рис. 2С в статье [453]) неотнесенный пик  $1110 \text{ см}^{-1}$  в неоновой матрице, который в рамках нашего теоретического анализа ( $1111.8 \text{ см}^{-1}$ ,  $I = 1.08$  км/моль) может быть объяснен как комбинационный тон  $\nu_{11} + \nu_{12}$  цис-конформера. В нашем спектре в газовой фазе виден слабый пик  $1111 \text{ см}^{-1}$  на  $P$ -ветви полосы для  $\nu_8$  (цис); см. Рисунок 7.20. При высоком давлении (23 торр) хорошо различим слабый пик  $1093 \text{ см}^{-1}$ , который может быть объяснен как тон  $\nu_{10} + \nu_{13}$ , что подтверждается нашими расчетами.

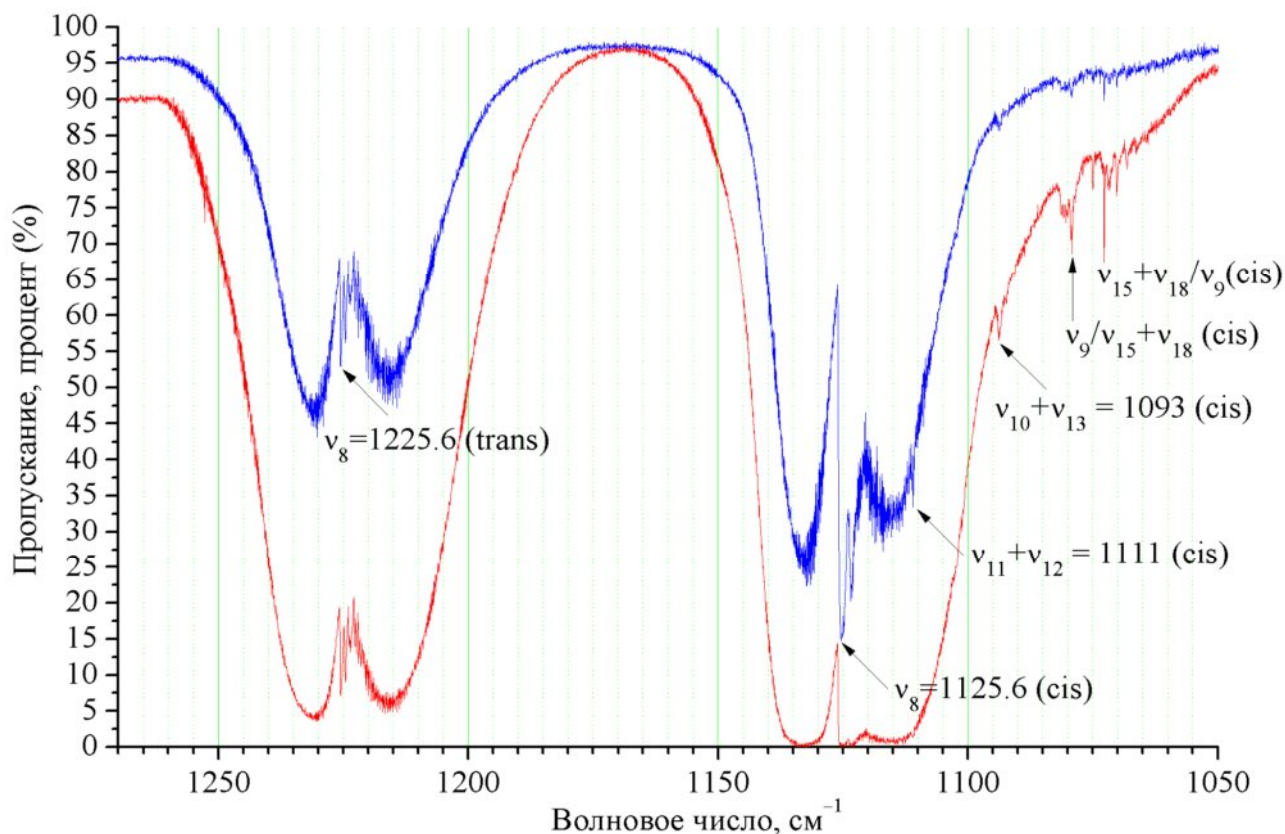


Рисунок 7.20. Экспериментальный ИК спектр АКРФ в спектральном диапазоне 1270 – 1050  $\text{cm}^{-1}$ . Разрешение  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , давление: 5 торр (синий цвет) и 23 торр (красный).

$\nu_9$ : Деформация  $\delta(=\text{CH}_2)$ . Для транс-конформера расчет предсказывает частоту колебания  $\nu_9$  равной  $1004.6 \text{ cm}^{-1}$  (67 км/моль) с контуром *B*-типа. Этому описанию соответствует наблюдаемая полоса  $1005.5 \text{ cm}^{-1}$  (Рисунок 7.21). В неоновой матрице Редингтон [453] нашел коррелирующую сильную полосу  $1002 \text{ cm}^{-1}$ , отнесенную к  $\nu_9$ .

Для цис-конформера расчет предсказывает сильный ФР  $\nu_9/\nu_{15} + \nu_{18}$ , образующий дублет со средними интенсивностями  $\sim 3.0 \text{ км/моль}$  ( $1070.2 \text{ cm}^{-1}$  с большей долей  $\nu_9$  и  $1064.9 \text{ cm}^{-1}$ ). Для цис-конформера преобладающий контур  $\nu_9$  должен быть *A*-типа. Слабые *Q*-ветви дублета  $1079.1 \text{ cm}^{-1}$  и  $1072.4 \text{ cm}^{-1}$  являются приемлемыми кандидатами для компонент ФР, включающих  $\nu_9$  цис-конформера, при этом основным переходом следует принять более низкий по частоте пик  $1064.9 \text{ cm}^{-1}$  (Рисунок 7.20). Весьма слабые полосы  $1076$  и  $1073 \text{ cm}^{-1}$ , найденные в неоновой матрице Редингтоном, коррелируют с нашим отнесением для этого ФР-дублета цис-конформера [453].

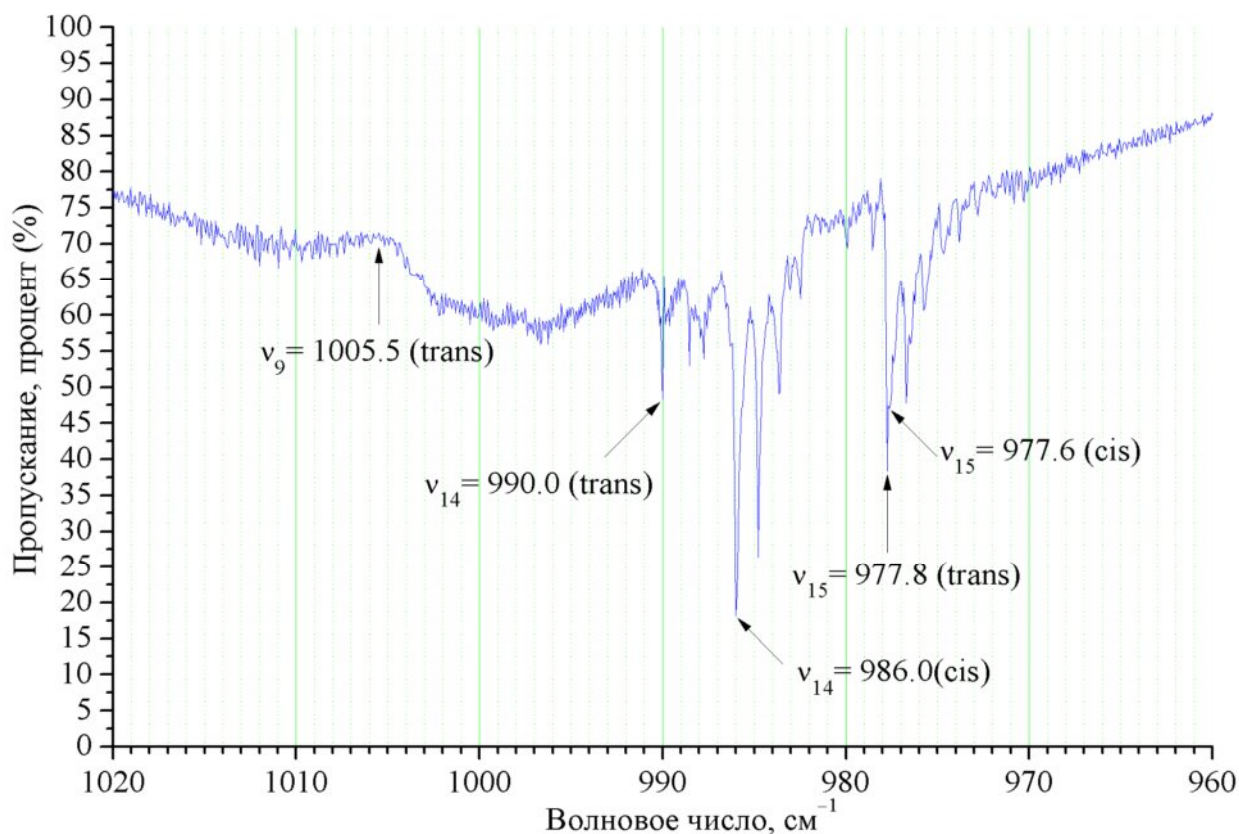


Рисунок 7.21. Экспериментальный ИК спектр акрилоилфторида в спектральном диапазоне 1020 – 960 см<sup>-1</sup>. Разрешение 0.1 см<sup>-1</sup>, давление: 5 торр.

Ни одно из литературных отнесений  $\nu_9$  для транс-конформера не является верным. Редингтон [453] отнес полосу 1125.0 см<sup>-1</sup> к  $\nu_9$  транс- и 1123.2 см<sup>-1</sup> к цис-конформеру. Дюриг с сотр. (1987) [455] отнес полосу 980 см<sup>-1</sup> к  $\nu_9$  транс-конформера и 999 см<sup>-1</sup> к цис, что противоречит нашему отнесению. В более позднем исследовании ИК-спектра АКРФ в растворе ксенона (работа Дюрига с сотр. [457]) отнесение для транс-конформера осталось неизменным. Однако, полоса 1070 см<sup>-1</sup> была переотнесена к колебанию  $\nu_9$  цис-конформера [457], что согласуется с нашей новой интерпретацией. В работе Де Марэ с сотр. [456], для частоты  $\nu_9$  цис-конформера было получено вполне достоверное расчетное значение 1063 см<sup>-1</sup>, однако сопоставленные ему экспериментальные частоты сильно различались (1115 см<sup>-1</sup> из работы [453] и 999 см<sup>-1</sup> из работы [455]) и были неверно отнесены. Однако, авторы [456] признали, что «уточнение отнесения  $\nu_9$  (цис) требует дальнейших экспериментальных и/или расчетных исследований».

$\nu_{10}$ : **Растяжение связи  $\nu(\text{C}-\text{C})$ .** Для фундаментальных переходов  $\nu_{10}$  предсказаны частоты  $817.1 \text{ см}^{-1}$  ( $I = 34 \text{ км/моль}$ ) для транс- и  $831.7 \text{ см}^{-1}$  ( $I = 23 \text{ км/моль}$ ) для цис-конформера. Обе полосы должны иметь контуры полос  $B$ -типа. Предсказанию соответствуют слабые  $Q$ -ветви  $829.4 \text{ см}^{-1}$  и  $813.1 \text{ см}^{-1}$  для цис- и транс-конформеров, соответственно (Рисунок 7.22). В неоновой матрице Редингтон [453] обнаружил сильные полосы  $828$  и  $811 \text{ см}^{-1}$ , коррелирующие с нашими наблюдениями в газовой фазе. Таким образом, отнесения для  $\nu_{10}$  обоих конформеров достаточно обоснованы.

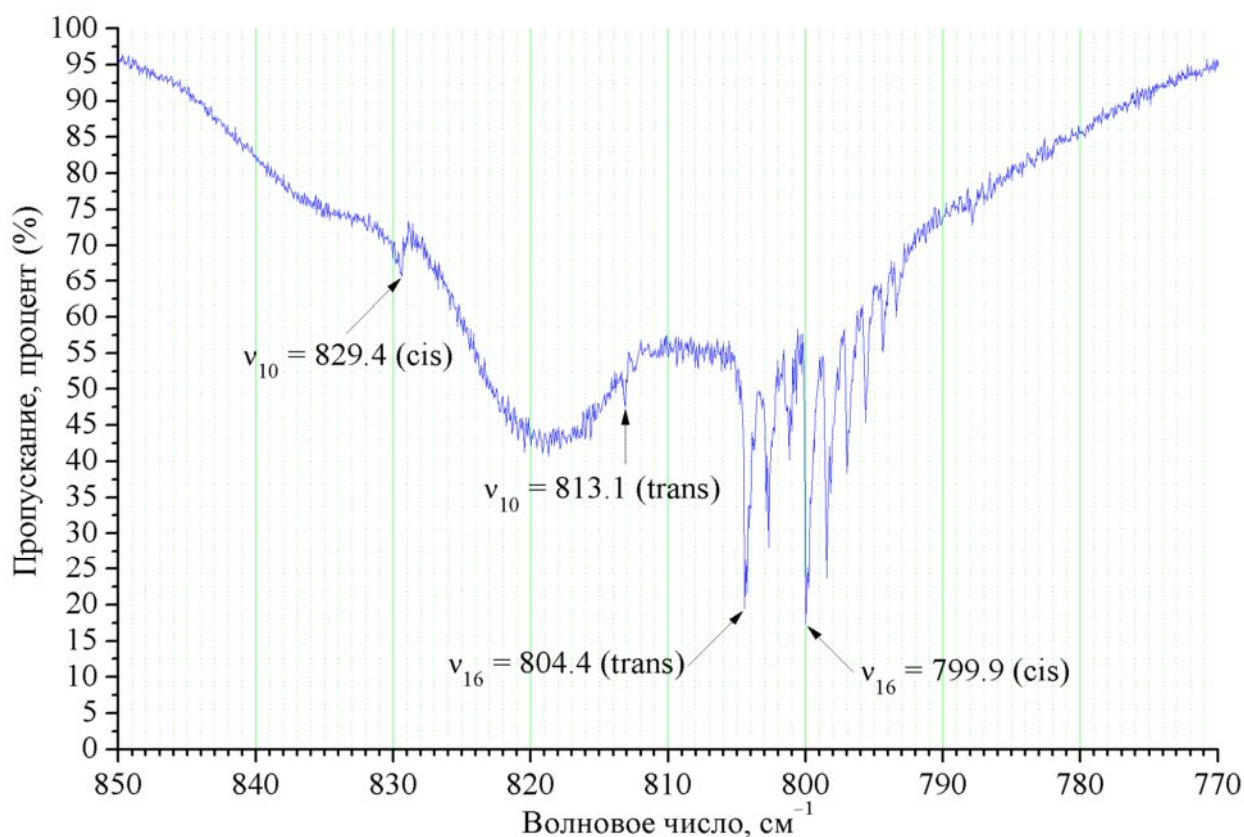


Рисунок 7.22. Экспериментальный ИК спектр акрилоилфторида в спектральном диапазоне  $850 - 770 \text{ см}^{-1}$ . Разрешение  $0.1 \text{ см}^{-1}$ , давление: 10 торр.

В работе Дюрига с сотр. (1987) [455] полосы  $826 \text{ см}^{-1}$  и  $810 \text{ см}^{-1}$  КР в жидкости некорректно отнесены к разным конформерам. Отнесение было исправлено позже той же группой после изучения температурной зависимости ИК-интенсивности в жидком ксеноне [457]. Значения, полученные в КР спектре жидкости и в ИК спектре в растворе жидкого ксенона были практически одинаковыми [455,457].



$\nu_{11}$ : **Плоский изгиб связи  $\delta(\text{C}-\text{F})$ .** Для фундаментальных переходов  $\nu_{11}$  предсказаны частоты  $604.6 \text{ см}^{-1}$  (13 км/моль) с контуром *A*-типа для транс-конформера и  $626.0 \text{ см}^{-1}$  (11 км/моль) с контуром *B*-типа для цис-конформера. Как видно на Рисунке 7.23, наблюдается «горячая» прогрессия *Q*-ветвей в сторону высоких частот, начинающаяся с пика  $626.4 \text{ см}^{-1}$ , относимого к  $\nu_{11}$  цис-конформера. Величина шага между переходами в структуре *R*-ветви равна  $0.43 \text{ см}^{-1}$ , что подтверждает значительный вклад *B*-типа в эту полосу. Пик  $606.2 \text{ см}^{-1}$  также имеет прогрессию *Q*-ветвей в сторону высоких частот; он является центром полосы *A*-типа для  $\nu_{11}$  транс-конформера. В неоновой матрице Редингтон [453] обнаружил полосы  $625$  и  $604 \text{ см}^{-1}$ , последняя из которых более интенсивна; эти наблюдения коррелирует полосами в газе. Дюриг с сотр. (1997) [457] изучил относительные интенсивности двух полос как функцию температуры в растворе ксенона. Полоса с более низким волновым числом растет более интенсивно при снижении температуры, что соответствует транс-конформеру с более низкой энергией. Редингтон отнес к переходам  $\nu_{11}$  полосы  $811$  и  $830 \text{ см}^{-1}$  [453], что слишком высоко; на самом деле они принадлежат  $\nu_{10}$ . На Рисунке 7.23 также обозначены две идентифицированные комбинационные полосы  $\nu_{17}+\nu_{18}$  для обоих конформеров,  $596.0 \text{ см}^{-1}$  (транс-, включая прогрессию горячих полос), и  $587.4 \text{ см}^{-1}$  (цис).

Необходимо сделать еще один комментарий об отнесениях  $\nu_{11}$ . В некоторых случаях нормальные моды могут существенно менять свой характер между двумя конформерами в плане отнесения к групповой частоте. Действительно, для транс-конформера нормальная мода может быть описана как  $\omega_{11} = 610 \text{ см}^{-1}$  (69% вклада от изгиба связи  $\text{C}-\text{F}$ ), в то время как для цис-конформера мода с доминирующим участием той же внутренней координаты лежит существенно ниже,  $\omega_{12} = 495 \text{ см}^{-1}$  (69% вклада от изгиба связи  $\text{C}-\text{F}$ ). На основе этих доводов теории групповых колебаний авторы работы [456] изменили номер нормальной моды цис-конформера и поместили моду  $\nu_{12}$  перед  $\nu_{11}$ . На самом деле, характер колебаний действительно может сильно меняться при конформационной изомерии и изотопозамещении, но нумерация фундаментальных колебаний и нормальных мод в рамках стандарта должна всегда идти по убыванию частот, а описание фундаментальных состояний в терминах концепции групповых частот не имеет приоритета над указанным стандартом.

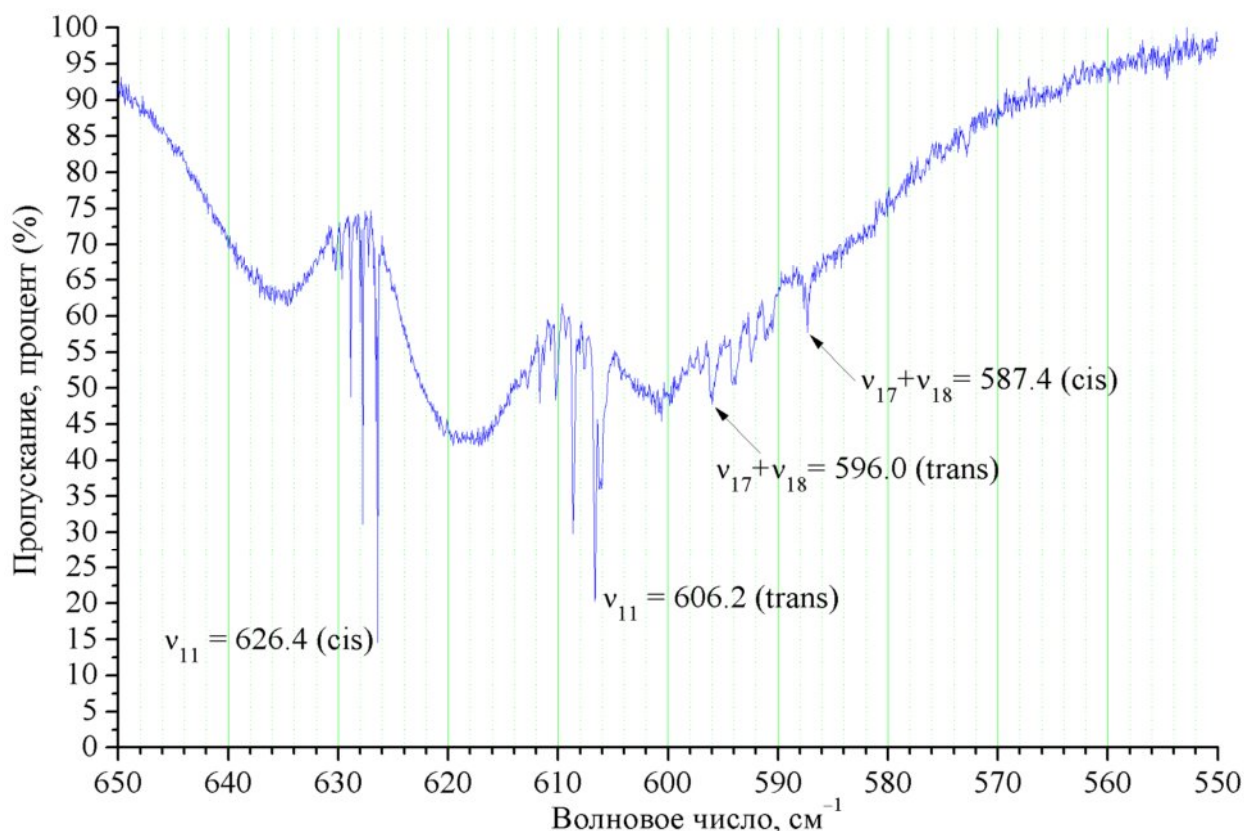


Рисунок 7.23. Экспериментальный ИК спектр акрилоилфторида в спектральном диапазоне  $650 - 550 \text{ см}^{-1}$ . Разрешение  $0.1 \text{ см}^{-1}$ , давление: 51 торр.

**$\nu_{12}$ : Плоский изгиб связи  $\delta(\text{C}-\text{C}=\text{O})$ .** Для слабых полос  $A$ -типа  $\nu_{12}$  предсказаны частоты  $522.0 \text{ см}^{-1}$  ( $I = 2.4 \text{ км/моль}$ ) для транс-конформера и  $483.9 \text{ см}^{-1}$  ( $I = 4.2 \text{ км/моль}$ ) для цис. Спектр на Рисунке 7.24 показывает две слабые хорошо разделенные полосы  $A$ -типа. Более слабая полоса для транс-конформера имеет  $Q$ -ветвь  $526.5 \text{ см}^{-1}$  и прогрессию горячих полос  $Q$ -ветвей, уменьшающихся к низкой частоте. Более сильная полоса для цис-конформера имеет  $Q$ -ветвь  $485.4 \text{ см}^{-1}$ . В неоновой матрице Редингтон обнаружил слабую полосу  $485 \text{ см}^{-1}$ , коррелирующую со спектром в газовой фазе [453].

Редингтон сделал неверное отнесение для  $\nu_{12}$ ; он идентифицировал полосы, на самом деле относящиеся к  $\nu_{11}$  [453]. Дюриг с сотр. (1987) [455] отнес следующие ИК полосы в газовой фазе к  $\nu_{11}$ :  $527 \text{ см}^{-1}$  (транс) и  $486 \text{ см}^{-1}$  (цис), что согласуется с нашими выводами, а в растворе ксенона (Дюриг с сотр. (1997) [457]) – полосы  $528 \text{ см}^{-1}$  и  $485 \text{ см}^{-1}$ .

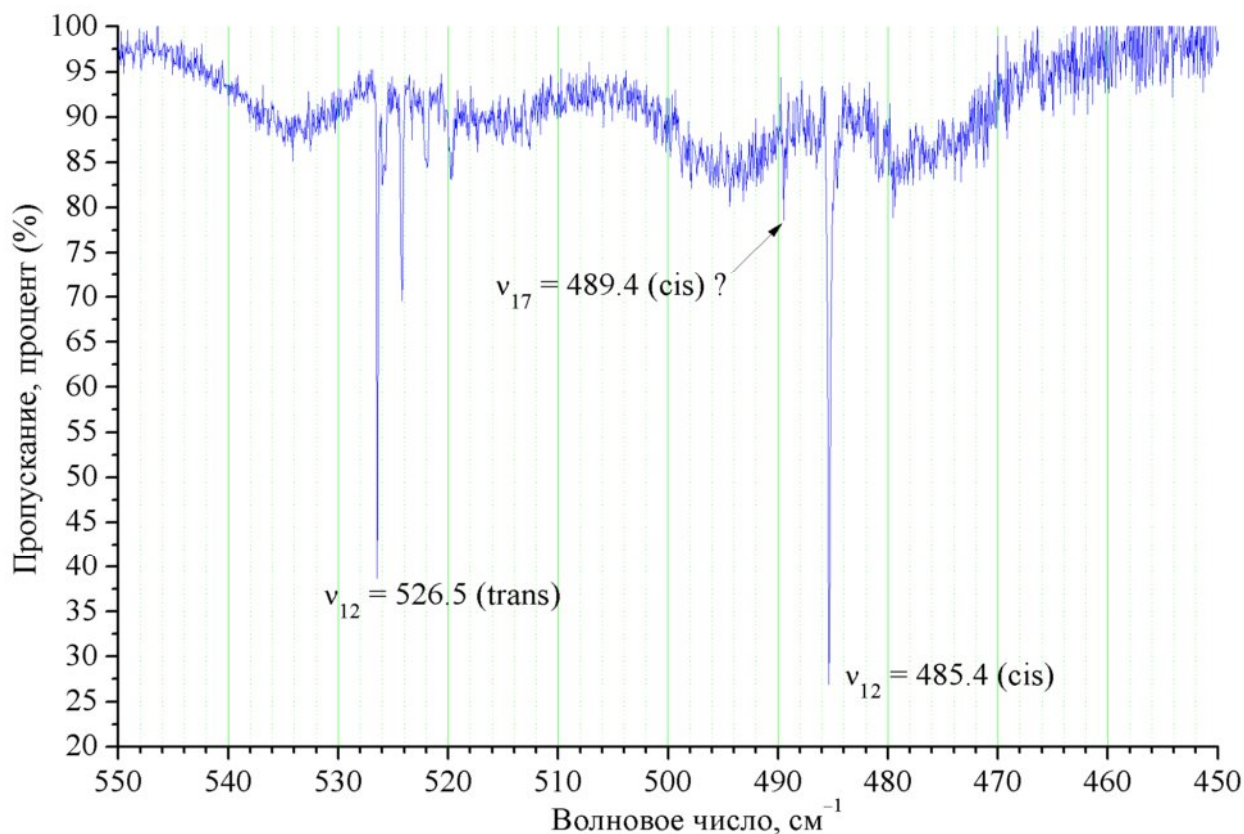


Рисунок 7.24. Экспериментальный ИК спектр акрилоилфторида в спектральном диапазоне  $550 - 450 \text{ см}^{-1}$ . Разрешение  $0.1 \text{ см}^{-1}$ , давление: 51 торр.

$\nu_{13}$ : **Плоский изгиб связи  $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{O})$ .** Мы не получили нового спектра в газе для этой низкочастотной области. Доступные ИК и КР спектры в газовой фазе имеются в работе Дюрига с сотр. (1979) [459]. Эта работа показывает отчетливую полосу *A*-типа при  $276.0 \text{ см}^{-1}$ , которая должна быть относиться к цис-конформеру. Более слабую полосу преимущественно *B*-типа с приглушенной центральной *Q*-ветвью для  $\nu_{13}$  транс-конформера существенно труднее зарегистрировать экспериментально. Очень слабый пик на *R*-ветви  $\nu_{13}$  (цис) на несколько  $\text{см}^{-1}$  выше является возможным кандидатом (рис. 3 в работе [459]). В газофазном КР спектре имеются полосы  $276 \text{ см}^{-1}$  и  $283 \text{ см}^{-1}$ , последняя из которых отвечает  $\nu_{13}$  для транс-конформера [459]. Разность этих частот отлично коррелирует с нашим предсказанием  $\Delta\nu_{13} (\text{транс-цис}) = 7.7 \text{ см}^{-1}$ . Полоса КР для транс-конформера слабее, что согласуется с предсказанной меньшей интенсивностью  $2.1 \text{ Å}^6/\text{ср}$  для транс-конформера по сравнению с  $6.0 \text{ Å}^6/\text{ср}$  для цис-конформера. Колебательный

анализ Де Марэ с сотр. (1994) [456] иным образом интерпретировал газофазную полосу  $277\text{ см}^{-1}$  в ИК как относящуюся к  $\nu_{13}$  для транс-конформера и волновое число  $P$ -ветви со значением  $268\text{ см}^{-1}$  как центр полосы  $\nu_{13}$  для цис-конформера.

## 5.2. Тип симметрии $A''$

**$\nu_{14}$ : Неплоская деформация  $\chi(\text{C-H})$  веерн.** Область между  $1000$  и  $970\text{ см}^{-1}$  в газовой фазе ИК-спектра содержит множество  $Q$ -ветвей (см. Рисунок 7.21). Предсказания для  $\nu_{14}$  равны  $988.8\text{ см}^{-1}$  ( $I = 22\text{ км/моль}$ ) для транс-конформера и  $985.6\text{ см}^{-1}$  ( $I = 30\text{ км/моль}$ ) для цис-конформера. В соответствии с предсказаниями, экспериментальные значения частот для  $Q$ -ветвей  $990.0\text{ см}^{-1}$  (транс) и  $986.0\text{ см}^{-1}$  (цис) являются подходящим выбором для  $\nu_{14}$ . Обе из этих полос  $C$ -типа имеют прогрессию горячих полос в сторону низких частот. В неоновой матрице Редингтон наблюдал аналоги этих полос,  $990$  и  $986\text{ см}^{-1}$  [453].

Редингтон выбрал матричные полосы в неоновой матрице  $986\text{ см}^{-1}$  и  $977\text{ см}^{-1}$  относящимися к  $\nu_{14}$  транс- и цис- конформеров, соответственно [453]. Последняя полоса на самом деле относится к  $\nu_{15}$  обоих конформеров. Дюриг с сотр. (1987) [455] отнес пик  $990\text{ см}^{-1}$  к транс-конформеру и пик  $988\text{ см}^{-1}$  к цис-конформеру. В более поздней работе с экспериментальными спектрами ИК в жидком ксеноне, Дюриг с сотр. (1997) [457] выбрал значения  $999\text{ см}^{-1}$  и  $989\text{ см}^{-1}$  для переходов  $\nu_{14}$ , что не противоречит сделанному нами отнесению в газовой фазе.

**$\nu_{15}$ : Неплоская деформация  $\chi(=\text{CH}_2)$  веерн.** Полосы, отвечающие  $\nu_{15}$  двух конформеров, согласно предсказанию должны иметь близкие волновые числа и интенсивности:  $968.8\text{ см}^{-1}$  ( $I = 31\text{ км/моль}$ ) для транс-конформера и  $968.0\text{ см}^{-1}$  ( $I = 19\text{ км/моль}$ ) для цис-конформера. На Рисунке 7.21 в этом участке спектра наблюдается полоса  $C$ -типа  $977.8\text{ см}^{-1}$ ; она отнесена к  $\nu_{15}$  транс-конформера. В прогрессии горячих полос, которая направлена в сторону более низких частот, наблюдаются плечи со стороны низкочастотной стороны каждой из  $Q$ -ветвей. Эти плечи отстоят на примерно  $0.3\text{ см}^{-1}$  от более сильных пиков. Эти наблюдения дают основание сделать отнесение полосы  $977.6\text{ см}^{-1}$  к  $\nu_{15}$  цис-конформера, что согласуется с более низкой предсказанной частотой и более низкой предсказанной интенсивностью. В неоновой матрице наблюдается единая неразрешенная полоса [453].

Редингтон отнес полосы  $805\text{ см}^{-1}$  и  $800\text{ см}^{-1}$  к переходу  $\nu_{15}$  для транс- и цис-конформеров, соответственно [453]. Согласно нашей интерпретации, эти полосы принадлежат к  $\nu_{16}$ . Дюриг с сотр. (1987) выбрал частоты  $986\text{ см}^{-1}$  и  $977\text{ см}^{-1}$  для  $\nu_{15}$  транс- и цис-конформеров, соответственно [455]. В более позднем исследовании Дюрига с сотр. (1997) ИК-спектра раствора в ксеноне, отнесение  $\nu_{15}$  изменено на  $977\text{ см}^{-1}$  для обоих конформеров [457].

**$\nu_{16}$ : Неплоская деформация  $\chi(\text{C}-\text{F})$ вееРН.** Предсказания для  $\nu_{16}$  составляют  $802.5\text{ см}^{-1}$  ( $I = 23\text{ км/моль}$ ) для транс-конформера и  $798.5\text{ см}^{-1}$  ( $I = 26\text{ км/моль}$ ) для цис-конформера. Две полосы  $S$ -типа действительно наблюдаются вблизи этих волновых чисел, как видно на Рисунке 7.22:  $804.4\text{ см}^{-1}$  (транс) и  $799.9\text{ см}^{-1}$  (цис). Мы сделали отнесение  $\nu_{16}$  на основе предсказанного порядка частот и соотношения интенсивностей: полоса для транс-конформера имеет более низкую интенсивность.

В ранней работе, Дюриг с сотр. (1987) [455] выбрал волновые числа  $800$  (транс) и  $805$  (цис)  $\text{см}^{-1}$  для колебаний  $\nu_{16}$ . Позже, Дюриг с сотр. (1997) в своей работе с ИК спектрами растворов в ксеноне поменял порядок отнесений, что соответствует нашему отнесению [457]. Переход  $810\text{ см}^{-1}$  для  $\nu_{16}$  (транс) также наблюдался в УФ-спектре [458].

**$\nu_{17}$ : Неплоская деформация  $\chi(\text{C}(\alpha)-\text{H})$ вееРН.** Для  $\nu_{17}$  предсказания волновых чисел и ИК-интенсивностей составляют  $478.2\text{ см}^{-1}$  ( $0.042\text{ км/моль}$ ) для транс-конформера и  $482.0\text{ см}^{-1}$  ( $0.004\text{ км/моль}$ ) для цис-конформера. К сожалению, в области  $480\text{ см}^{-1}$  ИК-спектра не только доминирует полоса  $A$ -типа для  $\nu_{12}$  ( $A'$ ) цис-конформера, но и присутствует существенный уровень шума (Рисунок 7.24). Как следствие, в ИК-спектре не наблюдается ни одна из особенностей, которую можно отнести к очень слабым переходам  $\nu_{17}$ . Дюриг с сотр. (1987,1997) выбрал частоту  $476\text{ см}^{-1}$  для  $\nu_{17}$  транс-конформера и  $510\text{ см}^{-1}$  для цис-конформера в газовой фазе ИК-спектра [455,457]. Экспериментальное обоснование для этих отнесений выглядит неубедительно.

В КР-спектрах переход  $\nu_{17}$  для цис-конформера мог бы наблюдаться, поскольку его предсказанная активность в  $0.39\text{ Å}^6/\text{ср}$  на два порядка сильнее, чем у транс-конформера. Тем не менее, единственная полоса  $486\text{ см}^{-1}$  в КР-спектре жидкости, описанная Карлсоном с сотр. (1967) [452], а также близкая полоса  $484\text{ см}^{-1}$ , измеренная Глебовой с

сотр. (1972) [454] в КР жидкого состояния, скорее всего, являются полосами  $\nu_{12}$  (цис), которые маскируют полосу  $\nu_{17}$  (цис). Дюриг с сотр. (1987) [455] интерпретировал полосу  $510 \text{ см}^{-1}$  КР твердого состояния как переход  $\nu_{17}$  (цис). Поскольку это значение частоты далеко от теоретически предсказанного, это отнесение выглядит сомнительным. Принимая во внимание все это, мы приходим к выводу, что пока не существует достоверных экспериментальных данных для  $\nu_{17}$ . Предсказанные частоты  $478 \text{ см}^{-1}$  для транс-конформера и  $482 \text{ см}^{-1}$  являются лучшими из доступных.

**$\nu_{18}$ : Вращение вокруг связи  $\tau(\text{C}-\text{CFO})$ .** Для  $\nu_{18}$  предсказаны следующие значения волновых чисел и ИК-интенсивностей:  $108.6 \text{ см}^{-1}$  ( $I = 0.76 \text{ км/моль}$ ) для транс-конформера и  $101.6 \text{ см}^{-1}$  ( $I = 0.17 \text{ км/моль}$ ) для цис-конформера. Дюриг с сотр. исследовал эти переходы как начала прогрессий горячих полос в дальнем ИК-спектре [459,457]. Более сильная прогрессия для транс-конформера начинается при  $116.7 \text{ см}^{-1}$ ; более слабая прогрессия цис-конформера начинается с пика  $101.4 \text{ см}^{-1}$ . Волновые числа и интенсивности находятся в удовлетворительном согласии с предсказаниями. Дюриг с сотр. (1979) нашел, что полосы в спектре КР газовой фазы находятся в согласии с наблюдениями в ИК [459]. Предсказанные КР интенсивности для этих переходов равны  $63 \text{ Å}^6/\text{см}$  для транс- и  $95 \text{ Å}^6/\text{см}$  для цис-конформера. Полученные доказательства отнесений для  $\nu_{18}$  обоих конформеров представляются убедительными.

Отнесение Редингтона полосы  $115 \text{ см}^{-1}$  к  $\nu_{18}$  транс-конформера было правильным [453]. Однако, волновое число  $195 \text{ см}^{-1}$  перехода  $\nu_{18}$  цис-конформера явно завышено. Карлсон с сотр. (1967) [452] также наблюдал полосу  $115 \text{ см}^{-1}$  при низком разрешении.

**6. Заключение.** При комнатной температуре акрилоилфторид состоит из смеси цис- и транс-конформеров в примерной пропорции  $\sim 6:10$ . Колебательные спектры акрилоилфторида сложны ввиду перекрывания полос двух конформеров и участия многих колебательных состояний в множественных ФР, что приводит к появлению дополнительных состояний с наблюдаемыми интенсивностями. В этих условиях крайне трудно выполнить надежное отнесение колебательных спектров этого вещества в рамках традиционной техники и гармонического приближения, которые полагаются на групповые частоты, изменения соотношений интенсивностей при разных температурах, и другие приемы. Во многих случаях этот подход неэффективен, так как присутствие

различных конформеров одной молекулы и резонансные мультиплеты часто создают трудноразрешимые загадки.

Выполненная интерпретация колебательных спектров АКРФ на основе метода CVPT2 иллюстрируют эффективность этого подхода. Примером сложностей, создаваемых множественными резонансами, являются полиады  $\{v_2, v_3, v_5+v_6\}$  в колебательных состояниях обоих конформеров. Эти наблюдаемые состояния хорошо описываются нашей теоретической моделью и ранее неправильно интерпретировались в литературе. В некоторых случаях волновые числа двух конформерах лишь немного различаются. Для низкочастотных мод в области «отпечатков пальцев» аналогичные моды для двух конформеров могут показывать значительные сдвиги с конформационным изменением. Моды  $v_8, v_9, v_{10}, v_{11}, v_{12}$  и  $v_{18}$  имеют значительные сдвиги волнового числа между двумя конформерами. Колебания типа A" менее подвержены конформационным сдвигам волнового числа. Отнесения также могут быть затруднены, если один конформер имеет невозмущенное фундаментальное состояние, а в другом конформере это состояние имеет резонансное расщепление ввиду наличия ФР с обертоном или комбинационным тоном. Примерами такого типа являются фундаментальные состояния  $v_5, v_6, v_7,$  и  $v_9$ .

В данной работе мы не только провели интерпретацию основных наблюдаемых полос для АКРФ в диапазоне до  $3200 \text{ см}^{-1}$ , но и продемонстрировали, что интерпретация сложных колебательных спектров смесей конформеров молекул может быть проведена на основе высококачественных предсказаний ангармонических частот и интенсивностей. Теоретические предсказания колебательных спектров опираются на неэмпирические расчеты молекулярных структур, ангармонических силовых полей и поверхностей ЭОП, что позволяет эффективно использовать метод CVPT. Предсказания ангармонических интенсивностей существенно способствуют колебательному анализу. Анализ контуров полос с частично разрешенной вращательной структурой в ИК-спектре и предсказания производных дипольного момента также дают дополнительные аргументы в пользу сделанных отнесений. В данном исследовании АКРФ точность предсказаний составила примерно  $<3 \text{ см}^{-1}$  для около 40% фундаментальных частот. Идентификация фундаментальных частот двух конформеров АКРФ теперь проведена на надежном экспериментальном и теоретическом основании.

## § 7.7. Интерпретация колебательного спектра урацила

**1. Введение.** Урацил (2,4-диоксопиримидин, см. Рисунок 7.25) является пиримидиновым основанием и компонентом рибонуклеиновых кислот (РНК). Ввиду его высокой важности урацила для биологии, урацил интенсивно изучался с помощью разнообразных физико-химических методов, включая спектроскопические техники, на протяжении более чем 50 лет (см. литературу в [217]). Ввиду малого давления его паров (75 миллиторр при 210°C) [461], колебательные спектры и другие молекулярные свойства урацила изучались преимущественно в конденсированных состояниях, при этом данные для газовой фазы сравнительно редки.

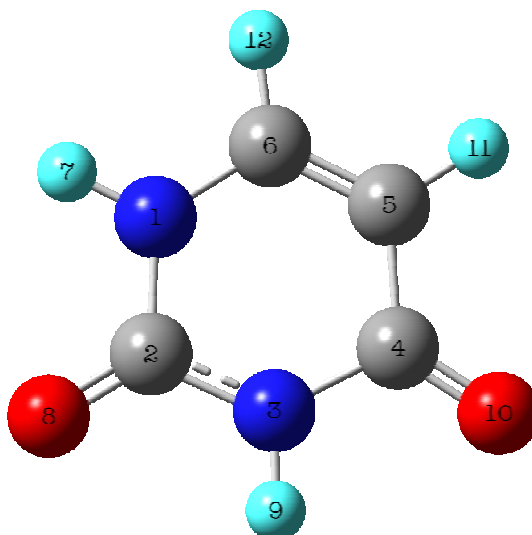


Рисунок 7.25. Структурная формула и нумерация атомов молекулы урацила.

Согласно квантово-механическому моделированию различных таутомерных форм урацила методом MP2/6-311++G(d,p) [462,463], дикето-форма урацила (2,4(1*H*,3*H*)-пиримидиндион) примерно на ~10 ккал/моль ниже по энергии чем его кето-енольная и диенольная формы; она (дикето-форма) наблюдалась в виде изолированного таутомера в газовой фазе. Полуэмпирическая (Semi-empirical, SE) равновесная структура урацила ( $r_e^{SE}$ ) была определена Пуццарини с сотр. [464] на основе найденных из микроволновой спектроскопии вращательных постоянных  $B_0$  его десяти изотопомеров, исправленных на эффекты колебательно-вращательного взаимодействия [463]. Позднее Чазар с сотр. [465]



провел новый анализ данных с помощью смешанного регрессионного метода и колебательно-вращательных поправок, рассчитанных с помощью кубичной ППЭ методом B3LYP/6-311+G(3df,2pd). Равновесная структура урацила была также определена Фогт с сотр. [466] методом дифракции электронов и учетом ангармонических эффектов с помощью силового поля на уровне MP2/cc-pVTZ. Было показано, что полуэмпирические структуры  $r_e^{SE}$ , полученные двумя указанными методами, хорошо согласуются друг с другом и с неэмпирической равновесной структурой [466,465].

ИК спектры урацила измерялись главным образом в твердой фазе (поликристаллическая форма) [467-470]. Удалось также изучить его спектры в газе [471]. ИК спектры также наблюдались при низкой температуре в матрично-изолированной форме [472-476,468,477,478], охлажденные в струе [479,480], и в растворе [470]. КР спектры измерялись как в твердой фазе [470], так и в поликристаллической форме.[467,468,470] В растворенной форме урацил также изучался в резонансных спектрах КР [481], в обычных спектрах КР [470], а также в матричной изоляции. [474] Был также экспериментально измерен спектр неэластичного рассеяния нейтронов (INS) поликристаллической формы урацила [470,482].

Многие исследования были посвящены расчетам нормальных колебаний урацила с использованием гармонических квантово-механических силовых полей использованием техники масштабирования силового поля (SQMFF) [468-470,478,480,482-485]. Проблема интерпретации колебательных спектров урацила в свете множественных ФР обсуждались в работах [477,391,28]. Ангармонические расчеты фундаментальных и многоквантовых переходов урацила были выполнены в работах [486-489,391,28,464].

Наиболее полный анализ колебательных спектров урацила был выполнен Пуццарини с сотр. [28]. В этом исследовании использовалось гибридное полудиAGONАЛЬНОЕ квартичное силовое поле с гармоническими силовыми постоянными, полученными методом CCSD(T), и ангармонической частью силового поля, рассчитанной более экономичным методом B3LYP (базисные наборы aug-N07D, aug-cc-pVTZ).

Хотя в литературе описано множество исследований спектральных особенностей колебаний молекулы урацила, ни в одной из существующих работ [486-489,391,28] не

проводился подробный ангармонический колебательный анализ существующих ИК и КР спектров с привлечением теоретических методов электронной структуры высокого уровня [MP2 и CCSD(T)], предсказанием ангармонических интенсивностей для ИК и КР спектров, а также подробным анализом резонансных эффектов и полиад. Как недавно отметил Кацюба с сотр. (2013) [490], «по-прежнему существуют существенные сомнения в интерпретации ИК спектров изолированного урацила, при этом основной проблемой является большое число обертонов и комбинационных тонов, имеющих интенсивности переходов, сравнимые с интенсивностями фундаментальных полос».

Наиболее поздняя работа Форнaro с сотр. [489], посвящена изучению серии нуклеиновых оснований, включая урацил. Кроме того, оба недавних исследования по сути одной и той же исследовательской группы [28,489] использовали неполную подборку литературных источников экспериментальных данных [472,476], при этом отнесение полос варьировалось без обсуждения. В более поздней работе [489] сравнивалось качество предсказаний для различных функционалов плотности (DFT) на основе средней абсолютной ошибки (MAE) как критерия степени совпадения между расчетом и экспериментом. Однако, как показало наше исследование, референсные экспериментальные данные не всегда были заимствованы из наилучшего источника.

Вышеуказанные обстоятельства, в том числе, побудили нас провести углубленный ангармонический колебательный анализ урацила на основе систематического метода CVPT2+WK. Важнейшей частью работы явился подробный анализ литературных источников по колебательной спектроскопии урацила и подробное обсуждение отнесений экспериментальных колебательных спектров.

**2. Метод расчета.** Параметры оптимизированной структуры молекулы урацила и определение внутренних координат представлены в Дополнительных Материалах к нашей публикации [216]. Индексация атомов указана на Рисунке 7.25.

Для определения необходимых параметров гамильтониана и свойств ЭОП, расчет нормальных координат проводился с помощью гармонического потенциала MP2/cc-pVTZ. Затем вдоль полученных нормальных координат была построена 9-точечная сетка с шагом  $0.02 \text{ \AA} \times (\text{a.e.m.})^{1/2}$  и определено полудиagonalное кватричное силовое поле. Соответственно, путем дифференцирования доступных из квантово-механического

расчета первых производных дипольного момента и собственно поляризуемости получены редуцированные (ограниченные по числу различных индексов) кубические поверхности дипольного момента и квадратичные – поляризуемости.

Концепция гибридного силового поля не только эффективна экономически, но и является весьма продуктивной стратегией выбора дифференциального уровня точности для расчета различных по степени вклада в итоговое решение параметров гамильтониана. В настоящем исследовании мы использовали гибридный потенциал с литературными гармоническими частотами, полученными методом связанных кластеров CCSD(T) и экстраполяцией к полному базисному набору (CBS) [28], а также рассчитанным нами методом MP2/cc-pVTZ ангармоническим полудиagonalным потенциалом и поверхностями ЭОП.

При проведении расчетом методом CVPT2+WK были выбраны следующие параметры для отбора резонансов Ферми и Дарлинг-Деннисона: «резонансный индекс»  $\Xi^\dagger = 0.05$ , и пороговое значение для «резонансных знаменателей»  $\Delta^\dagger = 300 \text{ см}^{-1}$ . Далее, на дополнительной вариационной стадии расчета были включены все базисные функции  $\Psi_0(\bar{\nu})$ , отвечающие условию  $N_{\max} \leq 2$ , то есть:+++

$$\Psi_0(\bar{\nu}) = \prod_{k=1}^M \psi_k^{(0)}(\nu_k), \quad \sum_{k=1}^M \nu_k \leq N_{\max}. \quad (7.6)$$

Действительно, в случае урцила условие  $N_{\max} = 4$  приводит к слишком большому базису, в то время как условия  $N_{\max} = 2/3$  отвечают 495/5455 базисным функциям, соответственно. Выбор  $N_{\max} = 2$  является, с одной стороны, минимально приемлемым, а с другой – обеспечивает включение всех практически важных двухквантовых колебательных переходов, т.е. первых обертонов и двойных комбинационных тонов. Как показывает наш опыт, использование расширенного базисного набора с  $N_{\max} = 3$  может быть контрпродуктивным. Формально, увеличение базисного набора дает более точные значения энергетических уровней. С другой стороны, добавление трехквантовых базисных функций приводит к перераспределению интенсивностей в сторону дополнительных «темных» состояний, что может вызвать затруднения в идентификации

релевантных состояний, отвечающих наблюдаемым переходам. Как показывает практика, резонансы с участием трехквантовых переходов сравнительно редки.

Для уточнения колебательных отнесений наиболее проблематичной области спектров урацила ( $1790\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ ) с множественными колебательным резонансами мы использовали графическое моделирование спектральных пиков на основе данных по положению энергетических уровней и вероятностей (интенсивностей) соответствующих переходов в спектрах ИК. Для моделирования пиков в ИК спектрах использовалась функция Лоренца (см. § 5.3) с полушириной  $1\text{ см}^{-1}$ .

**3. Обсуждение результатов.** Колебательный анализ урацила проводился с использованием наиболее достоверных исследований по спектроскопии этой молекулы, в том числе: Коларуссо с сотр. [471] – ИК спектры в газовой фазе; Аамуш с сотр. [470,482] – спектры неупругого рассеяния нейтронов (INS), ИК и КР спектры в поликристаллическом состоянии и водных растворах; Иванов с сотр. [477], Лес с сотр. [468], Грэйндурз с сотр. [476], Мальтезе с сотр. [475], и Жесняк с сотр. [472], – ИК спектры урацила в азотной, аргоновой, криптоновой и неоновой матрицах; и Барнс с сотр. [474] – ИК и КР спектры в аргоновой и азотной матрицах.

В данном исследовании сделан акцент на уточнение отнесения фундаментальных переходов урацила. В случае резонансных полиад мы также искали экспериментальные аналоги компонент полиад с достаточной предсказанной интенсивностью, а также нефундаментальных переходов с достаточной собственной интенсивностью. В подразделах (7.4.4) и (7.4.5) рассмотрено колебательное отнесение урацила, разбитое по типам симметрии. Сводка результатов приведена в Таблице 7.23. Мы интерпретируем термин «отнесение» как сопоставление наблюдаемому переходу набора квантовых чисел, многомерного гармонического осциллятора. Отнесение колебаний также можно понимать как привязку колебательных мод к определенным деформациям структурных фрагментов [484]. В литературе часто фигурирует именно такая интерпретация колебательного отнесения с позиций концепции групповых колебаний, которая полезна для первичной интерпретации спектров и анализа эмпирических закономерностей.

Таблица 7.23. Гармонические (MP2/сс-pVTZ и «наилучшие теоретические»<sup>1</sup>), фундаментальные частоты и интенсивности ИК/КР молекулы урацила, рассчитанные методом CVPT2 с использованием гибридной полудиагональной квартичной ППЭ (MP2/сс-pVTZ + «наилучшие теоретические»<sup>1</sup>). Интенсивности ИК представлены в единицах км/моль, абсолютные нормализованные сечения комбинационного рассеяния (КР) представлены в единицах Å<sup>6</sup>/ср.

Мода	Гарм., MP2	Гарм., <sup>1</sup>	Фунд., CVPT2	ИК интен.	КР интен.	Эксперимент (ИК и КР) в газе и аргоновой матрице <sup>2</sup>	Описание ФР и полиад колеба- тельных состояний (ПКС)
1	2	3	4	5	6	7	8
A'							
1	3669.4	3652.7	3486.3	105.	15.2	<b>3484</b> (s) газ <sup>4</sup> . 3484.3 <sup>5</sup> . 3493.9 (He) <sup>6</sup>	Резонанс отсутствует <sup>3</sup>
2	3616.4	3602.2	3435.2	63.5	11.3	<b>3436</b> (s) газ <sup>4</sup> . 3434.5 (48) <sup>5</sup> . 3443.9 (He) <sup>6</sup>	Резонанс отсутствует
3	3292.0	3252.8	3133.6	1.30	5.7	<b>3124</b> (m) газ <sup>4</sup> . 3130 Ar <sup>7</sup>	ФР: $\nu_3$ (40%) * $\nu_6+\nu_{10}$
4	3246.5	3217.5	3081.0	0.58	6.7	<b>3084</b> (m) КР (Ar) <sup>8</sup>	ФР: $\nu_4$ (43%) * $\nu_7+\nu_8$
5	1828.6	1790.0	1761.2	364.	1.9	<b>1764</b> (vs), 1762 (m) КР (Ar) <sup>8</sup>	ПКС: $\nu_5$ (41%) * $\nu_{12}+\nu_{18}$ * $\nu_{10}+\nu_{21}$
6	1790.4	1761.5	1729.5	131.	8.1	<b>1728</b> (vs), 1733 (m) КР (Ar) <sup>8</sup>	ПКС: $\nu_6$ (29%) * $\nu_{12}+\nu_{20}$ * $\nu_{15}+\nu_{17}$
7	1686.2	1677.5	1642.8	27.6	5.6	<b>1641</b> (s) <sup>4</sup> . 1644 (17) <sup>5</sup> . 1643 (m), 1647 (s) КР (Ar) <sup>8</sup>	Резонанс отсутствует
8	1513.4	1505.4	1462.7	81.1	2.6	<b>1461</b> (s) газ <sup>4</sup> . 1472 (m) <sup>8</sup>	ФР: $\nu_8$ (64%) * $\nu_{16}+\nu_{18}$ * $\nu_{14}+\nu_{21}$
9	1427.2	1427.2	1394.1	36.9	0.42	<b>1400</b> (s) газ <sup>4</sup> . 1399 (vs) <sup>8</sup>	Резонанс отсутствует
10	1413.3	1414.0	1382.0	69.1	2.8	<b>1387</b> (s) газ <sup>4</sup> . 1389 (m) <sup>8</sup>	Резонанс отсутствует

Продолжение Таблицы 7.23.

1	2	3	4	5	6	7	8
11	1389.2	1394.0	1351.0	7.66	3.6	<b>1356</b> (sh,m) газ <sup>4</sup> . 1359.3 (1.5) <sup>5</sup> . 1360 (vw), 1360 (m) КР (Ar) <sup>8</sup>	ФР: $v_{11}$ (53%) * $v_{25}+v_{26}$
12	1246.8	1248.2	1214.4	2.00	10.1	<b>1217</b> (w), 1220 (s) КР (Ar) <sup>8</sup> . 1217.4 (1) <sup>5</sup>	Резонанс отсутствует
13	1212.3	1205.3	1179.9	98.8	0.37	<b>1187</b> (s) газ <sup>4</sup> . 1183 (0.24) <sup>9</sup>	Резонанс отсутствует
14	1095.3	1084.2	1060.8	6.67	1.4	<b>1066</b> (w), 1073 (w) <sup>8</sup> . 1068.7 (3), 1075.5 (3) <sup>5</sup>	ФР: $v_{14}$ (76%) * $2v_{19}$
15	992.7	995.4	979.9	4.59	0.15	<b>984.7</b> ИК (Ne), 987.5 (0.8), 981.5 (0.7) <sup>5</sup> . 990, 972 (sh, m) газ <sup>4</sup>	ФР: $v_{15}$ (84%) * $v_{27}+v_{28}$
16	977.0	967.7	947.5	10.4	2.1	<b>952</b> (w) газ <sup>4</sup> . 958.3 (4) <sup>5</sup> 958 (w) ИК, КР (Ar) <sup>8</sup> . 958 <sup>7</sup>	Слабый ФР с $v_{22}$
17	774.9	772.8	751.8	1.29	10.9	<b>761</b> (s) КР (Ar) <sup>8</sup> . 759.2 (1) <sup>5</sup>	ФР: $v_{17}$ (69%) * $2v_{28}$
18	559.0	545.3	535.3	0.04	0.68	<b>538</b> <sup>10</sup> . 536 (w) <sup>8</sup> . 536.4 (4) <sup>5</sup>	ФР: $v_{18}$ (47%) * $v_{19}$ (45%)
19	538.1	540.8	531.1	7.44	6.3	<b>528</b> <sup>10</sup> . 516.5 (12) <sup>5</sup>	ФР: $v_{19}$ (48%) * $v_{18}$ (24%) * $v_{28}+v_{29}$
20	515.4	517.2	510.8	16.1	2.4	<b>512</b> (w) газ <sup>4</sup>	Резонанс отсутствует
21	385.7	387.4	385.6	19.1	3.0	<b>395</b> (w) газ <sup>4</sup>	Резонанс отсутствует

Продолжение Таблицы 7.23.

1	2	3	4	5	6	7	8
A"							
22	968.9	973.3	955.9	0.45	1.2	<b>958</b> (w) КР (Ar) <sup>8</sup>	Слабый ФР с $\nu_{16}$
23	817.8	813.6	803.2	51.6	0	<b>802</b> (w) газ <sup>4</sup> . 804.0 (22) <sup>5</sup>	Резонанс отсутствует
24	762.8	765.2	756.1	29.2	0	<b>757</b> (w) газ <sup>4</sup> . 756.5 (12) <sup>5</sup>	Резонанс отсутствует
25	735.2	727.6	715.8	8.92	1.6	<b>717</b> (w) газ <sup>4</sup> . 717.4 (3) <sup>5</sup>	Резонанс отсутствует
26	691.6	670.3	651.4	32.4	0.50	<b>660</b> (w) газ <sup>4</sup> . 661.5, 657.9 ИК (Kr) <sup>5</sup> . 661 (0.17) ИК (Ar) <sup>9</sup>	ФР: $\nu_{26}$ (48%) * $\nu_{20}+\nu_{30}$
27	562.2	558.7	549.4	42.4	0.10	<b>545</b> (w) газ <sup>4</sup> . 551.2 (24) <sup>5</sup>	Резонанс отсутствует
28	394.8	387.9	384.4	24.0	0.65	<b>374</b> (vw) газ <sup>4</sup>	Резонанс отсутствует
29	163.2	159.1	157.9	0.30	3.9	<b>166</b> <sup>10,11</sup>	Резонанс отсутствует
30	146.4	140.4	139.7	0.82	0.04	<b>149</b> УФ <sup>12</sup>	Резонанс отсутствует

<sup>1</sup> Работа [28].<sup>2</sup> Величины в скобках отвечают относительным интенсивностям.

Жирный шрифт указывает на выбранное значение фундаментальной частоты колебаний.

<sup>3</sup> Ферми резонанс (ФР) считается отсутствующим при доле фундаментального колебательного состояния >85%.<sup>4</sup> Работа [471].    <sup>5</sup> Работа [477].    <sup>6</sup> Работа [480].<sup>7</sup> Работа [472].    <sup>8</sup> Работа [474].    <sup>9</sup> Работа [473].<sup>10</sup> Работа [470].    <sup>11</sup> Работа [482].    <sup>12</sup> Работа [491].

**Блок симметрии A'.** Две фундаментальные частоты, ответственные за валентные колебания N–H связей, расположены выше  $3400\text{ см}^{-1}$ . Коларуссо с сотр. [471] измерил следующие частоты колебаний в газовой фазе,  $\nu_1 = 3484\text{ см}^{-1}$  (s) и  $\nu_2 = 3436\text{ см}^{-1}$  (s). Чой и Миллер [480] недавно измерили частоты и интенсивности  $\nu_1$  и  $\nu_2$  в гелиевых нано каплях; экспериментальные значения равны  $3493.9\text{ см}^{-1}$  ( $A = 117\text{ км/моль}$ ) и  $3443.9\text{ см}^{-1}$  ( $A = 72\text{ км/моль}$ ), соответственно. Наш расчет предсказывает положения и интенсивности этих невозмущенных резонансами полос, равные  $3486.3\text{ см}^{-1}$  ( $A = 105\text{ км/моль}$ ) и  $3435.2\text{ см}^{-1}$  ( $A = 64\text{ км/моль}$ ). Сравнивая предсказанные частоты и интенсивности с их экспериментальными аналогами в газовой фазе, полученные Чоем и Миллером [480], легко видеть, что отклонения предсказанных значений от эксперимента составляет  $\sim 0.1\%$  для частот и примерно  $10\text{-}15\%$  для интенсивностей, в то время как отношение интенсивностей предсказано с точностью  $\sim 3\%$ .

Фундаментальные частоты  $\nu_3$  и  $\nu_4$ , отвечающие растяжению валентных связей C–H, участвуют в множественном ФР с обертонами  $\nu_7+\nu_8$  и  $\nu_6+\nu_{10}$ , образуя полиаду. Наиболее высокое по энергии состояние ( $40\%$  доля  $\nu_3$ ) с теоретическим значением  $3133.6\text{ см}^{-1}$  наблюдаемо как в газофазном ИК спектре [471],  $3124\text{ см}^{-1}$  (m), так и в аргоновой матрице [476],  $3130\text{ см}^{-1}$ . Наиболее низкое по энергии состояние указанной полиады с  $43\%$ -ной долей  $\nu_4$  имеет незначительную ИК интенсивность, однако наблюдаемо в спектре КР как пик  $3084\text{ см}^{-1}$  (m) [474], отнесенный к  $\nu_3$ .

Область  $\sim 1650\text{-}1800\text{ см}^{-1}$ , содержащая фундаментальные частоты  $\nu_5$  и  $\nu_6$  (A') и множество других сильных полос, [472,483,474,468,477,471], является, пожалуй наиболее сложной для колебательного анализа ввиду наличия множественных ФР. Для адекватного теоретического описания этой полиады состояний необходимо выделить релевантный блок состояний в матрице Гамильтона, рассчитать коэффициенты взаимодействия и диагонализировать указанный блок. Используемая нами процедура расчета автоматически учитывает все одно- и двухквантовые состояния и рассчитывает перекрестные матричные элементы. Как показывает расчет, фундаментальные состояния  $\nu_5$  и  $\nu_6$  активно смешиваются со следующими 12 комбинационными тонами:  $\nu_9+\nu_{21}$ ,  $\nu_{10}+\nu_{21}$ ,  $\nu_{11}+\nu_{21}$ ,  $\nu_{12}+\nu_{18}$ ,  $\nu_{12}+\nu_{19}$ ,  $\nu_{12}+\nu_{20}$ ,  $\nu_{13}+\nu_{18}$ ,  $\nu_{13}+\nu_{19}$ ,  $\nu_{13}+\nu_{20}$ ,  $\nu_{15}+\nu_{17}$ ,  $\nu_{16}+\nu_{17}$ , и  $\nu_{22}+\nu_{23}$ .



Для фундаментальной частоты  $\nu_5$  расчет предсказывает состояние  $1761.2 \text{ см}^{-1}$  с ИК интенсивностью  $364 \text{ км/моль}$  и КР интенсивностью  $2.0 \text{ Å}^6/\text{ср}$ . Доля  $\nu_5$  в этом уровне равна  $41\%$ , он смешан главным образом с  $\nu_{12}+\nu_{18}$  и  $\nu_{10}+\nu_{21}$ . Соответствующая наблюдаемая [474] полоса в аргоновой матрице в ИК спектре имеет частоту  $1764 \text{ см}^{-1}$  (vs), а в КР спектре –  $1762 \text{ см}^{-1}$  (m); она была корректно отнесена к  $\nu_5$  экспериментальными исследователями [474]. Степень смешения и перераспределения интенсивностей для фундаментального состояния  $\nu_6$  более значительна по сравнению с  $\nu_5$ :  $\nu_6$  присутствует в примерно равных долях в двух состояниях,  $1729.5 \text{ см}^{-1}$  ( $29\%$ ,  $131 \text{ км/моль}$ ,  $8 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ) и в  $1753.4 \text{ см}^{-1}$  ( $27\%$ ,  $77 \text{ км/моль}$ ,  $10 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ). Отвечающие им экспериментальные пики суть  $1728$  (vs) и  $1761 \text{ см}^{-1}$  (vs) в ИК, а также  $1733$  (m) и  $1762 \text{ см}^{-1}$  (m) в КР спектрах [474]. Гармонические частоты  $\omega_5$  и  $\omega_6$  отличаются на  $28.5 \text{ см}^{-1}$ , и в то же время пик  $1729.5 \text{ см}^{-1}$  в два раза более интенсивен, чем  $1753.4 \text{ см}^{-1}$ , поэтому мы выбираем первый из них для отнесения к  $\nu_6$ . Этот выбор согласуется с отнесением Форнано с сотр. [489] и исправляет отнесение, сделанное в работе [485]. Таблица 7.24 суммирует отнесение других сильных полос в этой части спектра, отвечающих вышеуказанным комбинационным тонам.

Для наглядной презентации результатов, представленных в Таблице 7.24, удобна графическая симуляция спектра. Для моделирования пиков в ИК спектрах использовалась функция Лоренца (см. § 5.3) с полушириной  $1 \text{ см}^{-1}$ . Полученная иллюстрация представлена на Рисунке 7.26. Визуальное сравнение симулированного ИК спектра с экспериментальным [478] обнаруживает значительную степень сходства. Этот результат служит в пользу подтверждения эффективности используемой нами неэмпирической методики ангармонического колебательного анализа CVPT2+WK. Как мы убедились, в случае множественных резонансов при моделировании очень важно использовать достаточно точные значения гармонических частот, что подтверждает необходимость коррекции гармонической части потенциала с помощью наиболее продвинутых методов моделирования электронной структуры.

Таблица 7.24. Колебательные полиады для области  $1680\text{-}1800\text{ см}^{-1}$ , содержащей фундаментальные частоты  $\nu_5$  и  $\nu_6$ . ИК интенсивности представлены в единицах  $\text{км/моль}$ , абсолютные нормализованные сечения КР представлены в единицах  $10^{-48}\text{ см}^6/\text{ср}$ . Жирный шрифт указывает на выбранные фундаментальные колебания.

Колеб. сост.	Ангарм. частота <sup>1</sup>	ИК инт.	КР инт.	Экспер. ИК и КР частоты в матрице	Описание полиады
1	2	3	4	5	6
1	1688.2	15.1	0.16	1698 (ms) (Ar) $\nu_{13}+\nu_{20}$ . <sup>2</sup> 1698.4 (Ar), 1695.2 (Ne) <sup>3</sup>	$\nu_{13}+\nu_{20}$ (89%) * $\nu_{12}+\nu_{20}$
2	1697.0	119.	4.32	1706 (vs) (Ar), КР: 1707 (m). <sup>2</sup> 1698.4 (Ar), 1695.2 (Ne) <sup>3</sup>	$\nu_{16}+\nu_{17}$ (66%) * $\nu_6$ (16%)
3	1710.5	29.4	2.71	1706 (vs) (Ar), КР: 1707 (m). <sup>2</sup> 1706.4, 1705.3, 1703.5 (Ar), 1705 (Ne) <sup>3</sup>	$\nu_{13}+\nu_{19}$ (56%) * $\nu_{16}+\nu_{17}$ * $\nu_6$ (8%)
4	1717.7	18.6	0.67	1718 (m) (Ar), <sup>2</sup> 1717.3 (Ar) 1716.1 (Ne) <sup>3</sup>	$\nu_{13}+\nu_{18}$ (78%) * $\nu_{12}+\nu_{20}$
5	1720.6	24.0	3.01	1718 (m) (Ar), КР: 1722 (m). <sup>2</sup> 1717.3 (Ar), 1716.1 (Ne) <sup>3</sup>	$\nu_{12}+\nu_{20}$ (60%) * $\nu_{13}+\nu_{19}$
6	1729.5	131.	8.11	<b>1728</b> (vs) (Ar), КР: 1733 (m). <sup>2</sup> 1728 <sup>4</sup> 1728.2, 1731.3, 1730.3 (Ar), 1732.3 (Ne) <sup>3</sup>	<b><math>\nu_6</math></b> (29%) * $\nu_{12}+\nu_{20}$ * $\nu_{15}+\nu_{17}$ * $\nu_{13}+\nu_{19}$
7	1735.7	65.1	0.84	1733 (s), 1731 (s) (Ar). <sup>2</sup> 1733.2 (Ar), 1738.1 (Ne) <sup>3</sup>	$\nu_{15}+\nu_{17}$ (68%)

Продолжение Таблицы 7.24.

1	2	3	4	5	6
8	1741.8	13.8	0.89	1741 (s) (Ar). <sup>2</sup> 1741 (Ar), 1740.8, 1744.4 (Ne) <sup>3</sup>	$v_{11}+v_{21}$ (85%)
9	1752.2	52.5	0.22	1757 (vs) (Ar). <sup>2</sup> 1757.5 (Ar), 1757.8 (Ne) <sup>3</sup>	$v_{12}+v_{18}$ (64%) * $v_{22}+v_{23}$
10	1753.4	77.6	9.82	1761 (vs) (Ar), KP: 1762 (m) (Ar). <sup>2</sup> 1760. <sup>4</sup> 1761.4 (Ar), 1757.8 (Ne) <sup>3</sup>	$v_6$ (27%) * $v_{12}+v_{19}$ (36%) * $v_5$ (13%)
11	1758.3	10.5	0.28	1762.8 (Ar), 1757.8 (Ne). <sup>3</sup> 1762. <sup>4</sup>	$v_{22}+v_{23}$ (75%) * $v_{12}+v_{19}$
12	1761.2	364.	1.90	<b>1764</b> (vs) (Ar). <sup>2</sup> 1763.7 (Ar), 1766.7 (Ne) <sup>3</sup>	$v_5$ (41%) * $v_{12}+v_{18}$ * $v_{10}+v_{21}$
13	1767.2	112.	1.06	1774 (s) (Ar). <sup>2</sup> 1770.2 (Ar), 1772.2 (Ne) <sup>3</sup>	$v_{10}+v_{21}$ (79%) * $v_5$ (18%)
14	1776.1	20.2	0.22	1774 (s) (Ar). <sup>2</sup> 1774.3 (Ar), 1776.1, 1779.3 (Ne) <sup>3</sup>	$v_9+v_{21}$ (94%)

<sup>1</sup> Рассчитано с использованием метода CVPT2, гибридной полудиagonalной ППЭ MP2/cc-pVTZ + CCSD(T)/CBS [28], и поверхностями ЭОП на уровне MP2/cc-pVTZ.

<sup>2</sup> Работа [474].

<sup>3</sup> Работа [477].

<sup>4</sup> Работа [473].

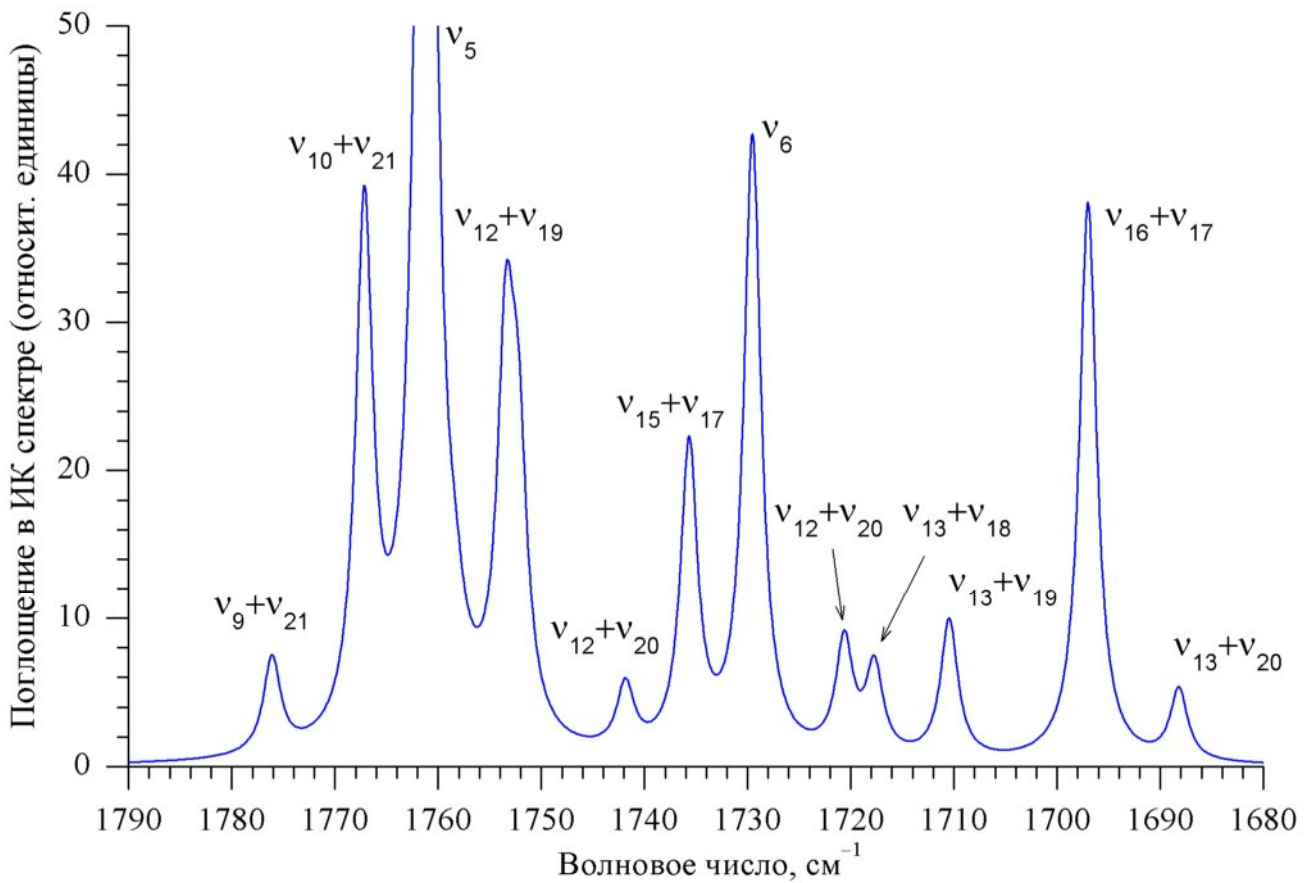


Рисунок 7.26. Симулированный ИК спектр урацила в области 1790-1680  $\text{cm}^{-1}$ .

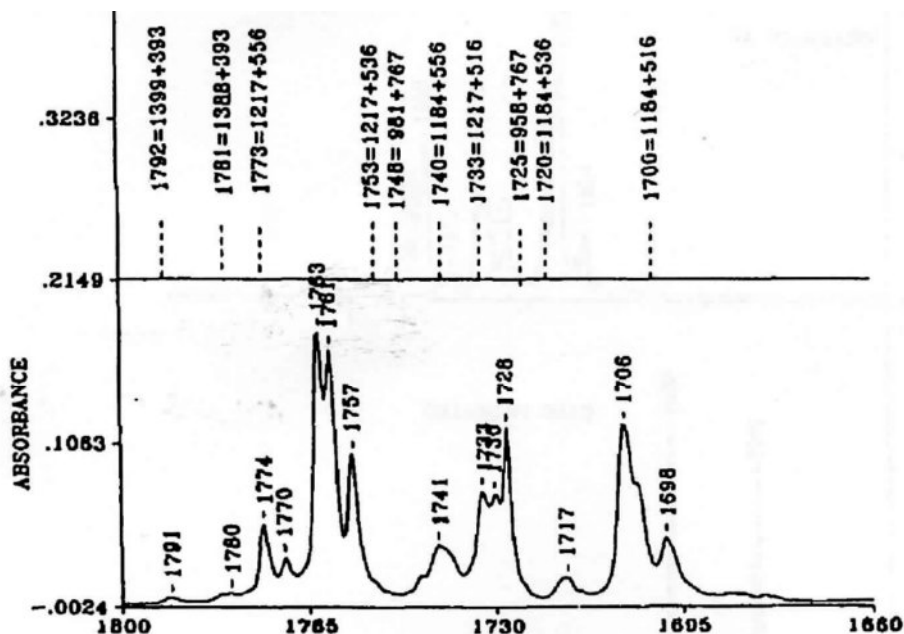


Figure 4. Experimental spectrum of uracil in the carbonyl region (bottom), compared with the positions of low frequency combinations (top) located in the carbonyl region which are likely to be involved in Fermi resonance with the two fundamental "carbonyl" normal modes.

Рисунок 7.27. Фрагмент экспериментального спектра урацила, воспроизведенный из работы [478] (Szczepaniak *et al.* // Pol. J. Chem., 1998, 72:402).

Для состояния  $\nu_7$  доминирует (93%) соответствующая базисная функция нулевого приближения. Расчетная частота  $1642.9 \text{ см}^{-1}$  согласуется с наблюдаемой полосой в ИК спектре  $1643 \text{ см}^{-1}$  (m) и полосой в КР спектре  $1647 \text{ см}^{-1}$  (s) [474]. В этом спектральном диапазоне присутствует еще одна интенсивная ИК полоса  $1517 \text{ см}^{-1}$  ( $A = 6$  отн.ед.) [477]. Наш расчет объясняет ее как обертоном  $2\nu_{17}$  с частотой  $1518.4 \text{ см}^{-1}$  и ИК интенсивностью 4 км/моль, очевидно заимствованной из близлежащих «ярких» состояний.

Следующая фундаментальная частота  $\nu_8$  также может быть легко отнесена, поскольку уровень энергии  $1462.7 \text{ см}^{-1}$  имеет доминирующий вклад от состояния нулевого приближения (64%), а его ИК интенсивность равна 81.1 км/моль. Доля каждого из других состояний не превышает 10%. Экспериментальные полосы, наблюдаемые в ИК спектрах в газовой фазе и в матричной изоляции (Ar), суть  $1461 \text{ см}^{-1}$  (s) [471] и  $1472 \text{ см}^{-1}$  (ms) [474], соответственно, очевидно интерпретируются как  $\nu_8$  [474].

Фундаментальные частоты  $\nu_9$ ,  $\nu_{10}$ , и  $\nu_{13}$  могут быть надежно отнесены, поскольку они очень интенсивны в ИК и слабо взаимодействуют с «темными» состояниями, доли отвечающих им нулевых состояний превышают 80%. Соответствующие им предсказанные частоты  $1394.1 \text{ см}^{-1}$  (37 км/моль),  $1382.0 \text{ см}^{-1}$  (69 км/моль), и  $1180.0 \text{ см}^{-1}$  (99 км/моль) хорошо согласуются с наблюдаемыми в ИК спектре газа полосами  $1400$  (s),  $1387$  (s) и  $1187$  (s)  $\text{см}^{-1}$  [471]. В этот частотном диапазоне в ИК присутствует дополнительный пик  $1304 \text{ см}^{-1}$  (w) [474], которые можно отнести к обертоном  $2\nu_{26}$ , поскольку теория предсказывает частоту  $1290 \text{ см}^{-1}$  с интенсивностью 14 км/моль.

Свободная от резонансов фундаментальная частота  $\nu_{12}$  ( $1214.4 \text{ см}^{-1}$ ) имеет слабую интенсивность в ИК, но достаточно сильную в КР (2 км/моль,  $10 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ). Этот переход не зарегистрирован в газовой фазе (ИК) [471], в то время как в аргоновой матрице [474] наблюдались пики  $1217 \text{ см}^{-1}$  (w, ИК) и  $1220 \text{ см}^{-1}$  (s, КР), соответственно, которые хорошо согласуются с теоретически предсказанными интенсивностями.

Для фундаментальной частота  $\nu_{11}$  предсказан сильный ФР дублет с тоном  $\nu_{25} + \nu_{26}$ :  $1351.0 \text{ см}^{-1}$  (53%, 7.7 км/моль,  $3.6 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ) и  $1373.7 \text{ см}^{-1}$  (26%, 0.36 км/моль,  $2.2 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ). Оба перехода наблюдаются в газовой фазе [471],  $1356 \text{ см}^{-1}$  (sh,m) и  $1371 \text{ см}^{-1}$  (sh,m), а также в аргоновой матрице,  $1360$  и  $1373 \text{ см}^{-1}$  [474], при этом в другой работе были получены несколько отличные частоты для этих пиков,  $1357$  и  $1378 \text{ см}^{-1}$  [473].

Слабый ФР с обертоном  $2\nu_{19}$  для состояния  $\nu_{14}$ , образует предсказанный дублет  $1060.8 \text{ см}^{-1}$  (76%  $\nu_{14}$  и 11%  $2\nu_{19}$ ) и  $1068.0 \text{ см}^{-1}$  (10%  $\nu_{14}$  и 81%  $2\nu_{19}$ ). Этот дублет не

разрешен в газовой фазе и наблюдается как единая полоса  $1082 \text{ см}^{-1}$  (m) [471], хотя в матрично-изолированной форме (аргон) он наблюдается как пара полос  $1066 \text{ см}^{-1}$  (w) и  $1073 \text{ см}^{-1}$  (w) с равными интенсивностями [474]. В неоновой матрице также наблюдались два пика равной интенсивности,  $1072.3$  и  $1064 \text{ см}^{-1}$  [477]. Наша модель верно предсказывает ФР расщепление в  $7 \text{ см}^{-1}$  между состояниями этой диады. В соответствии с предсказанными вкладами невозмущенных состояний, полосу с меньшей частотой  $1066 \text{ см}^{-1}$  следует интерпретировать в качестве  $\nu_{14}$ . Этот выбор не подтверждает величину  $1076 \text{ см}^{-1}$  для  $\nu_{14}$ , указанную в работе Форнаро с сотр. [489].

В этом же частотном диапазоне в аргоновой матрице присутствует одна довольно сильная полоса  $1100 \text{ см}^{-1}$  (w) [474] или  $1102.4 \text{ см}^{-1}$  ( $A = 5$  отн.ед.) [477]. Наш расчет объясняет эту полосу как обертоны  $2\nu_{27}$  ( $1098.3 \text{ см}^{-1}$ ) с необычной высокой ИК интенсивностью. Барнс с сотр. [474] ошибочно отнес эту полосу к  $2\nu_{18}$ , теоретическая интенсивность которой равна  $0.1 \text{ км/моль}$ .

Фундаментальное состояние  $\nu_{15}$  с предсказанной частотой  $979.9 \text{ см}^{-1}$  слабо возмущено ФР с тоном  $\nu_{27} + \nu_{28}$ , лежащим ниже ( $\sim 935 \text{ см}^{-1}$ ). Теоретическая интенсивность  $\nu_{15}$  равна  $4.59 \text{ км/моль}$ , в то время как ее активность в КР сравнительно мала. Согласно исследованию в аргоновой матрице Иванова с сотр. [477], в этом районе присутствуют два пика,  $987.5$  и  $981.5 \text{ см}^{-1}$ , в то время как в неоновой матрице наблюдается только один пик,  $984.7 \text{ см}^{-1}$ . Барнс с сотр. [474] также наблюдал одиночный нечеткий пик в аргоновой матрице,  $982 \text{ см}^{-1}$  (сл.). Возможной причиной появления двух пиков вместо одного является эффект упорядоченности молекул в элементарной ячейке и наличием различных ориентаций. Наш теоретический расчет с ограничением колебательного возбуждения для вариационной стадии двумя квантами возбуждения не дает объяснения природе этого дублета. В итоге, мы выбираем значение для неоновой матрицы Иванова с сотр. [477]; оно близко к значению Барнса с сотр. [474].

Фундаментальное колебание  $\nu_{16}$  не возмущено ФР и может быть легко отнесено. Предсказанная частота  $947.5 \text{ см}^{-1}$  хорошо согласуется с газофазным значением  $952 \text{ см}^{-1}$  (w) [471] и со значением, полученным в аргоновой матрице  $958 \text{ см}^{-1}$  (w), одинаковым в ИК и КР спектрах [474].

Следующее колебание,  $\nu_{17}$ , существенно возмущено ФР с комбинационным тоном  $2\nu_{28}$ . Состояние с преобладающей долей  $\nu_{17}$  ( $751.8 \text{ см}^{-1}$ ) гораздо сильнее проявляет себя в спектре КР, чем в ИК, его интенсивность в КР равна  $11 \text{ Å}^6/\text{ср}$  против  $1.3 \text{ км/моль}$  в ИК.

Состояние  $\nu_{17}$  близко расположено к фундаментальному уровню  $\nu_{24}$  другого типа симметрии ( $A''$ ) с частотой  $756.1 \text{ см}^{-1}$ , который имеет высокую интенсивность в ИК спектре ( $A = 29 \text{ км/моль}$ ), так что в результате экспериментальное наблюдение  $\nu_{17}$  в ИК становится весьма затруднительным. Однако, интенсивность КР для  $\nu_{24}$  равна нулю, так что пик  $761 \text{ см}^{-1}$  (s) [474] в КР спектре в аргоновой матрице несомненно относится к  $\nu_{17}$ . В недавнем теоретическом исследовании колебательного ангармонизма урацила Пущарини с сотр. [28] и Форнаро с сотр. [489], воспроизведенная экспериментальная частота  $\nu_{17}$  была заимствована из ИК спектров в матричной изоляции [472,476], в данные КР не были приняты во внимание. Поскольку полосы для переходов  $\nu_{17}$  и  $\nu_{24}$  находятся очень близко друг к другу в ИК спектрах матрично-изолированного урацила ( $757$  и  $759 \text{ см}^{-1}$ , [476]) а в газовой фазе (ИК) наблюдаются как одиночный пик  $757 \text{ см}^{-1}$  (w) [471], для более надежного отнесения критически важно принимать во внимание интенсивности как в ИК, так и в КР спектрах. Партнером по резонансу Ферми для  $\nu_{17}$  является обертоном  $2\nu_{28}$ . Соответствующий теоретический возмущенный уровень  $777.8 \text{ см}^{-1}$  (69% of  $2\nu_{28}$  и 30% of  $\nu_{17}$ ) имеет предсказанную ИК интенсивность  $3.39 \text{ км/моль}$  и наблюдался экспериментально в работе Сьюзи и Арда [467] как пик  $781 \text{ см}^{-1}$  (w), хотя и был ошибочно отнесен к  $\nu_{17}$ .

Область  $530\text{-}560 \text{ см}^{-1}$  весьма затруднительна для отнесений. Она содержит фундаментальные состояния  $\nu_{18}$  и  $\nu_{19}$ , вовлеченные в множественные резонансы Ферми, а также невозмущенное состояние  $\nu_{27}$  ( $A''$ ) с теоретической частотой  $549.4 \text{ см}^{-1}$ , которое имеет сильную интенсивность в ИК спектр (предсказанная величина  $42 \text{ км/моль}$ ). Единственный газофазный пик в ИК в этой области частот –  $545 \text{ см}^{-1}$  (w) [471], он однозначно соответствует к  $\nu_{27}$ . Экспериментальная работа по ИК спектрам урацила в матричной изоляции Иванова с сотр. [477] обнаружила полосу  $551.2 \text{ см}^{-1}$  как наиболее интенсивную ( $A = 24 \text{ отн.ед.}$ ) в этой области, что служит доказательством нашего отнесения. Радченко с сотр. [473] выполнил количественные измерения интенсивностей полос в этой области; полоса  $550 \text{ см}^{-1}$  оказалась наиболее сильной в этом диапазоне. Барнс с сотр. [474] также отнес полосу  $551 \text{ см}^{-1}$  (m) к  $\nu_{27}$ . Недавняя теоретическая работа Форнаро с сотр. [489] отнесла  $\nu_{27}$  к более высокому по частоте пику  $562 \text{ см}^{-1}$ , заимствованному из работы [476], тем самым изменив изначально верное отнесение Барнса с сотр. [474] полосы  $551 \text{ см}^{-1}$  к  $\nu_{27}$ .

Для отнесения  $\nu_{18}$  и  $\nu_{19}$  необходимо проанализировать вклады состояний нулевого приближения и интенсивности для теоретической резонансной триады  $\nu_{18}$ ,  $\nu_{19}$ , и  $\nu_{28}+\nu_{29}$ . Более низкое по энергии состояние  $531.1 \text{ см}^{-1}$  имеет доминирующий (48%) вклад  $\nu_{19}$ , но также содержит почти равные доли  $\nu_{18}$  и  $\nu_{28}+\nu_{29}$ . Колебательный переход в это состояние достаточно слаб как в ИК ( $2.1 \text{ км/моль}$ ), так и в КР спектре ( $3.7 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ). Близлежащее состояние  $535.3 \text{ см}^{-1}$  имеет почти равные доли  $\nu_{18}$  и  $\nu_{19}$ , однако оно более интенсивно и в ИК спектре ( $7.5 \text{ км/моль}$ ) и в КР ( $6.3 \text{ Å}^6/\text{ср}$ ). Аамуш с сотр. [470] наблюдал оба перехода в спектре КР ( $538$  и  $528 \text{ см}^{-1}$ ) и лишь одну полосу в ИК,  $534 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно, мы относим полосы КР  $538 \text{ см}^{-1}$  и  $528 \text{ см}^{-1}$  к  $\nu_{18}$  и  $\nu_{19}$ , соответственно. Убедительное доказательство нашего отнесения для  $\nu_{27}$  и  $\nu_{18}$  получается при сравнении их теоретических ИК интенсивностей ( $42.2$  и  $7.4 \text{ км/моль}$ ) и их экспериментальных относительных интенсивностей в аргоновой матрице для пиков  $551.2$  и  $536.4 \text{ см}^{-1}$  ( $A = 24$  и  $4$  отн.ед., соответственно), измеренных Ивановым с сотр. [477]. Как легко видеть, соотношения теоретических и экспериментальных интенсивностей близки. В этой области также имеются два наблюдаемых пика в аргоновой матрице для ИК,  $555$  (w) и  $559 \text{ см}^{-1}$  (w) [474], которые также наблюдались в работах [468,477]. Мы полагаем, что они являются компонентами ФР триады и обусловлены комбинационным состоянием  $\nu_{28}+\nu_{29}$ . В этой области спектра наше отнесение имеет значительные отличия от сделанных в работах [28,489].

Две последние фундаментальные частоты в блоке  $A'$ ,  $\nu_{20}$  и  $\nu_{21}$ , не возмущены резонансами и имеют высокие предсказанные интенсивности в ИК. Предсказанные значения частот  $510.8$  и  $385.6 \text{ см}^{-1}$  хорошо согласуются с газофазными пиками в ИК:  $512 \text{ см}^{-1}$  (w) и  $395 \text{ см}^{-1}$  (w) [471], соответственно, а также с частотами, измеренные в аргоновой матрице [477]:  $516.5 \text{ см}^{-1}$  и  $391 \text{ см}^{-1}$  (m), соответственно [474].

**Блок симметрии  $A''$ .** В этом блоке симметрии все фундаментальные колебания, кроме  $\nu_{26}$ , свободны от ФР. Отнесение колебания  $\nu_{27}$  было сделано выше, поскольку соответствующий пик перекрывается пиками для колебаний типа  $A'$ .

Литературное отнесение близко расположенных колебаний  $\nu_{15}$ ,  $\nu_{16}$ , и  $\nu_{22}$  носит противоречивый характер [472,474,476,28,489]. В двух недавних теоретических исследованиях спектров урацила высокого уровня [28,489], отнесения трех фундаментальных частот  $\nu_{15}$ ,  $\nu_{16}$ , и  $\nu_{22}$  выбирались различными без пояснений. В ранних работах [472,474] полосы  $846 \text{ см}^{-1}$  (в азотной матрице, работа [472]) и  $842 \text{ см}^{-1}$  (vw) (в



аргоновой матрице, работа [474]) были отнесены к колебанию  $\nu_{22}$ . Как предсказывает расчет, эта полоса расположена на  $100 \text{ см}^{-1}$  выше.

Самая высокая по энергии в этом блоке симметрии полоса  $\nu_{22}$  ( $955.9 \text{ см}^{-1}$ ) имеет существенно более низкую ИК интенсивность ( $0.45 \text{ км/моль}$ ), чем интенсивность близкой полосы  $\nu_{16}$  ( $947.5 \text{ см}^{-1}$ ), равную  $10.35 \text{ км/моль}$ . Очевидно, полоса  $\nu_{22}$  маскируется полосой  $\nu_{16}$ ; большинство экспериментальных работ не выявили ее как индивидуальную полосу [468,473,474,476,477]. Их интенсивности в спектрах КР имеют одинаковый порядок величины (см. Таблица 7.23). Барнс с сотр. [474] наблюдал единый пик  $958 \text{ см}^{-1}$  как в ИК, так и в КР спектрах. Мы полагаем, что полоса  $958 \text{ см}^{-1}$  в КР может быть отнесена к  $\nu_{22}$ , что согласуется с выбором Форнарро с сотр. [489], однако для подтверждения этого отнесения требуются дальнейшие исследования. В этом же спектральном диапазоне имеется еще один пик в КИ, равный  $842 \text{ см}^{-1}$  (vw). Барнс с сотр. [474] отнес его к  $\nu_{22}$ , однако он вероятно относится к комбинационному тону  $\nu_{25}+\nu_{30}$ , предсказанная частота которого равна  $853.3 \text{ см}^{-1}$  ( $A = 0.32 \text{ км/моль}$ ).

Фундаментальное колебание  $\nu_{23}$  ( $803.2 \text{ см}^{-1}$ ) не возмущено резонансами и имеет сильную предсказанную ИК интенсивность ( $51.6 \text{ км/моль}$ ), и нулевую в КР. В эксперименте к нему относится газофазная полоса  $802 \text{ см}^{-1}$  (w) и полоса  $804 \text{ см}^{-1}$  (s) в аргоновой матрице [468,474,476,477]. Следующее колебание,  $\nu_{24}$ , также легко отнести несмотря на его близость к  $\nu_{17}$  ( $A'$ ), поскольку они имеют противоположное соотношение интенсивностей в ИК и КР спектрах. Предсказанная частота для  $\nu_{24}$  равна  $756.1 \text{ см}^{-1}$  с сильное ИК интенсивностью ( $A = 29 \text{ км/моль}$ ), что хорошо согласуется в наблюдаемым пиком в ИК, равным  $757 \text{ см}^{-1}$  (w) в газовой фазе [471], и совпадающим пиком в аргоновой матрице  $757 \text{ см}^{-1}$  (s) [474,477]. Интенсивность КР для  $\nu_{24}$  равна нулю, в то время как  $\nu_{17}$  весьма интенсивен (см. обсуждение выше).

Хотя фундаментальное колебание  $\nu_{25}$  должно наблюдаться в ИК и КР спектрах (см. Таблицу 7.23), его экспериментальное доказательство найдено лишь в ИК спектрах. Его газофазный пик в ИК, равный  $717 \text{ см}^{-1}$  (w) [471], а также близкие по частоте значения в аргоновой матрице [468,473,474,476,477] очевидно относятся к  $\nu_{25}$ .

Согласно расчету, колебание  $\nu_{26}$  возмущено ФР с тоном  $\nu_{20}+\nu_{30}$ , образуя интенсивный в ИК дублет  $648.4$  и  $651.4 \text{ см}^{-1}$ . Эти переходы наблюдаются экспериментально в аргоновой матрице в виде пиков  $659.5$  и  $657.3 \text{ см}^{-1}$  [477], в то время как в газовой фазе был найден лишь один пик,  $660 \text{ см}^{-1}$  (w), что вероятно обусловлено сложностью

разделения  $Q$ -ветвей в условиях наложения полос [471]. Этот пример иллюстрирует трудности интерпретации экспериментальных спектров при отсутствии расчетных данных, предсказывающих наличие полиад вместо одиночных пиков.

В близлежащей области спектра наблюдается пара пиков в аргоновой матрице, 682 и 685  $\text{см}^{-1}$  [472], которые почти не смещены в азотной матрице, 682 и 686  $\text{см}^{-1}$  [474]; хотя в газовой фазе наблюдается одиночный пик 692  $\text{см}^{-1}$  (w). Пуццарини с сотр. [28], а также ранее Тен с сотр. [391] объяснили эти пики как комбинационные тона  $\nu_{19}+\nu_{30}$  и  $\nu_{18}+\nu_{30}$ , соответственно. Наш расчет здесь предсказывает диаду 675.5 и 678.8  $\text{см}^{-1}$  с доминированием состояний  $\nu_{19}+\nu_{30}$  и  $\nu_{18}+\nu_{30}$ , соответственно. Наш расчет объясняет эффект заимствования интенсивностей для этих отчетливых полос за счет близлежащих фундаментальных уровней и наличия соответствующих перекрестных членов в матрице гамильтона, которые имеют порядок 3-6  $\text{см}^{-1}$ . Оказывается, тон  $\nu_{18}+\nu_{30}$  заимствует интенсивность от  $\nu_{25}$  и  $\nu_{26}$ , в то время как  $\nu_{19}+\nu_{30}$  заимствует лишь от  $\nu_{26}$ . При этом оба указанных комбинационных состояния связаны резонансом Дарлинга-Деннисона типа 11-11, который обуславливает некоторое смещение уровней.

Напомним, что отнесение колебания  $\nu_{27}$  обсуждалось выше. Следующее фундаментальное колебание,  $\nu_{28}$ , проявляет себя как в газовой фазе, так и в аргоновой матрице в виде пика 374  $\text{см}^{-1}$  (w) [471], что хорошо коррелирует с предсказанием достаточно интенсивности этого перехода в ИК спектре.

Отнесение двух остающихся колебаний,  $\nu_{29}$  и  $\nu_{30}$ , носит условный характер, поскольку они имеют низкую интенсивность, а соответствующие частоты выходят за рамки обычных экспериментальных методов. В двух экспериментальных исследованиях наблюдались переходы, которые коррелируют с энергиями, предсказанными для  $\nu_{29}$  и  $\nu_{30}$ . Фудзии с сотр. [491] изучали спектры люминесценции урацила в сверхзвуковой струе и сделали отнесение полос 205 и 149  $\text{см}^{-1}$  к  $\nu_{29}$  и  $\nu_{30}$ , соответственно. Аамуш с сотр. [470,482] получили спектры неэластичного рассеяния нейтронов (INS) и низкочастотные КР спектры поликристаллических образцов урацила, получив значения частот для пиков, равные 216, 201, 166, 130 и 93  $\text{см}^{-1}$  (INS) и 132, 100 и 75  $\text{см}^{-1}$  (КР при  $T = 15^\circ\text{K}$ ). Эти множественные пики могут соответствовать колебаниям твердого вещества в кристаллической ячейке. Расчет предсказывает гармонические частоты  $\omega_{29} = 159 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{30} = 140 \text{ см}^{-1}$  с малыми ангармоническими сдвигами. Поскольку для низкочастотных колебаний используемая нами модель менее точна и на ее основе затруднительно

сделать определенное отнесение колебаний  $\nu_{29}$  и  $\nu_{30}$ , мы принимаем литературное Фудзии с сотр. [491].

**6. Выводы.** Проведенный нами теоретический ангармонический колебательный анализ молекулы урацила на основе метода CVPT2+WK и детальное сопоставление его результатов с обширными литературными данными по колебательным спектрам этой молекулы в различных агрегатных состояниях (газ, жидкость, поликристаллы, матричная изоляция) и с использованием разнообразных экспериментальных методов (ИК, КР и INS спектроскопия) позволило сделать наиболее точную интерпретацию наблюдаемых спектральных особенностей урацила.

Наш расчет был основан на ППЭ, составленной в виде гибрида из ангармонической части, получено относительно недорогим методом MP2/cc-pVTZ, дополненным литературными гармоническими частотами (CCSD(T)/CBS), полученными Пуццарини с сотр. как «наилучшая оценка» [28]. Для расчета ангармонических интенсивностей мы использовали поверхности ЭОП, рассчитанные методом MP2/cc-pVTZ.

Тщательный анализ экспериментальных данных и продвинутый метод предсказания теоретического колебательного спектра позволили уменьшить среднее отклонение предсказанных и экспериментальных фундаментальных частот от  $8.4 \text{ см}^{-1}$  (Форнано с сотр. [489]) до  $4.5 \text{ см}^{-1}$  в данной работе.

Показательной иллюстрацией предсказательной способности метода CVPT2 может служить сопоставление теоретических и экспериментальных частот и интенсивностей для колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_2$ . Чой и Миллер [480] экспериментально измерили абсолютные ИК интенсивности  $\nu_1$  и  $\nu_2$  в гелиевых нано каплях. Как показано нами, точность предсказания составила  $\sim 0.1\%$  для частот и  $\sim 10-15\%$  для интенсивностей, при этом соотношение между интенсивностями было воспроизведено с точностью  $< 3\%$ .

Следует заметить, что применение метода CVPT2 для достаточно большой и сложной молекуле урацила может быть осуществлено в более автоматизированном режиме, чем подход к интерпретации спектров, основанный на гармонической модели и переносе масштабирующих множителей (SQMFF). Метод CVPT2 допускает расчет нормальных мод в декартовых координатах, что не требует ручного составления набора внутренних координат и устранение зависимых координат.

## § 7.8. Интерпретация колебательного спектра порфина

**1. Введение.** Молекула порфина является прототипом порфиринов, важного класса биоорганических молекул, к которым относятся многие протеины (белки), такие как гемоглобин, цитохромы и фталоцианины. Два протона, удерживаемых внутри цикла атомами азота, могут быть замещены двухвалентными катионами многих металлов: магний, цинк, железо, кобальт, никель, медь, хром, марганец, серебро, палладий и др., образуя широкий класс биологически активных и важным производным, называемых металлопорфинами. Эти вещества играют важную роль в биологических процессах, таких как фотосинтез, кислородный транспорт, процессы окисления и восстановления. Изучение структуры и колебательных спектров металлопорфиринов требует тщательного анализа основной молекулы – порфина. Описание колебательных спектров этого класса молекул представляет значительный интерес для сообщества химиков, биохимиков и спектроскопистов.

За последние десятилетия как самому порфину, так и металлопорфинам было уделено много внимания со стороны экспериментаторов, изучавшим его строение и колебательные спектры [492-500]. Более подробная библиография по менее важным литературным источникам по экспериментальной и теоретической спектроскопии порфина может быть найдена в нашей работе [217]. Высокая степень симметрии молекулы порфина (точечная группа  $D_{2h}$  и богатые экспериментальные данные способствуют изучению его колебательных состояний. Ранние исследования нормальных координат и силовых полей порфина опирались на решение обратной колебательной задачи или подгонки масштабирующих множителей силового поля [501,502].

До появления настоящего исследования [217] не предпринимались попытки провести расчет ангармонических колебаний молекулы порфина. Как оказалось, колебательная теория возмущений VPT2 в обычном виде набора аналитических выражений вполне применима к достаточно большой молекуле порфина (38 атомов,  $M = 108$  степеней свободы). Во-первых, силовое поле, необходимое для расчета может быть редуцировано до «полудиAGONальной версии», где число различных индексов в квартичных силовых постоянных не превышает трех. Следовательно, необходимо провести только однократное и двукратное численное дифференцирование аналитических гессианов по

одной новой переменной. Следовательно, в дополнение к равновесной конфигурации необходимо дополнительно рассчитать гессианы в  $2 \times M$  смещенных конфигурациях.

Для расчета геометрии и ангармонического силового поля молекулы порфина было использован квантово-механический метод B3LYP/6-31G+(d,p), продемонстрировавший хорошие результаты в ряде исследований (см., например, [371,199]). Время расчета одной конфигурации вполне разумное (10 часов на суперкомпьютере МГУ «Чебышев»), при этом расчет всех конфигураций может быть осуществлен в многопоточном режиме, мы использовали одновременный расчет в 20 потоков. В итоге, полудиagonalное силовое поле было рассчитано менее чем за неделю. Завершающая вариационная стадия расчета (обозначаемая суффиксом +WK в аббревиатуре VPT2+WK) требует расчета матричных элементов с использованием выбранного набора базисных функций. Если использовать базисные функции с максимальной степенью возбуждения, равной двум, что охватывает все первые обертона и двойные комбинационные тона, тогда размер базисного набора будет иметь порядок 6000, что также вполне приемлемо.

## 2. Геометрия порфина, симметрия колебаний и внутренние координаты.

Свободная молекула порфина относится к точечной группе симметрии  $D_{2h}$ , а ее нормальные колебания распределены по типам симметрии следующим образом:  $19 \times A_g$  (плоские, КР-активные),  $8 \times A_u$  (неплоские, неактивны в ИК/КР),  $18 \times B_{1g}$  (плоские, активны в КР),  $10 \times B_{1u}$  (неплоские, активны в ИК),  $9 \times B_{2g}$  (неплоские, активны в КР),  $18 \times B_{2u}$  (плоские, активны в ИК),  $8 \times B_{3g}$  (неплоские, активны в КР) и  $18 \times B_{3u}$  (плоские, активные в ИК). Поскольку молекула порфина центрально-симметрична, ее колебания активны либо в ИК, либо в КР спектрах (принцип альтернативного запрета).

Такие свойства молекулы порфина, как равновесная геометрия, декартовы гармонические силовые постоянные, тензорные компоненты дипольного момента и поляризуемости и их производные, были рассчитаны с помощью квантово-механического метода/базисного набора DFT-B3LYP/6-31G+(d,p) и программы Gaussian'09 (G09) [73]. Этот выбор был обусловлен успехом такого варианта на примере предыдущих исследований (см., например, [371,199]). Были использованы следующие настройки: “OPT(Z-matrix,VeryTight)” и “Integral(UltraFine)”. Соблюдение симметрии молекулы ( $D_{2h}$ ) было обеспечено путем использования одинаковых обозначений структурных параметров при составлении описания молекулярной структуры.

Модель молекулы порфина представлена на Рисунке 7.28. Подробные сведения о геометрии молекулы в сопоставлении с литературными данными могут быть найдены в нашей работе [217].

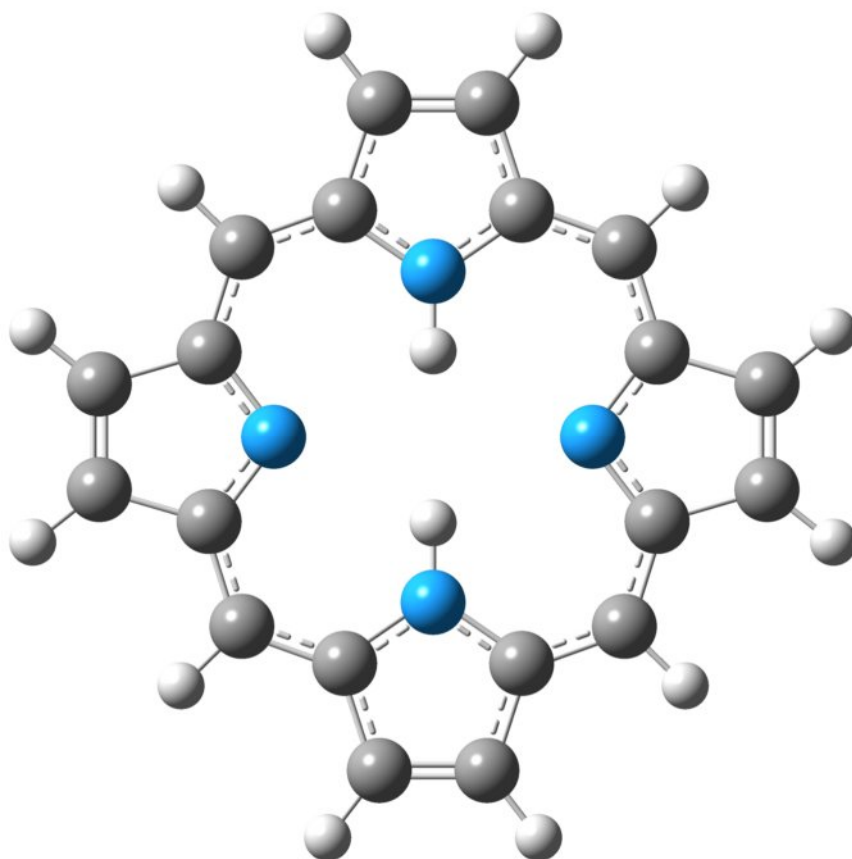


Рисунок 7.28. Модель молекулы порфина.

Поскольку порфин является большой полициклической молекулой, для нее весьма непросто ввести полный независимый набор естественных внутренних координат либо координат локальной симметрии, что более удобно [503]. В связи с этим полный набор координат локальной симметрии был составлен с использованием следующей комбинированной техники. В частности, для четырех пиррольных колец были по отдельности введены наборы координат локальной симметрии, заимствованные из литературы [504]. После объединения всех координат локальной симметрии для молекулы в целом остающиеся избыточные координаты были удалены автоматически с использованием алгоритма, ранее разработанного нами [218].

**3. Обсуждение результатов.** Колебательные спектры порфина были получены с использованием многих экспериментальных методов: инфракрасные спектры были измерены в твердом состоянии и матрично-изолированной форме в работах [492,493,494]; резонансные спектры КР – в работах [495,496]; обычные спектры КР – в

работе [497]; спектры люминесценции и флуоресценции в работах [498,499]; и наконец спектры неупругого рассеяния нейтронов (INS) в работе [500]. Обзор экспериментальных данных можно найти в табл. 4 и S1 в работе [500].

### 3.1 Блок Симметрии $A_g$ (19 плоских колебаний $\nu_1$ – $\nu_{19}$ ).

Подробное обсуждение экспериментальных данных по колебательным спектрам и отнесениям спектров порфина для типа симметрии  $A_g$  (активны в КР) можно найти в работе [497]. Важные экспериментальные данные по наблюдаемым спектрам также опубликованы в работе [498]. Самое высокое по частоте фундаментальное колебание  $\nu_1$  (N–N вал.), имеет низкую интенсивность и не наблюдалось экспериментально. В области C–N валентных колебаний, лишь колебание  $\nu_2$  наблюдалось экспериментально в INS спектре [500]. Фундаментальное колебание  $\nu_3$  имеет близкую предсказанную частоту и может перекрываться. Оба фундаментальных колебания подвержены сильному влиянию ФР. Колебание  $\nu_3$  взаимодействует с обертонами  $2 \times \nu_6$ ,  $2 \times \nu_{69}$  и в меньшей степени с составным тоном  $\nu_6 + \nu_7$ ; в результате  $\nu_3$  сдвигается вверх к новому значению  $3134.6 \text{ см}^{-1}$  на  $14.7 \text{ см}^{-1}$ . Колебание  $\nu_4$  (невозмущенное значение  $3058.4 \text{ см}^{-1}$ ) резонирует с четырьмя обертонами (ФР 2-1, тип I) и семью бинарными комбинационными тонами (ФР 11-1, тип II); частота  $\nu_4$  после диагонализации равна  $3070.9 \text{ см}^{-1}$ , сдвиг составил  $12.5 \text{ см}^{-1}$ .

Наш расчет отвечает на вопрос, поставленный в работе Козловского с сотр. [497], касающийся отнесения экспериментальных полос  $1400 \text{ см}^{-1}$  и  $1384 \text{ см}^{-1}$ . Предсказанные значения  $\nu_9 = 1403.9 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{33} (B_{1g}) = 1385.7 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о перестановке исходного отнесения, что обсуждалось, но не было подтверждено в работе [497].

Фундаментальные колебания  $\nu_5$ ,  $\nu_6$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_9$ ,  $\nu_{10}$  типа  $A_g$  весьма слабо ( $< 3 \text{ см}^{-1}$ ) сдвинуты из-за ФР, несмотря на сильное перемешивание с другими состояниями. При этом колебания  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ , и  $\nu_{11-19}$  являются «чистыми» ангармоническими состояниями, свободными от ФР. В целом, согласие между предсказанными и экспериментальными фундаментальными частотами в этом блоке симметрии очень хорошее; максимальное отклонение не превышает  $12 \text{ см}^{-1}$  и в четырех случаях меньше, чем  $1 \text{ см}^{-1}$ .

Сводка результатов по предсказанным частотам и интенсивностям фундаментальных колебаний этого блока симметрии, а также отнесение экспериментальных колебательных полос представлены в Таблице 7.25.

Таблица 7.25. Рассчитанные и экспериментальные частоты фундаментальных колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулы порфина для блока симметрии  $A_g$  (плоские колебания, активны в спектрах КР). Экспериментальные данные заимствованы из работ [497,499] за исключением данных, помеченных подтабличными ссылками.

Мода	Гармонич.	Ангарм., невозмуц.	Ангарм., возмуц.	Интенс., $\text{\AA}^6/\text{ср}$	Экспер.	Ошибка
$\nu_1$	3599.6	3392.9	3392.9	0.44	–	–
$\nu_2$	3264.4	3137.5	3137.3	112.52	3146 <sup>1</sup>	-8.5
$\nu_3$	3249.7	3119.9	3134.6	120.47	–	–
$\nu_4$	3195.4	3058.4	3071.0	59.69	–	–
$\nu_5$	1648.0	1611.8	1614.5	75.29	1614	0.5
$\nu_6$	1593.9	1561.6	1563.2	147.29	1575	-11.8
$\nu_7$	1540.0	1507.5	1506.1	134.78	1502	4.1
$\nu_8$	1466.8	1437.9	1437.0	53.33	1424	13.0
$\nu_9$	1434.4	1401.8	1403.9	105.29	1400	3.9
$\nu_{10}$	1385.4	1356.8	1358.0	19.28	1360	-2.0
$\nu_{11}$	1205.9	1182.5	1182.1	18.00	1182, 1177	0.1
$\nu_{12}$	1089.7	1074.0	1074.4	7.49	1064	10.4
$\nu_{13}$	1082.7	1066.0	1065.6	4.19	1061	5.0
$\nu_{14}$	1009.8	993.7	994.0	32.96	988	5.7
$\nu_{15}$	972.5	958.4	958.4	60.97	952	6.4
$\nu_{16}$	736.9	727.3	727.4	14.83	736 <sup>2</sup>	-8.6
$\nu_{17}$	731.1	722.1	722.1	17.05	722, 723	0.1
$\nu_{18}$	309.0	304.8	304.9	224.29	305	-0.1
$\nu_{19}$	155.0	149.0	149.1	228.81	155	-5.9

<sup>1</sup> Работа [500].

<sup>2</sup> Работа [495].



### 3.2 Блок Симметрии $A_u$ (8 неплоских колебаний $\nu_{20}$ – $\nu_{27}$ ).

Фундаментальные переходы этого типа симметрии неактивны в ИК/КР и наблюдались экспериментально только в спектрах неупругого рассеяния нейтронов (INS) [500]. Данные по типам симметрии полос в работе [500] несколько противоречивы: полосы 895 и 691  $\text{см}^{-1}$  имеют тип  $A_u$  в Таблице 4 [500], в то время как в приложении к работе (табл. S1 [500]) они отнесены к различным типам симметрии ( $B_{3g}$  и  $B_{1u}$ , соответственно). Расчетные значения  $\nu_{20}$  и  $\nu_{21}$  близки друг к другу, 896.2 и 897.1  $\text{см}^{-1}$ ; они могут быть отнесены к экспериментальным полосам 908, 895  $\text{см}^{-1}$ . Другая пара близких фундаментальных частот,  $\nu_{23}$  (684.4  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\nu_{24}$  (669.7  $\text{см}^{-1}$ ), очевидно соответствуют экспериментальной полосе 684  $\text{см}^{-1}$ , а не 691  $\text{см}^{-1}$ , как указано в Таблице 4 работы [500]. Предсказанная частота  $\nu_{25}$  (472.9  $\text{см}^{-1}$ ) находится в хорошем согласии с экспериментальной полосой 480  $\text{см}^{-1}$ . Две предсказанные низкие частоты,  $\nu_{26}$  (283.3  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\nu_{27}$  (35.9  $\text{см}^{-1}$ ), несколько хуже согласуются с экспериментальными значениями (см. Таблицу 7.26). Это расхождение может быть объяснено хорошо известным недостатком VPT2: этот подход не может достаточно хорошо моделировать низкие частоты в случаях пологих сечений потенциалов и типов функциональных зависимостей, качественно отличающихся от функции Морзе. В таких ситуациях величина гармонической частоты может служить хорошей оценкой ожидаемой величины.

Таблица 7.26. Рассчитанные и экспериментальные частоты фундаментальных колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулы порфина для блока симметрии  $A_u$  (неплоские колебания, неактивны в спектрах ИК и КР). Экспериментальные данные заимствованы из работы [500].

Мода	Гармонич.	Ангарм., невозмущ.	Ангарм., возмущ.	Интенс.	Экспер.	Ошибка
$\nu_{20}$	921.5	895.9	896.2	0	895, 908	11.8
$\nu_{21}$	912.8	896.9	897.1	0	882	-15.1
$\nu_{22}$	858.7	837.7	837.4	0	831	-6.4
$\nu_{23}$	703.0	684.6	684.4	0	684	-0.4
$\nu_{24}$	687.0	669.9	669.7	0	–	–
$\nu_{25}$	485.9	472.9	472.9	0	480	7.1
$\nu_{26}$	300.0	283.3	283.3	0	303	19.7
$\nu_{27}$	69.2	35.9	35.9	0	70, 72	34.1

### 3.3 Блок Симметрии $V_{1g}$ (18 плоских колебаний $\nu_{28}-\nu_{45}$ ).

В этом блоке симметрии, колебания которого активны в КР, наблюдается в целом хорошее согласие (см. Таблицу 7.27) между предсказанными и экспериментальными частотами, полученными в резонансных спектрах КР [495,496] и спектрах флуоресценции [498,499]. Хотя для нескольких фундаментальных состояний наблюдается резонансное перемешивание между состояниями нулевого приближения ( $\nu_{30}-\nu_{34}, \nu_{37}$ ), фактические резонансные сдвиги не превышают  $5 \text{ см}^{-1}$ . При этом фундаментальные состояния в этом блоке симметрии участвуют только в ФР типа 11-1 ввиду ограничения по симметрии. Колебание  $\nu_{33}$  участвует в сложной полиаде с бинарными составными тонами и фактически делокализовано между примерно семью ангармоническими состояниями одно- и двукратного возбуждения. Как было указано выше (подраздел 3.1), мы отнесли наблюдаемую полосу  $1384 \text{ см}^{-1}$  к  $\nu_{33}$ , в отличие от работы [497]. Наконец, наблюдаемая полоса  $3109 \text{ см}^{-1}$  должна быть интерпретирована как относящаяся к  $\nu_{28}$  и  $\nu_{29}$  на основе расчетных данных.

### 3.4 Блок Симметрии $V_{1u}$ (10 неплоских колебаний $\nu_{46}-\nu_{55}$ ).

Наиболее надежные экспериментальные данные по колебательным состояниям типов симметрии  $V_{1u}$ ,  $V_{2u}$  и  $V_{3u}$ , активных в ИК, можно найти в работах [493,494]. Их подробное обсуждение и сравнение с частотами, рассчитанными методом SQMFF, можно найти в работе [502]. В этом блоке симметрии самая высокая частота  $\nu_{46}$  равна  $852.5 \text{ см}^{-1}$ , поскольку все колебания являются неплоскими (см. Таблицу 7.28). Расчет показывает, что среди фундаментальных частот  $V_{1u}$ , присутствует только один сильный ФР между  $\nu_{48}$  и комбинационным тоном  $\nu_{62}+\nu_{107}$ , который образует дублет  $768.5 \text{ см}^{-1}$  и  $769.9 \text{ см}^{-1}$ . В самом деле, в эксперименте наблюдается два близко лежащих пика,  $773$  и  $774 \text{ см}^{-1}$  [493,494]. Наш расчет поддерживает выводы, сделанные в работе [502] относительно отнесения полосы  $335 \text{ см}^{-1}$  к  $\nu_{48}$ , а не к переходу типа симметрии  $V_{2u}$ , как было изначально интерпретировано в исследованиях [493,494].

Общее согласие между рассчитанными и наблюдаемыми колебаниями  $\nu_{46}$ ,  $\nu_{47}$ ,  $\nu_{48}$ ,  $\nu_{50}$ ,  $\nu_{51}$  очень хорошее (ошибка  $<5 \text{ см}^{-1}$ ). Исключением являются  $\nu_{49}$  и частоты ниже  $400 \text{ см}^{-1}$ , ангармонический характер которых моделируется в рамках VPT2 с меньшей точностью. Сравнение рассчитанных и наблюдаемых [494] интенсивностей показывает достаточно хорошую полуколичественную корреляцию между ними.

Таблица 7.27. Рассчитанные и экспериментальные частоты фундаментальных колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулы порфина для блока симметрии  $B_{1g}$  (плоские колебания, активны в спектрах КР). Экспериментальные данные заимствованы из работ [495-497,499] (см. подтабличные ссылки ниже).

Мода	Гармонич.	Ангарм., невозмуц.	Ангарм., возмуц.	Интенс., $\text{\AA}^6/\text{ср}$	Экспер.	Ошибка
$\nu_{28}$	3247.3	3121.0	3120.6	43.88	3109 <sup>1</sup>	-11.6
$\nu_{29}$	3228.9	3103.1	3103.0	48.72	–	–
$\nu_{30}$	3195.3	3058.4	3054.6	42.48	–	–
$\nu_{31}$	1632.2	1594.9	1600.1	0.01	1599, <sup>2</sup> 1600 <sup>3</sup>	-0.1
$\nu_{32}$	1532.4	1496.8	1495.1	10.68	1497 <sup>1</sup>	-1.9
$\nu_{33}$	1414.3	1380.3	1385.7	18.89	1388, <sup>1</sup> 1384 <sup>4</sup>	1.7
$\nu_{34}$	1389.1	1361.6	1362.9	11.32	1352, <sup>1</sup> 1350 <sup>4</sup>	10.9
$\nu_{35}$	1351.4	1321.3	1323.4	38.03	1316, <sup>1</sup> 1314 <sup>2</sup>	7.4
$\nu_{36}$	1261.4	1232.4	1230.8	2.52	1221, <sup>1</sup> 1224 <sup>2</sup>	9.8
$\nu_{37}$	1217.6	1195.6	1194.0	0.48	1192, <sup>3</sup> 1177 <sup>1</sup>	2.0
$\nu_{38}$	1166.2	1145.5	1144.8	0.0	1138, <sup>3</sup> 1134 <sup>1</sup>	10.8
$\nu_{39}$	1026.9	1009.6	1010.7	4.49	1004, <sup>3</sup> 1001 <sup>1</sup>	6.7
$\nu_{40}$	997.3	980.1	980.6	1.97	988, <sup>3</sup> 972 <sup>1</sup>	-7.4
$\nu_{41}$	817.4	807.8	808.4	1.46	805 <sup>3</sup>	3.4
$\nu_{42}$	796.4	788.3	788.3	0.0	786 <sup>1,3</sup>	2.3
$\nu_{43}$	419.2	411.4	411.8	0.53	418 <sup>3</sup>	-6.2
$\nu_{44}$	395.7	389.7	389.7	0.08	389 <sup>3</sup>	0.7
$\nu_{45}$	101.4	86.4	86.4	325.03	109 <sup>3</sup>	-22.6

<sup>1</sup> Работа [499].

<sup>2</sup> Работа [495].

<sup>3</sup> Работа [496].

<sup>4</sup> Работа [497].

Таблица 7.28. Рассчитанные и экспериментальные частоты фундаментальных колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулы порфина для блока симметрии  $B_{1u}$  (неплоские колебания, активны в спектрах ИК). Экспериментальные данные заимствованы из работы [494] за одним исключением (см. подтабличную ссылку ниже).

Мода	Гармонич.	Ангарм., невозмуц.	Ангарм., возмуц.	Интенс., км/моль	Экспер.	Ошибка
$\nu_{46}$	876.2	852.0	852.5	163.49	852	0.5
$\nu_{47}$	800.1	780.2	780.1	54.41	785	-4.9
$\nu_{48}$	792.0	764.6	768.5	99.70	773	-4.5
$\nu_{49}$	745.7	712.1	710.3	2.59	731	-20.7
$\nu_{50}$	708.5	693.5	691.2	47.51	691	0.2
$\nu_{51}$	653.6	636.4	636.0	0.12	639	-3.0
$\nu_{52}$	335.3	322.1	322.1	5.72	335	-12.9
$\nu_{53}$	212.2	194.4	194.7	1.75	219	-24.3
$\nu_{54}$	95.8	66.1	66.1	7.29	94 <sup>1</sup>	-27.9
$\nu_{55}$	54.9	33.3	33.0	0.0	–	–

<sup>1</sup> Работа [500].

### 3.5 Блок Симметрии $B_{2g}$ (9 неплоских колебаний $\nu_{56}$ – $\nu_{64}$ ).

Неплоские колебания для типов симметрии  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$  приобретают свою интенсивность в КР спектрах исключительно благодаря вибронному взаимодействию, и посему такие переходы должны иметь низкую интенсивность в КР [497]. Расчет (см. Таблицу 7.29) подтверждает этот вывод: лишь низкочастотные колебания  $\nu_{63}$  ( $B_{2g}$ ) и  $\nu_{89}$  ( $B_{3g}$ ) имеют значимую предсказанную интенсивность. Основным источником данных по частотам колебаний являются INS спектры, полученные в работе [500].

Два фундаментальных колебания в блоке  $B_{2g}$ ,  $\nu_{59}$  и  $\nu_{60}$ , подвержены достаточно интересному эффекту резонанса Дарлинга-Деннисона типа 1-1. Матричный элемент перекрытия между состояниями нулевого приближения равен  $-17.9 \text{ см}^{-1}$ , что увеличивает разность в энергии между этими двумя близлежащими уровнями от  $6.7 \text{ см}^{-1}$  до  $37.7 \text{ см}^{-1}$  после диагонализации. Величины рассчитанных частот равны  $682.5$  и  $644.8 \text{ см}^{-1}$ , что неплохо согласуется с наблюдаемой диадой  $691$  и  $628 \text{ см}^{-1}$ . Весьма вероятно, что полоса  $628 \text{ см}^{-1}$  также относится к  $\nu_{61}$ . Это фундаментальное колебание

находится в сильном ФР с комбинационными тонами  $\nu_{52}+\nu_{108}$  и  $\nu_{26}+\nu_{81}$ , образуя триплет 629.8, 631.5 и 635.1  $\text{см}^{-1}$ . Прочие фундаментальные состояния типа  $B_{2g}$  свободны от ФР.

Таблица 7.29. Рассчитанные и экспериментальные частоты фундаментальных колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулы порфина для блока симметрии  $B_{2g}$  (неплоские колебания, активны в спектрах КР). Экспериментальные данные заимствованы из работы [500].

Мода	Гармонич.	Ангарм., невозмущ.	Ангарм., возмущ.	Интенс., $\text{\AA}^6/\text{ср}$	Экспер.	Ошибка
$\nu_{56}$	916.7	900.2	900.4	1.36	882	18.4
$\nu_{57}$	868.0	842.0	844.3	1.94	843	1.3
$\nu_{58}$	789.3	773.1	772.3	0.10	771	1.3
$\nu_{59}$	708.0	661.3	682.6	0.06	691	-8.4
$\nu_{60}$	694.0	668.0	644.8	0.40	628	16.8
$\nu_{61}$	653.0	631.7	631.5	1.04	628	3.5
$\nu_{62}$	430.9	419.5	419.6	0.17	415, 426	4.6
$\nu_{63}$	189.5	171.2	171.2	14.71	166, 200	5.2
$\nu_{64}$	132.0	112.4	112.4	3.29	—	—

### 3.6 Блок Симметрии $B_{2u}$ (18 плоских колебаний $\nu_{65}-\nu_{82}$ ).

Надежные экспериментальные данные по колебательным переходам этого типа симметрии, активным в ИК, могут быть найдены в работах [493,494]. Детальное обсуждение колебательного отнесения и сравнение с частотами, рассчитанными методом SQMFF представлено в работе [502]. Среди всех фундаментальных состояний типа симметрии  $B_{2u}$ , десять состояний существенным образом участвуют в резонансных взаимодействиях. Однако, значительный расчетный резонансный сдвиг ( $12.7 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдается только для уровня  $\nu_{65}$  и комбинационного тона  $\nu_{6}+\nu_{69}$ . Соответствующая кубическая силовая постоянная равна  $\phi_{6,65,69} = 45.9 \text{ см}^{-1}$ , а «резонансный знаменатель»  $(\omega_{65} - \omega_6 - \omega_{69})^{-1}$  равен  $73.4 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует достаточно большой величине резонансного индекса  $\Xi^{(FR)}=0.22$  [211,212]. После диагонализации гамильтониана невозмущенные уровни  $\nu_{65}$  и  $\nu_{6}+\nu_{69}$  ( $3119.7 \text{ см}^{-1}$  и  $3105.2 \text{ см}^{-1}$ ) «отталкиваются» к окончательным значениям частот  $3132.4 \text{ см}^{-1}$  и  $3097.2 \text{ см}^{-1}$ , при этом состояние  $\nu_{6}+\nu_{69}$  с исходно очень слабой интенсивностью приобретает примерно четверть интенсивности

$\nu_{65}$ . В этой части спектра есть две наблюдаемые полосы в практически равной интенсивностью,  $3124 \text{ см}^{-1}$  и  $3112 \text{ см}^{-1}$  [494]. Литературное отнесение первой суть  $\nu_{66}$ , но его расчетная интенсивность примерно на порядок меньше интенсивности  $\nu_{65}$ . Аналогичный результат для соотношения интенсивностей  $\nu_{65}$  и  $\nu_{66}$  был получен в работе [502]. Следовательно, мы полагаем, что слабая полоса  $\nu_{66}$  может либо маскироваться более сильной полосой  $3112 \text{ см}^{-1}$  типа  $B_{2u}$ , отвечающей  $\nu_6 + \nu_{69}$ , или относиться к полосе  $3118 \text{ см}^{-1}$  типа  $B_{3u}$ . В самом деле, расчет для переходов типа  $B_{3u}$  предсказывает лишь три сильных полосы в этой области ( $3056.5$ ,  $3103.7$  и  $3140.0 \text{ см}^{-1}$ ), в то время как фактически там присутствует четыре наблюдаемых ( $3042$ ,  $3088$ ,  $3118$  и  $3128 \text{ см}^{-1}$ ), отнесенных к типу  $B_{3u}$  в работе [494].

Как видно из Таблицы 7.30, согласие между рассчитанными и экспериментальными фундаментальными переходами типа симметрии  $B_{2u}$  весьма хорошее, ошибки обычно не превышают  $10 \text{ см}^{-1}$ . Также можно сделать другое примечательное наблюдение. Как уже отмечалось выше, примерно десять фундаментальных состояний существенным образом возмущены ФР, но для девяти из них расчетные резонансные сдвиги имеют величину менее, чем  $4 \text{ см}^{-1}$ . Это представляет собой интересный теоретический феномен: для большой молекулы со значительной плотностью состояний, примером которой является порфин, величины резонансных сдвигов типично имеют малые значения. Этот эффект может быть объяснен множественностью близко лежащих состояний и наличием большого числа слабых резонансных взаимодействий, которые суммарно не могут вызвать значительный частотный сдвиг.

### 3.7 Блок Симметрии $B_{3g}$ (8 неплоских колебаний $\nu_{83} - \nu_{90}$ ).

В этом блоке симметрии, как и в блоке  $B_{2g}$ , имеется всего восемь низкочастотных колебаний с очень низкой интенсивностью в КР, так что лишь INS спектры [500] являются единственными источниками экспериментальной информации.

Фундаментальное состояние  $\nu_{66}$  вовлечено в ФР с комбинационными тонами  $\nu_{45} + \nu_{59}$  и  $\nu_{45} + \nu_{60}$ , но разница между возмущенными уровнями энергии увеличивается лишь на  $1.4 \text{ см}^{-1}$ . Остальные фундаментальные состояние не возмущены ФР. Согласие между наблюдаемыми рассчитанными частотами фундаментальных колебаний очень хорошее (ошибка  $< 4 \text{ см}^{-1}$ ) для уровней выше  $450 \text{ см}^{-1}$ . Для очень низких частот (например, для  $\nu_{66}$  экспериментальная частота равна  $145 \text{ см}^{-1}$ ) ошибка, однако, может достигать  $33 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 7.30. Рассчитанные и экспериментальные частоты фундаментальных колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулы порфина для блока симметрии  $B_{2u}$  (неплоские колебания, активны в спектрах ИК). Экспериментальные данные заимствованы из работы [494] за некоторыми исключениями, см. подтабличные ссылки ниже.

Мода	Гармонич.	Ангарм., невозмуц.	Ангарм., возмуц.	Интенс., км/моль	Экспер.	Ошибка
$\nu_{65}$	3249.6	3119.7	3132.4	31.03	3124	8.4
$\nu_{66}$	3247.3	3121.3	3119.8	1.43	3118, 3112	–
$\nu_{67}$	3195.2	3058.1	3062.3	8.39	3045	17.3
$\nu_{68}$	1636.4	1601.0	1599.7	21.10	1609	-0.3
$\nu_{69}$	1582.3	1547.9	1547.9	37.13	1540	7.9
$\nu_{70}$	1529.2	1496.3	1492.6	4.41	1490	2.6
$\nu_{71}$	1443.3	1410.4	1409.7	13.92	1406	3.7
$\nu_{72}$	1386.6	1355.5	1357.6	2.86	1357	0.6
$\nu_{73}$	1279.2	1253.2	1252.4	0.03	1255	-2.6
$\nu_{74}$	1263.6	1235.5	1232.6	56.57	1228	4.6
$\nu_{75}$	1184.1	1161.8	1162.6	0.01	1156	6.6
$\nu_{76}$	1079.9	1063.4	1063.4	44.44	1054	9.4
$\nu_{77}$	1008.4	991.5	992.5	8.16	986	6.5
$\nu_{78}$	969.7	956.4	956.4	85.91	951	5.4
$\nu_{79}$	790.9	783.5	783.7	0.18	–	–
$\nu_{80}$	756.5	747.3	744.1	29.65	745	-0.9
$\nu_{81}$	357.4	351.3	351.4	11.19	353 <sup>1</sup>	-1.6
$\nu_{82}$	291.5	285.4	285.4	0.18	282, 284 <sup>2</sup>	–

<sup>1</sup> Работа [492].

<sup>2</sup> Работа [500].

Этот недостаток VPT2, тем не менее, не портит общей картины достаточно хорошего уровня воспроизведения колебательных частот, поскольку низкие частоты ( $400 \text{ см}^{-1}$  и ниже) более затруднительны для экспериментальных измерений и их исследование часто проводят особыми экспериментальными методами, а теоретическое описание также проводится специализированным образом.

Таблица 7.31. Рассчитанные и экспериментальные частоты фундаментальных колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулы порфина для блока симметрии  $B_{3g}$  (неплоские колебания, активны в спектрах КР). Экспериментальные данные заимствованы из работы [500].

Мода	Гармонич.	Ангарм., невозмуц.	Ангарм., возмуц.	Интенс., $\text{Å}^6/\text{ср}$	Экспер.	Ошибка
$\nu_{83}$	919.4	896.3	896.3	0.76	895	1.3
$\nu_{84}$	866.0	843.8	844.3	2.03	843	1.3
$\nu_{85}$	786.7	769.8	769.0	0.01	771	-2.0
$\nu_{86}$	711.1	694.4	694.9	1.07	691	3.9
$\nu_{87}$	675.6	646.7	646.3	0.89	647	-0.7
$\nu_{88}$	445.0	426.5	426.7	0.13	426, 436	0.7
$\nu_{89}$	208.8	188.3	188.2	14.18	200, 204	-11.8
$\nu_{90}$	133.5	112.4	112.4	0.50	145	-32.6

### 3.8 Блок Симметрии $B_{3u}$ (18 неплоских колебаний $\nu_{91}-\nu_{108}$ ).

Среди фундаментальных переходов типа симметрии  $B_{3u}$ , , активных в ИК, тринадцать состояний ( $\nu_{91-93}$ ,  $\nu_{97}$ ,  $\nu_{99-103}$ ,  $\nu_{105-108}$ ) весьма слабо возмущены резонансами. За исключением валентного колебания N–H  $\nu_{91}$ , отклонения между рассчитанными и экспериментальными частотами колебательных полос не превышают  $17 \text{ см}^{-1}$  (см. Таблицу 7.32). В то же самое время, рассчитанные частоты в типичном случае уклоняются от экспериментальных в сторону больших частот, что свидетельствует о систематической ошибке использованного квантово-механического метода. Например, для трех валентных колебаний C–H ошибки находятся в диапазоне  $12.0-15.7 \text{ см}^{-1}$ .

По нашему мнению, литературное отнесение  $\nu_{100}$  к экспериментальной полосе  $1177 \text{ см}^{-1}$  с относительной интенсивностью  $7.6 \text{ км/моль}$  некорректно [494], поскольку расчетное значение составляет  $1213.5 \text{ см}^{-1}$  и при этом имеет малую интенсивность. Вероятно, полоса  $1177 \text{ см}^{-1}$  не относится к числу фундаментальных колебаний, поскольку расчет не может дать этой полосе четкого объяснения.

Фундаментальное колебание  $\nu_{95}$  в значительной степени делокализовано в рамках полиады с участием примерно восьми состояний с расчетным интервалом в диапазоне  $1513-1538 \text{ см}^{-1}$ . Расчетное значение  $1531.4 \text{ см}^{-1}$  для хорошо согласуется с наблюдаемым  $1522 \text{ см}^{-1}$ . В этом блоке симметрии также наблюдается аналогичная картина



множественных резонансов и небольших сдвигов ( $< 5.0 \text{ см}^{-1}$ ) фундаментальных уровней после диагонализации. Судя по всему, существует общая закономерность, согласно которой с увеличением размера молекулы возрастающая плотность колебательных уровней ограничивает возможную величину резонансных сдвигов. Например, в формальдегиде из шести мод две ( $\nu_1, \nu_5$ ) имеют резонансные сдвиги порядка  $30 \text{ см}^{-1}$ . В молекуле порфина с 108 модами лишь пять фундаментальных частот ( $\nu_3, \nu_4, \nu_{59}, \nu_{60}, \nu_{65}$ ) имеют величины резонансных сдвигов, превышающие  $10\text{--}15 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 7.32. Рассчитанные и экспериментальные частоты фундаментальных колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулы порфина для блока симметрии  $B_{3u}$  (плоские колебания, активны в спектрах ИК). Экспериментальные данные заимствованы из работы [494].

Мода	Гармонич.	Ангарм., невозмуц.	Ангарм., возмуц.	Интенс., км/моль	Экспер.	Ошибка
$\nu_{91}$	3556.8	3355.8	3355.8	70.87	3324	31.8
$\nu_{92}$	3264.3	3136.4	3140.0	9.31	3128	12.0
$\nu_{93}$	3229.0	3101.9	3103.7	5.86	3088	15.7
$\nu_{94}$	3195.3	3058.1	3056.5	10.33	3042	14.5
$\nu_{95}$	1562.0	1529.9	1531.4	11.38	1522	9.4
$\nu_{96}$	1549.1	1510.8	1506.4	0.04	1507	-0.6
$\nu_{97}$	1440.9	1410.4	1410.3	10.32	1412	-1.7
$\nu_{98}$	1436.2	1405.0	1400.5	23.61	1396	4.5
$\nu_{99}$	1316.8	1291.6	1290.4	1.81	1287	3.4
$\nu_{100}$	1232.3	1213.3	1213.5	0.72	–	–
$\nu_{101}$	1170.2	1148.6	1147.1	24.65	1134	13.1
$\nu_{102}$	1075.4	1059.8	1059.7	48.29	1043	-16.7
$\nu_{103}$	1021.6	1004.8	1005.2	0.02	994	11.2
$\nu_{104}$	991.5	976.6	975.6	50.15	971	4.6
$\nu_{105}$	795.1	787.4	788.5	1.75	780	8.5
$\nu_{106}$	738.4	730.7	730.4	30.46	723	7.4
$\nu_{107}$	357.0	350.1	350.1	8.76	357	-6.9
$\nu_{108}$	316.1	308.5	308.5	2.37	310	-1.5

**4. Выводы.** В этом исследовании мы впервые неэмпирически рассчитали ангармонические колебательные частоты и ИК/КР интенсивности молекулы биологически важной молекулы порфина, содержащей 38 атомов. Расчет основан на полудиagonalном квартичном силовом поле, рассчитанном с использованием относительно экономичного квантово-механического метода гибридного функционала плотности DFT-B3LYP и базиса среднего размера 6-31G+(d,p), полученные частоты фундаментальных колебаний оказались сравнительно близкими к экспериментальным данным, что сделало ненужными процедуры эмпирической коррекции силового поля. Впечатляющий успех этой квантово-механической модели среднего уровня согласуется с литературными данными об эффектах систематической компенсации ошибок [505,371].

В плане теории малых колебаний молекул мы показали, что даже для больших полициклических молекул могут быть найдены независимые наборы внутренних координат с использованием процедуры, которая автоматически удаляет избыточные координаты после введения координат локальной симметрии для стандартных малых структурных фрагментов [218,217]. Эта процедура очень удобна для построения независимых наборов внутренних координат молекул биологической важности практически неограниченного размера.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе детально разработана теоретически и реализована в виде набора алгоритмов методология решения ангармонической многомерной колебательной задачи для полужесткой молекулы на основе канонической операторной теории возмущений Ван Флека (CVPT) во втором и более высоких порядках с использованием колебательного гамильтониана Ватсона. Эффективность методологии расчета колебательных состояний и вероятностей переходов в спектрах поглощения и рассеяния обеспечена переходом к представлению вторичного квантования и аналитической некоммутативной операторной алгеброй в рамках реализации CVPT в виде последовательности унитарных преобразований оператора Гамильтона и эффективных операторов дипольного момента и поляризуемости молекулы. Решение задачи автоматически получается в виде наборов спектроскопических констант, входящих в эффективные гамильтонианы данхэмовского типа. Данная особенность выгодно отличает CVPT от вариационного метода, который дает весьма точный энергетический спектр, но не предоставляет возможности получения спектроскопических констант прямым методом. По сравнению с вариационным методом, CVPT более перспективна в плане вычислительных ресурсов при увеличении числа атомов вследствие уменьшения размерности матриц и переноса критической части задачи с вычисления матричных элементов и диагонализации матриц большого размера на операторную алгебру, поддающуюся эффективной реализации в аналитической форме и позволяющую решать задачи с большим числом степеней свободы (~30 и более).

Удобство и эффективность алгоритмической реализации методологии CVPT, в том числе, обеспечивается хранением скалярных операторных коэффициентов в компактной форме вещественных чисел. Вычисление операторных коммутаторов, лежащее в основе методологии CVPT, осуществляется путем унифицированного приведения операторных членов к нормальному виду и приведения подобных членов в операторных полиномах с помощью специально разработанных быстрых алгоритмов, поддерживающих сжатие данных и введение хеш-функции, что позволяет эффективно решать практически важные задачи на персональных компьютерах с ограниченными ресурсами.

Разработанная методология CVPT позволяет рассчитывать спектроскопические постоянные, входящие в мультirezонансный эффективный данхэмовский гамильтониан

второго порядка независимо от существующего стандарта VPT2, основанного на предварительном выводе большого числа громоздких формул. К этим величинам относятся энергия основного колебательного состояния  $E_0$  (ZPVE), терм  $G_0$ , постоянные ангармоничности  $x_{rs}$ , резонансные константы различных типов ( $W$ ,  $K$ ), вероятности переходов в спектрах поглощения и рассеяния и пр. Данная возможность независимой проверки обычной реализации VPT2 дает возможность создавать более надежное программное обеспечение, что важно для практических аспектов колебательной спектроскопии. В отличие от обычной реализации VPT2, математический аппарат операторной версии CVPT2 основан на существенно меньшем числе основных формул средней сложности, что упрощает решение задачи и повышает его надежность.

В рамках CVPT проблема учета сильных резонансных взаимодействий успешно решается путем выявления и сохранения в неизменном виде соответствующих членов оператора Гамильтона в его итоговой квазидиагональной форме после серии унитарных преобразований в соответствии с выбранным порядком теории возмущений. Диагонализация полученного квазидиагонального оператора Гамильтона в небольшом базисе собственных функций гармонического осциллятора дает набор энергетических уровней и определяет вид возмущенных волновых функций, что способствует успешному решению проблемы колебательных резонансов и случайных вырождений.

Предложен новый способ выявления резонансных членов на основе безразмерного критерия, равного модулю численного коэффициента перед генератором унитарного преобразования, требуемого для аннулирования соответствующего резонансного оператора. Новый критерий носит универсальный характер и применим к любому порядку теории возмущений. На примере ряда изученных молекул установлен численный коридор, в котором лежит предложенный резонансный критерий ( $\sim 0.05$ - $0.10$ ). На модельном примере проведено сравнение нового критерия с популярным (размерным, в единицах  $\text{см}^{-1}$ ) критерием Мартина [284], а также предложена более корректная формулировка последнего.

На основе критического анализа литературных данных предложена новая формула для прямого расчета колебательной энергии основного состояния (ZPVE), свободной от резонансных эффектов. Альтернативный отдельный расчет резонансно-зависимых термов  $G_0$  и вкладов, пропорциональных степеням квантовых чисел  $+1/2$ , является менее

предпочтительным. Корректность предложенной формулы подтверждена путем сравнения результатов с независимым расчетом ZPVE методом CVPT2.

Разработанная методология CVPT дает новые возможности успешного решения ангармонической задачи в четвертом порядке теории возмущений для молекул достаточно большого размера (до 8 атомов в текущей реализации), при условии наличия достаточно достоверного секстичного потенциала. Существующая техника VPT2, в принципе, может быть распространена на четвертый порядок (см. недавнюю работу [143]), однако необычайная громоздкость аналитических выражений пока не позволила довести работу до уровня публикации завершеного исследования.

Решения ангармонической задачи в четвертом порядке с помощью разработанной методологии CVPT4 открывает ряд новых теоретических перспектив, в том числе изучение сходимости колебательной теории возмущений для многоатомной молекулы за пределами второго порядка, оценки величины и степени важности вкладов четвертого порядка, закономерностей в спектроскопических константах, полученных на уровне разных порядков, и пр. В частности, выявлена новая теоретическая закономерность попарного равенства в смежных четных порядках теории возмущений различных констант, входящих в данхэмовское разложение для многоатомной молекулы, при условии использовании унифицированной стратегии обработки резонансов.

В отличие традиционной методологии VPT2, которая решает задачу в общем виде на основе вывода большого набора достаточно громоздких аналитических выражений и их последующей модификации для учета резонансных эффектов, операторная методология CVPT решает задачу всякий раз заново, принимая во внимание фактические значения констант, входящих в оператор Гамильтона. Это дает возможность корректно и унифицировано обрабатывать операторы, имеющие резонансные признаки, с учетом фактических значений констант, входящих в гамильтониан. Это преимущество нашей методологии CVPT нашло подтверждение на примере расчета резонансных констант Дарлинга-Деннисона второго порядка.

В рамках традиционной методологии теории возмущений второго порядка (VPT2) аналитические выражения для указанных резонансных констант Дарлинга-Деннисона выводятся в общем виде в предположении отсутствия резонансов Ферми первого порядка, а влияние последних учитывается опосредованно путем удаления слагаемых с т.н. «резонансными знаменателями». Нами получен следующий важный теоретический

результат: применение описанной техники влияния резонансов Ферми на резонансные постоянные Дарлинг-Деннисона приводит к потере одного из вкладов в корректное решение. Наличие этого вклада и условие его неравенства нулю было предсказано нами теоретически и проиллюстрировано на примере численных расчетов для конкретных молекул (например, для транс-1,3-бутадиена). Полученный результат означает, что в рамках обычной методологии VPT2 формулы, необходимые для расчета констант Дарлинг-Деннисона различных типов, могут менять свой вид в зависимости от численных значений констант, входящих в гамильтониан.

Возможность получения полных наборов резонансных операторов (при условии использования полного квартичного силового поля), упорядоченных по убыванию силы резонансов, дает возможность подойти к проблеме установления полиадной структуры матричного представления квазидиагонального гамильтониана на новом уровне. Вектор целочисленных полиадных коэффициентов определяется как вектор, ортогональный совокупности всех резонансных векторов. Данный подход систематизирует и дополняет теорию колебательных полиад, разработанную Келльманом [205] на основе эмпирических эффективных колебательных гамильтонианов. Полиадная техника позволяет редуцировать матричное представление колебательного гамильтониана к блочной форме, внутри которых имеется полный набор базисных функций, что повышает экономичность и точность расчетов. Анализ векторного представления совокупностей резонансных операторов репрезентативного ряда молекул показывает, что размерность пространства, натянутого на указанные векторы, обычно равна полной размерности минус единица. Данная закономерность проявляется весьма точно для малых молекул (примерно до 6 атомов) и более приближенно при увеличении размерности задачи. Таким образом установлено, что полиадная структура колебательных состояний тяготеет к выраженному блочному разбиению матричного представления квазидиагонального гамильтониана, что является новым теоретическим результатом. Требование единственности вида вектора полиадных коэффициентов тесно коррелирует с критерием отбора резонансных членов, что позволяет достаточно точно настраивать указанный критерий, опираясь на желаемый вид полиадной структуры. Наличие такого рода корреляции также установлено впервые. Предложен алгоритм, позволяющий выбирать удобный вид вектора полиадных коэффициентов достаточно больших молекул, и продемонстрирована его эффективность на примере молекулы 1,3-

бутадиена [214]. Проведенный анализ частоты встречаемости резонансов различных типов на примере молекулы 1,3-бутадиена показал, что резонанс второго порядка типа 11-11 является широко распространенным. Следовательно, ангармонический расчет колебаний молекул целесообразно проводить с использованием полного квартичного силового поля, а не ограничиваться т.н. «полудиagonalным» потенциалом, который не позволяет корректно обрабатывать резонансы типа 11-11.

Методология CVPT также позволяет успешно подойти к проблеме вычисления интенсивностей переходов в спектрах поглощения и комбинационного рассеяния. Для этого необходимо подвергнуть унитарным преобразованиям эффективные операторы дипольного момента и поляризуемости, а затем тривиально вычислить интегралы вероятностей переходов, используя базисные функции гармонического осциллятора.

Совокупность разработанных алгоритмов аналитического решения операторной задачи в рамках методологии CVPT реализована в виде программного обеспечения, позволяющего решать ангармоническую колебательную задачу для молекул, содержащих до 12 атомов (второй порядок) и до 8 атомов в четвертом порядке. При этом используется, соответственно, либо полная квартичная либо полудиagonalная секстичная поверхность потенциальной энергии (ППЭ) и необходимые поверхности тензорных компонент электрооптических параметров (ЭОП). Указанные данные были получены с использованием программного комплекса G09 [73] и разработанного нами программного интерфейса обмена данными и техники численного дифференцирования.

Разработанная методология расчета ангармонических колебательных состояний и вероятностей переходов равносильна построению т.н. «виртуального спектрометра», который автоматически симулирует спектры молекул с помощью наложения колебательных полос поглощения/рассеяния, аппроксимированных стандартными контурами лоренцевского типа заданной полуширины. Такая возможность важна с практической точки зрения, потому что методология CVPT допускает работу ее программной реализации в автоматическом режиме при минимальном числе настраиваемых параметров (например, порядок CVPT и критерии резонансов).

Проведенные расчеты на примерах ряда молекул (формальдегид, этилен, 1,1-дифторэтилен, дифторметан и др.) позволили получить данные об особенностях теоретического характера при решении задач с помощью CVPT в разных порядках. Проведена оценка величин поправок четвертого порядка, что позволило судить об их

важности при постановке задачи максимально точного предсказания положений центров колебательно-вращательных полос свободных молекул. Было установлено, что величины поправок в типичных случаях варьируются от долей  $\text{см}^{-1}$  до нескольких  $\text{см}^{-1}$ , а в случае выраженных резонансов поправки могут достигать до  $10 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, подтверждена практическая важность учета поправок четвертого порядка.

Решение обратной ангармонической задачи с вариацией гармонических частот таким образом, чтобы расчетные фундаментальные частоты (во втором или четвертом порядках) совпали с экспериментальными фундаментальными частотами колебаний, измеренных методами спектроскопии высокого разрешения, дает возможность прямого сравнения величин «полуэкспериментальных» гармонических частот с их аналогами, рассчитанных неэмпирическими методами расчета электронной структуры высокого уровня, например методом CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. Проведение таких расчетов для ряда молекул (1,1-дифторэтилен, дифформетан и пр.) показало, что указанные величины коррелируют с ошибкой порядка  $\sim 2\text{-}3 \text{ см}^{-1}$ , что имеет порядок неучтенных вкладов при неэмпирическом расчете. Высокий уровень согласия между гармоническими частотами, полученными этими двумя концептуально разными подходами, является убедительным доказательством согласованности и успеха обеих моделей и позволяет оценивать ожидаемый уровень неэмпирических предсказаний колебательных состояний.

Полученный результат обосновывает используемую в литературе технику аппроксимации ППЭ на основе гибридной модели, объединяющей ангармоническую ППЭ (квартичную или секстичную), рассчитанную каким-либо достаточно экономичным методом (MP2), с критически важными гармоническими постоянными, рассчитанными на более высоком квантово-механическом уровне (метод CCSD(T), например). В случае дифформетана гибридная техника (MP2/cc-pVTZ + CCSD(T)/aug-cc-pVQZ) и расчет методом CVPT4 предсказал фундаментальные частоты молекулы дифформетана с отклонением от эксперимента менее  $1 \text{ см}^{-1}$  для 2/3 колебательных мод.

Расчет равновесных геометрических структур молекул, аппроксимация поверхностей потенциальной энергии и тензорных компонент электрооптических параметров, а также решение многомерного колебательного уравнения Шредингера на основе колебательной операторной теории возмущений Ван Флека требуют введения многих упрощений и аппроксимаций, что требует исследования уровня ожидаемой точности при колебательных расчетах. Проведенные исследования методологии CVPT в четвертом



порядком теории возмущений в сочетании с техникой гибридного потенциала показали высокую эффективность этой методологии неэмпирического предсказания колебательных спектров на примере изученных молекул.

Полученные теоретические результаты и созданное программное обеспечение было использовано для проведения детальной интерпретации колебательных спектров репрезентативного ряда молекул, таких как бициклобутан, 1,1-дифторэтилен, акрилилфторид и 1,3-бутадиена, в том числе с учетом конформационной изомерии. Наиболее сложной из исследованных операторным методом CVPT2 молекул явился биологически важный урацил, имеющий 30 степеней свободы. Его спектр был предсказан и надежно интерпретирован с помощью этого метода.

Предсказание колебательных состояний молекулы порфина, содержащей 38 атомов, в более упрощенном втором порядке теории возмущений с полудиagonalным потенциалом, полученным методом DFT-B3LYP/6-31G+(d,p), также позволил провести уверенную интерпретацию его спектров, не прибегая к эмпирическим данным.

Для теории колебаний важную роль играет изучение корректности и рамок применимости тех или иных моделей колебаний молекул. Успех CVPT в интерпретации колебательных спектров изученных молекул показывает, что модель с гамильтонианом Ватсона и прямолинейными координатами дает весьма впечатляющие результаты на фоне достаточно прозрачного и экономичного операторного формализма CVPT.

Показано, что определение молекулярно-фиксированной системы координат (МФКС) Экарта удобно проводить с помощью минимизации суммы масс-взвешенных квадратов расстояний между атомами в равновесной и смещенной конфигурациях, а также с использованием формализма кватернионов. Указанный минимум отвечает наименьшему собственному значению особой симметрической матрицы  $4 \times 4$ , зависящей от масс атомов и их декартовых координат в обеих конфигурациях. Соответствующий собственный вектор суть кватернион, описывающий ортогональное преобразование к МФКС Экарта. Таким образом, эта проблема может быть решена в замкнутой форме, что является важным результатом для теории строения и динамики молекул.

В целом, развитая методология CVPT существенно обогащает существующую теорию ангармонических колебаний полужестких молекул и выводит практические расчеты на новый уровень качества и детализации результатов. Все вышесказанное позволяет сформулировать следующие общие выводы из диссертации.

**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 использования 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.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

### Русскоязычные сокращения:

АКРФ – Акрилоилфторид,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}=\text{O}$ . Имеются транс- и цис-конформеры.

БДЕ – 1,3-бутадиен. Существует в виде двух устойчивых конформеров, транс и гош.

БЦБ – Бицикло[1.1.0]бутан.

ДДР – Резонансы Дарлингга-Деннисона второго порядка теории возмущений.

ДФЭ11 – 1,1-Дифторэтилен.

ИК – Инфракрасный (спектр).

КР – (Спектр) комбинационного рассеяния (также рамановский спектр).

МВ – Микроволновой спектроскопический метод исследований молекул.

ММСП – Масштабирующие множители (гармонического) силового поля.

МФСК – Молекулярно-фиксированная система координат, обычно отвечающая условиям Экарта.

ОПП – Операторы повышения-понижения для волновых функций гармонического осциллятора.

ППЭ – Поверхность потенциальной энергии.

РПЭ – Распределение потенциальной энергии для гармонической колебательной моды по внутренним координатам, использованным для решения колебательной задачи, %.

ССП – Самосогласованного поля (метод).

ТВРШ – Теория возмущений Рэлея-Шредингера.

ФР – Ферми резонанс.

ЭОП – Электрооптические параметры.

### Англоязычные сокращения:

ANCO – Программа для решения ангармонической колебательной задачи (Analysis of Normal Coordinates).

B3LYP – Один из популярных гибридных функционалов плотности (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr DFT Functional).

CCSD(T) – Метод связанных кластеров с учетом одинарных, двойных и частично тройных возбуждений (Coupled clusters with single, double and partly triple excitations).

CCSD(T)-R12/F12 – Разновидности метода связанных кластеров с полным учетом электронной корреляции.

CBS – Полный базисный набор в методах расчета электронной структуры (Complete basis set), имеется ввиду определенная экстраполяционная схема.

CVPT – Каноническая теория возмущений Ван Флека (Canonical Van Vleck Perturbation Theory). Аббревиатура CVPT( $n$ )+WK обозначает использование CVPT порядка ( $n$ ) и наличие вариационной стадии для обработки резонансов ( $W$ ,  $K$  – постоянные резонансов Ферми и Дарлинга-Деннисона).

DFT – Электронный метод теории функционала плотности (Density functional theory).

G09 – Квантово-механическая программа Gaussian'09.

GVPT2 – Обобщенный метод теории возмущений второго порядка (Generalized VPT2). Является определенным аналогом аббревиатуры VPT2+WK.

HF – Метод Хартри-Фока (Hartree-Fock).

INS – Спектроскопический метод неупругого рассеяния нейтронов (Inelastic Neutron Scattering).

MAE – Средняя абсолютная ошибка расчета (Mean absolute error).

MD – Метод молекулярной динамики (Molecular dynamics).

MGP – Форма гамильтониана Мейера-Гюнтхарда-Пикетта (Meyer-Günthard-Pickett).

MP2 – Электронная теория возмущений Мёллера-Плессета (Møller-Plesset) второго порядка.

MWSD – Масс-взвешенное среднеквадратичное отклонение (Mass-weighted root-mean square deviation).

PT – Теория возмущений (Perturbation Theory).

RMSD – Среднеквадратичное отклонение (Root-Mean Square Deviation).

RSPT – Теория возмущений Релея-Шредингера (Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory).

RSU – Единица интенсивности комбинационного рассеяния света (Raman scattering units). Равна нормализованному дифференциальному сечению комбинационного рассеяния (в единицах:  $10^{-48}$  см<sup>6</sup>/стерадиан(ср) = Å<sup>6</sup>/ср).

SI – Дополнительные материалы к публикации (Supporting Information).

SQMFF – Метод масштабированного квантово-механического силового поля (Scaled Quantum-mechanical Force Field). Эта аббревиатура является общепринятой.

SVD – Сингулярное разложение матрицы (Singular Value Decomposition).

VCCM – Электронный метод связанных кластеров (Vibrational Coupled Cluster Method).

VCI – вариационный метод (Vibrational Configuration Interaction).

VPT2 – Колебательная теория возмущений второго порядка. Этот термин имеет несколько толкований. В наиболее широком смысле VPT2 обозначает любой вариант колебательной теории возмущений второго порядка, например, в варианте Релея-Шредингера или в операторном варианте Ван Флека. Более конкретное наполнение термина VPT2 относится к обычной интерпретации колебательной теории возмущений второго порядка, основанной на наборе аналитических выражений для расчета различных спектроскопических постоянных, при этом одни и те же формулы могут быть получены различными способами. В тексте диссертации обычно имеется ввиду именно такое толкование, хотя термин может быть конкретизирован в контексте.

VPT2+WK – Колебательная теория возмущений второго порядка, дополненная вариационной процедурой. Для нее рассчитываются матричные элементы, относящиеся к резонансам Ферми (константы  $W$ ), и к резонансам Дарлинг-Деннисона ( $K$ ), а затем проводится диагонализация. Обычно наличие этой стадии неявно подразумевается.

VPT4 – Колебательная теория возмущений четвертого порядка.

VSCF – Метод колебательного самосогласованного поля (Vibrational Self-Consistent Field).

ZPVE – Энергия основного колебательного состояния (Zero-Point Vibrational Energy).

(aug)-cc-pV( $n$ )Z ( $n = D, T, Q, 5, 6, 7$ ) – Различные варианты корреляционно согласованных валентных  $n$ - $\zeta$  базисных наборов, разработанных Даннингом. Приставка (aug) означает «дополненный диффузными функциями» (augmented).

(s), (m), (w), (vw), (sh), (vs), (vvs), (vvw), (wm) – Общепринятые аббревиатуры, характеризующие эмпирически оцененную интенсивность колебательной или колебательно-вращательной полосы поглощения/пропускания/рассеяния: (s) – сильный (strong), (m) – средний (medium), (w) – слабый (weak), (vw) – очень слабый (very weak), (sh) – плечо (shoulder), (vs) – очень сильный (very strong), (vvs) – самый сильный (very very strong), (vvw) – самый слабый (very very weak), (wm) – средне слабый (weak medium).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Stuart B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 2004. 244 p.
2. Chalmers J. M., Griffiths P. R. (Eds.), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Chichester: John Wiley & Sons, 2004. V. 1–5. 3862 p.
3. Orville-Thomas W. J., Redshaw M. (Eds.), *Internal Rotation in Molecules: Wiley Monographs in Chemical Physics*. London: Wiley-Interscience, 1974. 606 p.
4. Miller W. H., Hernandez R., Handy N. C., Jayatilaka D., Willetts A. Ab initio calculation of anharmonic constants for a transition state, with application to semiclassical transition state tunneling probabilities // *Chem. Phys. Lett.* – 1990. – V. 172. – No. 1. – P. 62–68.
5. Martin J. M. L., Francois J. P., Gijbels R. First principles computation of thermochemical properties beyond the harmonic approximation. I. Method and application to the water molecule and its isotopomers // *J. Chem. Phys.* – 1992. – V. 96. – No. 10. – P. 7633–7645.
6. Tajti A., Szalay P. G., Császár A. G., Kállay M., Gauss J., Valeev E. F., Flowers B. A., Vázquez J., Stanton J. F. HEAT: High accuracy extrapolated ab initio thermochemistry // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 121. – No. 23. – P. 11599–11613.
7. Njagic B., Gordon M. S. Exploring the effect of anharmonicity of molecular vibrations on thermodynamic Properties // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. – No. 22. – P. 224102(1–12).
8. Demaison J. Experimental, semi-experimental and ab initio equilibrium structures // *Mol. Phys.* – 2007. – V. 105. – No. 23/24. – P. 3109–3138.
9. Barone V. The virtual multifrequency spectrometer: a new paradigm for spectroscopy // *Wiley Interdisc. Rev. Comput. Mol. Sci.* – 2016. – V. 6. – P. 86–110.
10. Zare R. N. Laser Control of Chemical Reactions // *Science* – 1998. – V. 279. – No. 5358. – P. 1875–1879.
11. Crim F. F. Vibrational State Control of Bimolecular Reactions: Discovering and Directing the Chemistry // *Acc. Chem. Res.* – 1999. – V. 32. – No. 10. – P. 877–884.
12. Перевалов В. И., Ташкун С. А., Тютюрев Вл. Г., Люлин О. М. Глобальное моделирование спектров высокого разрешения молекул атмосферных газов // *Оптика атмосф. и океана.* – 2007. – Т. 20. – № 5. – С. 398–407.
13. Klemperer W. Astronomical Chemistry // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2011. – V. 62. – P. 173–184.

14. Tennyson J. Accurate variational calculations for line lists to model the vibration–rotation spectra of hot astrophysical atmospheres // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2012. – V. 2. – No. 4. – P. 698–715.
15. Roy T. K., Gerber R. B. Vibrational self-consistent field calculations for spectroscopy of biological molecules: new algorithmic developments and applications // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – No. 24. – P. 9468–9492.
16. Tennyson J. High Accuracy Rotation-Vibration Calculations on Small Molecules. In: M. Quack, F. Merkt (Eds.), *Handbook of High-resolution Spectroscopy*. Chichester: John Wiley & Sons, 2011. pp. 551–570.
17. Fogarasi G., Pulay P. Ab Initio Vibrational Force Fields // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 1984. – V. 35. – P. 191–213.
18. Hotokka M., Brändas E. J., Maruani J., Delgado-Barrio G. (Eds.) *Advances in Quantum Methods and Applications in Chemistry, Physics, and Biology: Progress in Theoretical Chemistry and Physics*. London: Springer, 2013. V. 27, 379 p.
19. Császár A. G. Anharmonic molecular force fields // *Wiley Interdisc. Rev. Comput. Mol. Sci.* – 2012. – V. 2. – P. 273–289.
20. Raghavachari K., Trucks G. W., Pople J. A., Head-Gordon M. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories // *Chem. Phys. Lett.* – 1989. – V. 157. – No. 6. – P. 479–483.
21. Thomas J. R., DeLeeuw B. J., Vacek G., Schaefer III H. F. A systematic theoretical study of the harmonic vibrational frequencies for polyatomic molecules: The single, double, and perturbative triple excitation coupled-cluster. [CCSD(T)] method // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – No. 2. – P. 1336–1344.
22. Watts J. D., Gauss J., Bartlett R. J. Coupled-cluster methods with noniterative triple excitations for restricted openshell Hartree-Fock and other general single determinant reference functions. Energies and analytical gradients // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – No. 11. – P. 8718–8733.
23. Tew D. P., Klopper W., Heckert M., Gauss J. Basis Set Limit CCSD(T) Harmonic Vibrational Frequencies // *J. Phys. Chem. A* – 2007. – V. 111. – No. 44. – P. 11242–11248.
24. Kong L., Bischoff F. A., Valeev E. F. Explicitly Correlated R12/F12 Methods for Electronic Structure // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – No. 1. – P. 75–107.



25. Müller H., Franke R., Vogtner S., Jaquet R., Kutzelnigg W. Toward spectroscopic accuracy of ab initio calculations of vibrational frequencies and related quantities: a case study of the HF molecule // *Theor. Chem. Acc.* – 1998. – V. 100. – No. 1/4. – P. 85–102.
26. Tennyson J., Barletta P., Kostin M. A., Polyansky O. L., Zobov N. F. Ab initio rotation–vibration energy levels of triatomics to spectroscopic accuracy // *Spectrochim. Acta A.* – 2002. – V. 58. – No. 4. – P. 663–672.
27. Begue D., Carbonniere P., Pouchan C. Calculations of Vibrational Energy Levels by Using a Hybrid ab Initio and DFT Quartic Force Field: Application to Acetonitrile // *J. Phys. Chem. A* – 2005. – V. 109. – No. 20. – P. 4611–4616.
28. Puzzarini C., Biczysko M., Barone V. Accurate Anharmonic Vibrational Frequencies for Uracil: The Performance of Composite Schemes and Hybrid CC/DFT Model // *J. Chem. Theory Comput.* – 2011. – V. 7. – No. 11. – P. 3702–3710.
29. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. Т. 1-2. М.; Л.: Гостехиздат, 1949.
30. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: Изд-во Иностранной Литературы, 1960. 357 с.
31. Маянц Л. С. Теория и расчёт колебаний молекул. М.: Изд-во Акад. Наук СССР, 1960. 526 с.
32. Mills I. M. Vibrationally Averaged Interatomic Distances // *J. Phys. Chem.* – 1967. – V. 80. – No. 11. – P. 1187–1188.
33. Mills I. M. Harmonic and Anharmonic Force Field Calculations. In: R. N. Nixon (Ed.), *Theoretical Chemistry: Quantum Chemistry, Specialist Periodical Report*. London: The Chemical Society, 1974. V. 1, pp. 110–159.
34. Duncan J. L. The Determination of Vibrational Anharmonicity in Molecules from Spectroscopic Observations // *Spectrochim. Acta A.* – 1991. – V. 47. – No. 1. – P. 1–27.
35. Fermi E. Über den Ramaneffekt des Kohlendioxyds // *Z. Phys.* – 1931. – V. 71. – No. 3. – P. 250–259.
36. Лисица М. П., Яремко А. М. Резонанс Ферми. Киев: Наукова Думка, 1984. 264 с.
37. Shimanouchi T., Nakagawa I. Force Fields in Polyatomic Molecules // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 1972. – V. 23. – P. 217–238.

38. Duncan J. L. Force-constant calculations in molecules. In: R. F. Barrow, D. A. Long, D. J. Millen (Eds.), *Molecular Spectroscopy: Specialist Periodical Reports*. London: Royal Society of Chemistry, 1975. V. 3, pp. 104–162.
39. Gans P. Force-Constant Calculations – The State of the Art. In: R. J. H. Clark, R. E. Hester (Eds.), *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*. London: Heyden & Son, 1979. V. 3, pp. 87–126.
40. Зерби Дж. Ограничения при расчетах силовых постоянных больших молекул. В кн.: *Колебательная Спектроскопия. Современные Воззрения. Тенденции развития: пер. с англ.* М.: Мир, 1981. С. 292–319.
41. Kuramshina G. M., Weinhold F., Kochikov I. V., Yagola A. G., Pentin Yu. A. Joint treatment of ab initio and experimental data in molecular force field calculations with Tikhonov's method of regularization // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 100. – No. 2. – P. 1414–1424.
42. Pulay P. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. I. Theory // *Mol. Phys.* – 1969. – V. 17. – No. 2. – P. 197–204.
43. Pulay P. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. II. Force Constants of Water // *Mol. Phys.* – 1970. – V. 18. – No. 4. – P. 473–480.
44. Pulay P. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries. III. Second-row hydrides // *Mol. Phys.* – 1971. – V. 21. – No. 2. – P. 329–339.
45. Pulay P. Direct Use of the Gradient for Investigating Molecular Energy Surfaces. In: H. F. Schaefer III (Ed.), *Modern Theoretical Chemistry*. New York: Plenum Press, 1977. V. 4, pp. 153–185.
46. 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.
47. Pulay P. An Efficient ab initio Gradient Program // *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* – 1979. – V. 50. – No. 4. – P. 299–312.
48. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G., Boggs J. E., Vargha A. Combination of Theoretical Ab Initio and Experimental Information to Obtain Reliable Harmonic Force Constants. Scaled Quantum Mechanical (QM) Force Fields for Glyoxal, Acrolein, Butadiene, Formaldehyde, and Ethylene // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V. 105. – No. 24. – P. 7037–7047.

49. 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.
50. 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.
51. Allen W. D., Császár A. G., Horner D. A. The Puckering Inversion Barrier and Vibrational Spectrum of Cyclopentene. A Scaled Quantum Mechanical Force Field Algorithm // J. Amer. Chem. Soc. – 1992. – V. 114. – No. 17. – P. 6834–6849.
52. 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.
53. 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.
54. 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.
55. Panchenko Y. N., Krasnoshchiokov S. V., Bock C. W. Ab initio vibrational analysis of three rotamers of 2-propen-1-imine,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{HC}=\text{N}-\text{H}$ , and methanimine,  $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{H}$  // J. Comput. Chem. – 1988. – V. 9. – No. 1. – P. 443–454.
56. 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.
57. Панченко Ю. Н., Де Марэ Ж. Р. Масштабирование квантовомеханического силового поля молекулы против решения обратной колебательной задачи // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 2005. – Т. 46. – № 1. – С. 3–18.
58. 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.

59. Scott A. P., Radom L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V.100. – No. 41. – P. 16502–16513.
60. Yoshida H., Ehara A., Matsuura H. Density functional vibrational analysis using wavenumber-linear scale factors // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 325. – № 4. – P. 477–483.
61. Sinha P., Boesch S. E., Gu C., Wheeler R. A., Wilson A. K. Harmonic Vibrational Frequencies: Scaling Factors for HF, B3LYP, and MP2 Methods in Combination with Correlation Consistent Basis Sets // *J. Phys. Chem. A* – 2004. – V. 108. – No. 42. – P. 9213–9217.
62. Irikura K.K., Johnson R.D., Kacker R.N. Uncertainties in Scaling Factors for ab Initio Vibrational Frequencies // *J. Phys. Chem. A* – 2005. – V. 109. – No. 37. – P. 8430–8437.
63. Merrick J.P., Moran D., Radom L. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors // *J. Phys. Chem. A* – 2007. – V. 111. – No. 45. – P. 11683–11700.
64. Winnewisser B. P., Gambi A., Winnewisser M. The vibrational force field of diazirine from gas phase data and from ab initio calculations // *J. Mol. Struct.* – 1994. – V. 320. – P. 107–123.
65. Dennison D. M. The Infra-Red Spectra of Polyatomic Molecules. Part II // *Rev. Mod. Phys.* – 1940. – V. 12. – No. 3. – P. 175–214.
66. Harding L. B., Ermler W. C. Polyatomic, Anharmonic, Vibrational-Rotational Analysis. Application to Accurate Ab Initio Results for Formaldehyde // *J. Comput. Chem.* – 1985. – V. 6. – No. 1. – P. 13–27.
67. Gaw J. F., Willetts A., Green W. H., Handy N. C. SPECTRO: A Program for the Derivation of Spectroscopic Constants from Provided Quartic Force Fields and Cubic Dipole Fields // In: *Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics*. J. Bowman (Ed.), Greenwich/CT, USA: JAI Press Inc., 1991). V. 1B, pp. 169–185.
68. Green W. H., Jayatilaka D., Willetts A., Amos R. D., Handy N. C. The prediction of spectroscopic properties from quartic correlated force fields: HCCF, HFCO, SiH<sub>3</sub><sup>+</sup> // *J. Chem. Phys.* – 1990. – V. 93. – No. 7. – P. 4965–4981.
69. Carter S., Bowman J. M., Handy N. C. Extensions and tests of “MULTIMODE”: a code to obtain accurate vibration/rotation energies of many-mode molecules // *Theor. Chim. Acta* – 1998. – V. 100. – No. 1. – P. 191–198.

70. Guest M. F., Bush I. J., Van Dam H. J. J., Sherwood P., Thomas J. M. H., Van Lenthe J. H., Havenith R. W. A., Kendrick J. The GAMESS-UK electronic structure package: algorithms, developments and applications // *Mol. Phys.* – 2005. – V. 103. – No. 6/8. – P. 719–747.
71. Cassam-Chenaï P., Liévin J. The VMFCI Method: A Flexible Tool for Solving the Molecular Vibration Problem // *J. Comput. Chem.* – 2006. – V. 27. – No. 5. – P. 627–640.
72. Yurchenko S. N., Thiel W., Jensen P. Theoretical ROVibrational Energies (TROVE): A robust numerical approach to the calculation of rovibrational energies for polyatomic molecules // *J. Mol. Spectrosc.* – 2007. – V. 245. – No. 2. – P. 126–140.
73. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Et al. Gaussian 09, Revision B.01; Gaussian, Inc., Wallingford/CT, USA, 2010. URL: <http://www.gaussian.com/>
74. Stanton J. F., Gauss, J. Analytic second derivatives in high-order many-body perturbation and coupled-cluster theories: Computational considerations and applications // *Int. Rev. Phys. Chem.* – 2000. – V. 19. – No. 1. – P. 61–95.
75. Werner H.-J., Knowles P. J., Knizia G., Manby F. R., Schütz M. // MOLPRO: a general-purpose quantum chemistry program package // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2012. – V. 2. – No. 2. – P. 242–253.
76. Aidas K., Angeli C., Bak K. L., Et. al. The DALTON quantum chemistry program system // *Wiley Interdisc. Rev. Comput. Mol. Sci.* – 2014. – V. 4. – No. 3. – P. 269–284.
77. Burke K. Perspective on density functional theory // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 136. – No. 15. – P. 150901(1–9).
78. Cremer D. Møller–Plesset perturbation theory: from small molecule methods to methods for thousands of atoms // *Wiley Interdisc. Rev. Comput. Mol. Sci.* – 2011. – V. 1. – No. 4. – P. 509–530.
79. Cohen J. M., Goodson D. Z. Unified Approach to Molecular Structure and Molecular Vibrations // *Int. J. Quant. Chem.* – 1996. – V. 59. – No. 6. – P. 445–456.
80. Cassam-Chenaï P., Liévin J. Alternative perturbation method for the molecular vibration–rotation problem // *Int. J. Quantum Chem.* – 2003. – V. 93. – No. 3. – P. 245–264.
81. Bramley M. J., Carrington T. Jr. A general discrete variable method to calculate vibrational energy levels of three- and four-atom molecules // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 99. – No. 11. – P. 8519–8541.

82. Грибов Л. А., Павлючко А. И. Вариационные методы решения ангармонических задач и теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1998. 334 с.
83. Light J. C., Carrington, T. Discrete-Variable Representations and their Utilization. In: I. Prigogine, S. A. Rice (Eds.), *Advances in Chemical Physics*. Hoboken/NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2000. V. 114. P. 263–310.
84. Bowman J. M., Carrington T., Meyer H.-D. Variational Quantum Approaches for Computing Vibrational Energies of Polyatomic Molecules // *Mol. Phys.* – 2008. – V. 106. – No. 16/18. – P. 2145–2182.
85. Csaszar A. G., Fabri C., Szidarovszky T., Matyus E., Furtenbacher T., Czako G. The fourth age of quantum chemistry: molecules in motion // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – No. 3. – P. 1085–1106.
86. Halverson T., Poirier B. One Million Quantum States of Benzene // *J. Phys. Chem. A* – 2015. – V. 119. – No. 50. – P. 12417–12433.
87. Thomas P. S., Carrington T. Jr. Using Nested Contractions and a Hierarchical Tensor Format To Compute Vibrational Spectra of Molecules with Seven Atoms // *J. Phys. Chem. A* – 2015. – V. 119. – P. 13074–13091.
88. Brown J., Carrington Jr. T. Using an expanding nondirect product harmonic basis with an iterative eigensolver to compute vibrational energy levels with as many as seven atoms // *J. Chem. Phys.* – 2016. – V. 145. No. 14. – P 144104(1–10).
89. Shaffer W. H., Nielsen H. H., Thomas L. H. The Rotation-Vibration Energies of Tetrahedrally Symmetric Pentatomic Molecules. I // *Phys. Rev.* – 1939. – V. 56. – No. 9. – P. 895–907.
90. Nielsen H. H. The Vibration-Rotation Energies of Polyatomic Molecules. Part II. Accidental Degeneracies // *Phys. Rev.* – 1945. – V. 68. – No. 7/8. – P. 181–191.
91. Herman R. C., Schaffer W. H. The Calculation of Perturbation Energies in Vibrating Rotating Polyatomic Molecules // *J. Chem. Phys.* – 1948. – V. 16. – No. 5. – P. 453–465.
92. Nielsen H. H. The Vibration-Rotation Energies of Molecules // *Rev. Mod. Phys.* – 1951. – V. 23. – No. 2. – P. 90–136.
93. Amat G., Goldsmith M., Nielsen H. H. Higher Order Vibration-Rotation Energies of Polyatomic Molecules. II // *J. Chem. Phys.* – 1957. – V. 27. – No. 4. – P. 838–844.
94. Amat G., Nielsen H. H. High-Order Vibration-Rotation Energies of Polyatomic Molecules. III // *J. Chem. Phys.* – 1957. – V. 27. – No. 4. – P. 845–850.

95. Nielsen H. H. The Vibration-rotation Energies of Molecules and their Spectra in the Infra-red, In: S. Flügge (Ed.), *Encyclopedia of Physics*. Berlin: Springer-Verlag, 1959. V. XXXVII/1, pp. 173–313.
96. Алиев М. Р., Алексанян В. Т. О выборе S-функций в методе контактных преобразований // Доклады Академии Наук СССР (Физика). – 1967. – Т. 173. – № 2. – С. 302–305.
97. Алиев М.Р., Алексанян В.Т. Вычисление колебательно-вращательной энергии молекул. I. Метод контактных преобразований и его применение к двухатомной молекуле // Опт. и Спектр. – 1968. – Т. 24. – № 4. – С. 520–529.
98. Алиев М. Р., Алексанян В. Т. Вычисление колебательно-вращательной энергии молекул. II. Выбор S-функций для многоатомных молекул // Опт. и Спектр. – 1968. – Т. 24. – № 5. – С. 695–702.
99. Amat G., Nielsen H. H., Tarrago G. *Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules*. New York, USA: Marcel Decker, 1971. 441 p.
100. Mills I. M. *Vibration-Rotation Structure in Asymmetric- and Symmetric-Top Molecules*. In: K. N. Rao, C. W. Mattheus (Eds.), *Molecular Spectroscopy: Modern Research*. New York: Academic, 1972. pp. 115–140.
101. Chedin A., Cihla Z. Potential Energy Function of Polyatomic Molecules. Automatic Determination of the Unitary Transformation Operator for the Perturbation Treatment of the Hamiltonian // *J. Mol. Spectrosc.* – 1973. – V. 45. – No. 3. – P. 475–488.
102. Chedin A., Cihla Z. Mechanization of Operations within a Noncommutative Algebraic Structure: Application to the Unitary Transformation of the Hamiltonian of a Polyatomic Molecule // *J. Mol. Spectrosc.* – 1974. – V. 49. – No. 2. – P. 289–309.
103. Макушкин Ю. С., Тютерев В. Г. Вычисление колебательно-вращательной энергии молекул методом контактных преобразований в представлении вторичного квантования. I. Двухатомные молекулы // Опт. и Спектр. – 1973. – Т. 32. – № 3. – С. 439–446.
104. Califano S. *Vibrational States*. London, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 1976. 335 p.
105. Tyuterev V. G., Perevalov V. I. Generalized contact transformations of a hamiltonian with a quasi-degenerate zero-order approximation. Application to accidental vibration-rotation resonances in molecules // *Chem. Phys. Lett.* – 1980. – V. 74. – No. 3. – P. 494–502.
106. Papoušek D., Aliev M. R. *Molecular Vibrational/Rotational Spectra*. Prague: Academia, 1982. 323 p.

107. Макушкин Ю. С., Тютерев В. Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Наука, 1984. 240 с.
108. Aliev M. R., Watson J. K. G. Higher-Order Effects in the Vibration-Rotation Spectra of Semi-rigid Molecules. In: K. N. Rao (Ed.), *Molecular Spectroscopy: Modern Research*. New York: Academic Press, 1985. V. III, pp. 1-67.
109. Clabo Jr. D. A., Allen W. D., Remington R. B., Yamaguchi Y., Schaefer III H. F. A Systematic Study of Molecular Anharmonicity and Vibration-rotation Interaction by Self-Consistent-Field Higher-Derivative Methods. Asymmetric Top Molecules // *Chem. Phys.* – 1988. – V. 123. – No. 2. – P. 187-239.
110. Allen W.D., Yamaguchi Y., Czászár A.G., Clabo Jr. D.A., Remington R.B., Schaefer III H.F. A Systematic Study of Molecular Vibrational Anharmonicity and Vibration-Rotation Interaction by Self-consistent Field Higher-Derivatives Methods. Linear Polyatomic Molecules // *Chem. Phys.* – 1990. – V. 145. – No. 3. – P. 427-466.
111. Tyuterev V. G. Effective Hamiltonians and Perturbation Theory for Quantum Bound States of Nuclear Motion in Molecules. In: S. Abenda, S. Walcher, G. Gaeta (Eds.), *Symmetry and Perturbation Theory: Proceedings of the International Conference on SPT 2002*, Cala Gonone, Sardinia, Italy, 19-26 May 2002. River Edge, NJ: World Scientific Publishing Company, 2003. pp. 253-265.
112. Barone V. Anharmonic Vibrational Properties by a Fully Automated Second-order Perturbative Approach // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 122. – No. 1. – P. 014108(1-10).
113. Barone V., Biczysko M., Bloino J., Borkowska-Panek M., Carnimeo I., Panek P. Toward Anharmonic Computations of Vibrational Spectra for Large Molecular Systems // *Int. J. Quant. Chem.* – 2012. – V. 112. – No. 9. – P. 2185-2200.
114. Bloino J., Barone V. A Second-Order Perturbation Theory Route to Vibrational Averages and Transition Properties of Molecules: General Formulation and Application to Infrared and Vibrational Circular Dichroism Spectroscopies // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 136. – No. 12. – P. 124108(1-15).
115. Bloino J., Biczysko M., Barone V. General Perturbative Approach for Spectroscopy, Thermodynamics, and Kinetics: Methodological Background and Benchmark Studies // *J. Chem. Theory Comput.* – 2012. – V. 8. – No. 3. – P. 1015-1036.
116. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Физматлит, 2004. Т. III, 800 с.



117. Van Vleck J. H. On  $\sigma$ -Type Doubling and Electron Spin in the Spectra of Diatomic Molecules // *Phys. Rev.* – 1929. – V. 33. – No. 4. – P. 467–506.
118. Jordahl O. M. The Effect of Crystalline Electric Fields on the Paramagnetic Susceptibility of Cupric Salts // *Phys. Rev.* – 1934. – V. 45. – No. 2. – P. 87–97.
119. Kemble E. C. *The Fundamental Principles of Quantum Mechanics*. New York: McGraw-Hill, 1937. 611 pp.
120. Primas H. Eine verallgemeinerte Störungstheorie für quantenmechanische Mehrteilchenprobleme // *Helv. Phys. Acta.* – 1961. – V. 34. – No. 4. – P. 331–351.
121. Primas H. Generalized Perturbation Theory in Operator Form // *Rev. Mod. Phys.* – 1963. – V. 35. – No. 3. – P. 710–712.
122. 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.
123. Matamala-Vásquez A. Ladder Operators in Commutator Perturbation Method // *Int. J. Quant. Chem.* – 1998. – V. 68. – No. 2. – P. 79–90.
124. Joyeux M., Sugny D. Canonical perturbation theory for highly excited dynamics // *Can. J. Phys.* – 2002. – V. 80. – No. 12. – P. 1459–1480.
125. Tyuterev V. G., Tashkun S. A., Seghir H. High-Order Contact Transformations: General Algorithm, Computer Implementation and Triatomic Tests // *SPIE Proceedings Series*. – 2004. – V. 5311. – P. 164–175.
126. Fábri C., Furtenbacher T., Császár A. G. A hybrid variational-perturbational nuclear motion algorithm // *Mol. Phys.* – 2014. – V. 112. – No. 18. – P. 2462–2467.
127. Bowman J. M. Self-consistent field energies and wavefunctions for coupled oscillators // *J. Chem. Phys.* – 1978. – V. 68. – No. 2. – P. 608–610.
128. Bowman J. M. The Self-Consistent-Field Approach to Polyatomic Vibrations // *Acc. Chem. Res.* – 1986. – V. 19. – No. 7. – P. 202–208.
129. Gerber R. B., Ratner M. A. Self-Consistent-Field Methods for Vibrational Excitations in Polyatomic Systems // *Adv. Chem. Phys.* – 1988. – V. 70. – P. 97–132.
130. Goodson D. Z. Self-consistent-field perturbation theory for the Schrödinger equation // *Phys. Rev. A* – 1997. – V. 55. – No. 6. – P. 4155–4163.
131. Sergeev A. V., Goodson D. Z. Self-consistent field perturbation theory of molecular vibrations // *Mol. Phys.* – 1998. – V. 93. – No. 3. – P. 477–484.

132. Changala P. B., Baraban J. H. Ab initio effective rotational and rovibrational Hamiltonians for non-rigid systems via curvilinear second order vibrational Møller–Plesset perturbation theory // *J. Chem. Phys.* – 2016. – V. 145. – No. 17. – P. 174106(1–13).
133. Christiansen O. Vibrational coupled cluster theory // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 120. – No. 5. – P. 2149–2159.
134. van Gunsteren W. F., Berendsen H. J. C. Computer Simulation of Molecular Dynamics: Methodology, Applications, and Perspectives in Chemistry // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1990. – V. 29. – No. 9. – P. 992–1023.
135. Tse J. S. Ab Initio Molecular Dynamics with Density Functional Theory // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2002. – V. 53. – P. 249–290.
136. Yamada T., Aida M. Fundamental frequency from classical molecular dynamics // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – No. 5. – P. 3227–3240.
137. Tikhonov D. S., Sharapa D. I., Schwabedissen J., Rybkin V. V. Application of classical simulations for the computation of vibrational properties of free molecules // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18. – No. 40. – P. 28325–28338.
138. Iung C., Ribeiro F., Sibert III E. L. Comparison of Perturbative and Variational Treatments of Molecular Vibrations: Application to the Vibrational Spectrum of HFCO up to  $8000\text{ cm}^{-1}$  // *J. Phys. Chem. A* – 2006. – V. 110. – No. 16. – P. 5420–5429.
139. Daněček P., Bouř P. Comparison of the Numerical Stability of Methods for Anharmonic Calculations of Vibrational Molecular Energies // *J. Comput. Chem.* – 2007. – V. 28. – No. 10. – P. 1617–1624.
140. Carbonniere P., Dargelos A., Ciofini I., Adamo C., Pouchan C. Vibrational analysis of glycine radical: a comparative ab initio static and dynamic study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – V. 11. – No. 21. – P. 4375–4384.
141. Rauhut G. Efficient calculation of potential energy surfaces for the generation of vibrational wave functions // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 121. – No. 19. – P. 9313–9322.
142. Величко Т. И., Галин В. Я., Макушкин Ю. С., Тютюрев В. Г. Аналитические Вычисления на ЭВМ в Молекулярной Спектроскопии. Общий Алгоритм и Применения к Двухатомным Молекулам: Новосибирск: Наука, 1986. 190 с.
143. 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.

144. Sarka K., Demaison J. Perturbation Theory, Effective Hamiltonians and Force Constants. In: P. Jensen, P. R. Bunker (Eds.), *Computational Molecular Spectroscopy*. John Wiley & Sons, New York, 2000. pp. 255–303.
145. Piccardo M., Bloino J., Barone V. Generalized Vibrational Perturbation Theory for Rotovibrational Energies of Linear, Symmetric and Asymmetric Tops: Theory, Approximations, and Automated Approaches to Deal with Medium-to-Large Molecular Systems // *Int. J. Quant. Chem.* – 2015. – V. 115. – No. 15. – P. 948–981.
146. Mills I. M., Robiette A. G. On the Relationship of Normal Modes to Local Modes in Molecular Vibrations // *Mol. Phys.* – 1985. – V. 56. – No. 4. – P. 743–765.
147. Cooper I. L. Perturbational and variational treatments of the Morse oscillator // *Chem. Phys.* – 1987. – V. 112. – No. 1 – V. 67–75.
148. Matthews D. A., Vásquez J., Stanton J. F. Calculated Stretching Overtone Levels and Darling-Dennison Resonances in Water: a Triumph of Simple Theoretical Approach // *Mol. Phys.* – 2007. – V. 105. – No. 19/22. – P. 2659–2666.
149. Sibert III E. L. Theoretical Studies of Vibrationally Excited Polyatomic Molecules Using Canonical Van Vleck Perturbation Theory // *J. Chem. Phys.* – 1988. – V. 88. – No. 7. – P. 4378–4390.
150. Sibert III E. L. VANVLK: An Algebraic Manipulation Program for Canonical Van Vleck Perturbation Theory // *Comput. Phys. Commun.* – 1988. – V. 51. – No. 1/2. – P. 149–160.
151. Lamouroux J., Tashkun S. A., Tyuterev V. I. G. Accurate calculation of transition moment parameters for rovibrational bands from ab initio dipole and potential surfaces: Application to fundamental bands of the water molecule // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V. 452. – No. 1/3. – P. 225–231.
152. Meyer R., Günthard Hs. H. General Internal Motion of Molecules, Classical and Quantum-Mechanical Hamiltonian // *J. Chem. Phys.* – 1968. – V. 49. – No. 4. – P. 1510–1520.
153. Pickett H. M. Vibration-Rotation Interactions and the Choice of Rotating Axes for Polyatomic Molecules // *J. Chem. Phys.* – 1972. – V. 56. – No. 4. – P. 1715–1723.
154. Sibert III E. L. Rotationally induced vibrational mixing in formaldehyde // *J. Chem. Phys.* – 1989. – V. 90. – No. 5. – P. 2672–2683.
155. Sibert III E. L. Variational and perturbative descriptions of highly vibrationally excited molecules // *Int. Rev. Phys. Chem.* – 1990. – V. 9. – No. 1. – P. 1–27.

156. McCoy A. B., Burleigh D. C., Sibert III E. L. Rotation-vibration interactions in highly excited states of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>CO // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 95. – No. 10. – P. 7449–7465.
157. McCoy A. B., Sibert III E. L. Perturbative calculations of vibrational ( $J=0$ ) energy levels of linear molecules in normal coordinate representations // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 95. – No. 5. – P. 3476–3487.
158. McCoy A. B., Sibert III E. L., Perturbative Studies of the Vibrations of Polyatomic Molecules Using Curvilinear Coordinates. In: J. M. Bowman, M. A. Ratner (Eds.), *Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics*. Greenwich: JAI Press Inc., 1991. V. 1A, pp. 255–282.
159. McCoy A. B., Sibert III E. L. An algebraic approach to calculating rotation-vibration spectra of polyatomic molecules // *Mol. Phys.* – 1992. – V. 77. – No. 4. – P. 697–708.
160. Burleigh D. C., McCoy A. B., Sibert III E. L. An accurate quartic force field for formaldehyde // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V. 104. – No. 2. – P. 480–487.
161. Pak Y., Sibert III E. L., Woods R. C. Coupled cluster anharmonic force fields, spectroscopic constants, and vibrational energies of AlF<sub>3</sub> and SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 107. – No. 6. – P. 1717–1724.
162. Sugny D., Joyeux M., Sibert III E. L. Investigation of the vibrational dynamics of the HCN/CNH isomers through high order canonical perturbation theory // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 113. – No. 17. – P. 7165–7177.
163. Wang X.-G., Sibert III E. L. A nine-dimensional high order perturbative study of the vibration of silane and its isotopomers // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 113. – No. 13. – P. 5384–5400.
164. Wang X.-G., Sibert III E. L. A perturbative calculation of the rovibrational energy levels of methane // *Spectrochim. Acta A* – 2002. – V. 58. – No. 4. – P. 863–872.
165. Zúñiga J., Bastida A., Requena A., Sibert III E. L. A theoretical study of the vibrational spectrum of the CS<sub>2</sub> molecule // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 116. – No. 17. – P. 7495–7508.
166. Ramesh S. G., Sibert III E. L. Combined perturbative-variational investigation of the vibrations of CHBr<sub>3</sub> and CDBr<sub>3</sub> // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 120. – No. 23. – P. 11011–11025.
167. Ramesh S. G., Sibert III E. L. A study of the vibrations of fluoroform with a sixth order ninedimensional potential: a combined perturbative-variational approach // *Mol. Phys.* – 2005. – V. 103. – No. 2. – P. 149–162.

168. Jung C., Taylor H. S., Sibert III E. L. Assignment and Extraction of Dynamics of a Small Molecule with a Complex Vibrational Spectrum: Thiophosgene // *J. Phys. Chem. A* – 2006. – V. 110. – No. 16. – P. 5317–5325.
169. Sibert III E. L., Gruebele M. Molecular vibrational energy flow and dilution factors in an anharmonic state space // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 124. – No. 2. – P. 024317(1–7).
170. Sprague M. M., Ramesh S. G., Sibert III E. L. Combination of perturbative and variational methods for calculating molecular spectra: Calculation of the  $\nu=3-5$  CH stretch overtone spectrum of  $\text{CHF}_3$  // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 124. – No. 11. – P. 114307(1–10).
171. Lin H., He S.-G., Wang X.-G., Yuan L.-F., Bürger H., D'Eu J.-F., Reuter N., Thiel W. The vibrational overtones of  $\text{SiH}_4$  isotopomers: experimental wavenumbers, assignment, *ab initio* dipole moment surfaces and intensities // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – V. 3. – No. 17. – P. 3506–3517.
172. Зуев В. Е., Макушкин Ю. С., Пономарев Ю. Н. Современные проблемы атмосферной оптики: Спектроскопия Атмосферы. Ленинград: Гидрометеоиздат, 1987. Т. 3, 248 с.
173. Lemus R. Algebraic methods in vibrational spectroscopy // *AIP Conf. Proc.* – 2011. – V. 1334. – P. 166–216.
174. Wang X., Carter S., Bowman J. M. Pruning the Hamiltonian Matrix in MULTIMODE: Test for  $\text{C}_2\text{H}_4$  and Application to  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  Using a New *Ab Initio* Potential Energy Surface // *J. Phys. Chem. A* – 2015. – V. 119. – No. 47. – P. 11632–11640.
175. Jensen P. An introduction to the theory of local mode vibrations // *Mol. Phys.* – 2000. – V. 98. – No. 17. – P. 1253–1285.
176. Ranasinghe D. S., Petersson G. A. CCSD(T)/CBS atomic and molecular benchmarks for H through Ar // *J. Chem. Phys.* – 2013. – V. 138. – No. 14. – P. 144104(1–11).
177. Peterson K. A., Kesharwani M. K., Martin J. M. L. The cc-pV5Z-F12 basis set: reaching the basis set limit in explicitly correlated calculations // *Mol. Phys.* – 2015. – V. 113. – No. 13/14. – P. 1551–1558.
178. Kahn K., Kirtman B., Noga J., Ten-No S. Anharmonic vibrational analysis of water with traditional and explicitly correlated coupled cluster methods // *J. Chem. Phys.* – 2010. – V. 133. – No. 7. – P. 074106(1–12).

179. Rosnik A. M., Polik W. F. VPT2+K spectroscopic constants and matrix elements of the transformed vibrational Hamiltonian of a polyatomic molecule with resonances using Van Vleck perturbation theory // *Mol. Phys.* – 2014. – V. 112. – No. 2. – P. 261–300.
180. Barone V., Biczysko M., Bloino J. Fully anharmonic IR and Raman spectra of medium-size molecular systems: accuracy and interpretation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – No. 5. – P. 1759–1787.
181. Goodson D. Z. Resummation Methods // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2012. – V. 2. – No. 5. – P. 743–761.
182. Duchko A. N., Bykov A. D. Resummation of divergent perturbation series: Application to the vibrational states of H<sub>2</sub>CO molecule // *J. Chem. Phys.* – 2015. – V. 143. – No. 15. – P. 154102(1–11).
183. Hanson H., Nielsen H. H., Schafer W. H., Waggoner J. Intensities of Rotation Lines in Absorption Bands // *J. Chem. Phys.* – 1957. – V. 27. – No. 1. – P. 40–43.
184. Legay F. Intensité des Raies D'Une Bande De Vibration-Rotation // *Cahiers de Physique.* – 1958. – V. 12. – P. 416–436.
185. Secroun C., Barbe A., Jouve P. Higher-Order Vibrational Intensities of Polyatomic Molecules // *J. Mol. Struct.* – 1973. – V. 45. – P. 1–9.
186. Geerlings P., Berckmans D., Figeys H. P. The Influence of Electrical and Mechanical Anharmonicity on the Vibrational Transition Moments of Diatomic and Polyatomic Molecules // *J. Mol. Struct.* – 1979. – V. 57. – P. 283–297.
187. Montero S. Anharmonic Raman Intensities of Overtone, Combination and Difference Bands // *J. Chem. Phys.* – 1982. – V. 77. – No. 1. – P. 23–29.
188. Overend J. Dipole Strengths of Multiquantum Transitions. I. Basic Theory and Application to the Intensities of Binary Transitions in the Absence of Vibrational Degeneracy. In: W. B. Person, G. Zerbi (Eds.), *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy. Studies in Physical and Theoretical Chemistry.* Amsterdam: Elsevier, 1982. V. 20, pp. 190–202.
189. Montero S. Raman Intensities of Fermi Diads. Overtones in Resonance with Nondegenerate Fundamentals // *J. Chem. Phys.* – 1983. – V. 79. – No. 9. – P. 4091–4100.
190. Camy-Peyret C., Flaud J.-M. Vibration-Rotation Dipole Moment Operator for Asymmetric Rotors. In: K. N. Rao (Ed.), *Molecular Spectroscopy: Modern Research.* Orlando: Academic Press, 1985. V. III. pp. 69–110.

191. Berckmans D., Figeys H.P., Geerlings P. Contact Transformational and Quantum Chemical Calculations of the Integrated Intensities of Fundamental, First and Second Overtone, Binary Combination and Difference Infrared Absorption Bands of the Water Molecule // J. Mol. Struct. THEOCHEM – 1986. – v. 148. – No. 1–2. – P. 81–100.
192. Green W. H., Willetts A., Jayatilaka D., Handy N. C. Ab initio prediction of fundamental, overtone and combination band infrared intensities // Chem.Phys.Lett. – 1990. – V. 169. – No. 1/2. – P. 127–137.
193. Willetts A., Handy N.C., Green W.H. Jr., Jayatilaka D. Anharmonic Corrections to Vibrational Transition Intensities // J. Phys. Chem. – 1990. – V. 94. – No. 14. – P. 5608–5616.
194. Bludsky O., Bak K. L., Jørgensen P. Ab Initio calculations of anharmonic vibrational transition intensities of *trans*-2,3-dideuteriooxirane // J. Chem. Phys. – 1995. – V. 103. – No. 23. – P.10110–10115.
195. Polavarapu P. L. Vibrational optical activity of anharmonic oscillator // Mol. Phys. – 1996. – V. 89. – No. 5. – P. 1503–1510.
196. Vázquez J., Stanton J. F. Simple(r) Algebraic Equations for Transition Moments of Fundamental Transitions in Vibrational Second-order Perturbation Theory // Mol. Phys. – 2006. – V. 104. – No. 3. – P. 377–388.
197. Vázquez J., Stanton J. F. Treatment of Fermi Resonance Effects on Transition Moments in Vibrational Perturbation Theory // Mol. Phys. – 2007. – V. 105. – No. 1. – P. 101–109.
198. Barone V., Bloino J., Guido C. A., Lipparini F. A Fully Automated Implementation of VPT2 Infrared Intensities // Chem. Phys. Lett. – 2010. – V. 496. – No. 1/3. – P. 157–161.
199. 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.
200. Bloino J. A VPT2 Route to Near-Infrared Spectroscopy: The Role of Mechanical and Electrical Anharmonicity // J. Phys. Chem. A. – 2015. – V. 119. – No. 21. – P. 5269–5287.
201. Bloino J., Biczysko M., Barone V. Anharmonic Effects on Vibrational Spectra Intensities: Infrared, Raman, Vibrational Circular Dichroism, and Raman Optical Activity // J. Phys. Chem. A. – 2015. – V. 119. – No. 49. – P. 11862–11874.

202. Bloino J., Baiardi A., Biczysko M. Aiming at an accurate prediction of vibrational and electronic spectra for medium-to-large molecules: An overview // *Int. J. Quant. Chem.* – 2016. – V. 116. – No. 21. – P. 1543–1574.
203. Csonka G. I., Ruzsinszky A., Perdew J. P. Estimation, Computation, and Experimental Correction of Molecular Zero-Point Vibrational Energies // *J. Phys. Chem. A* – 2005. – V. 109. – No. 30. – P. 6779–6789.
204. Pfeiffer F., Rauhut G., Feller D., Peterson K. A. Anharmonic zero point vibrational energies: Tipping the scales in accurate thermochemistry calculations // *J. Chem. Phys.* – 2013. – V. 138. – No. 4. – P. 044311(1–10).
205. 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.
206. Kellman M. E., Chen G. Approximate constants of motion and energy transfer pathways in highly excited acetylene // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 95. – No. 11. – P. 8671–8672.
207. Kellman M. E. Algebraic Methods in Spectroscopy // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 1995. – V. 46. – P. 395–421.
208. Polik W. F., van Ommen J. R. The Multiresonant Hamiltonian Model and Polyad Quantum Numbers for Highly Excited Vibrational States, In: A. S. Mullin, G. C. Schatz (Eds.), *Highly Excited Molecules: Relaxation, Reaction and Structure: ACS Symposium Series No. 678*. Washington: American Chemical Society, 1997. pp. 51–68.
209. 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).
210. Sibaevev M., Crittenden D. L. PyVCI: A flexible open-source code for calculating accurate molecular infrared spectra // *Comput. Phys. Commun.* – 2016. – V. 203. – P. 290–297.
211. 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.
212. 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.
213. Березин К. В., Нечаев В. В., Березин М. К., Степанов Н. Ф., Краснощеков 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.
214. 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.
215. 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.
216. 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.
217. 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.
218. 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.
219. 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.
220. 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.
221. 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.

222. 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).
223. 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).
224. Sibaev M., Crittenden D. L. An efficient and numerically stable procedure for generating sextic force fields in normal mode coordinates // *J. Chem. Phys.* – 2016. – V. 144. – No. 21. – P. 214107(1–12).
225. Podolsky B. Quantum-Mechanically Correct Form of Hamiltonian Function for Conservative Systems // *Phys. Rev.* – 1928. – V. 32. – No. 5. – P. 812–816.
226. Eckart C. Some Studies Concerning Rotating Axes and Polyatomic Molecules // *Phys. Rev.* – 1935. – V. 47. – No. 7. – P. 552–558.
227. Wilson E. B. Jr., Howard J. B. The Vibration-Rotation Energy Levels of Polyatomic Molecules I. Mathematical Theory of Semirigid Asymmetrical Top Molecules // *J. Chem. Phys.* – 1936. – V. 4. – No. 4. – P. 260–268.
228. Darling B. T., Dennison D. M. The Water Vapor Molecule // *Phys. Rev.* – 1940. – V. 57. – No. 2. – P. 128–139.
229. Watson J. K. G. Simplification of the Molecular Vibration-Rotation Hamiltonian // *Mol. Phys.* – 1968. – V. 15. – No. 5. – P. 479–490.
230. Watson J. K. G. The Vibration-Rotation Hamiltonian of Linear Molecules // *Mol. Phys.* – 1970. – V. 19. – No. 4. – P. 465–487.
231. Meyer H. The Molecular Hamiltonian // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2002. – V. 53. – P. 141–172.
232. Pesonen J., Halonen L. Recent Advances in the Theory of Vibration-Rotation Hamiltonians // *Adv. Chem. Phys.* – 2003. – V. 125. – P. 269–349.
233. Szalay V. Understanding nuclear motions in molecules: Derivation of Eckart frame rovibrational Hamiltonian operators via a gateway Hamiltonian operator // *J. Chem. Phys.* – 2015. – V. 142. – No. 17. – P. 174107(1–11).
234. Yachmenev A., Yurchenko S. N. Automatic differentiation method for numerical construction of the rotational-vibrational Hamiltonian as a power series in the curvilinear

- internal coordinates using the Eckart frame // *J. Chem. Phys.* – 2015. – V. 143. – No. 1. – P. 014105(1–16).
235. Hoy A. R., Mills I. M., Strey G. Anharmonic Force Constant Calculations // *Mol. Phys.* – 1972. – V. 24. – No. 6. – P. 1265–1290.
236. Allen W. D., Császár A. G. On the ab initio determination of higher-order force constants at nonstationary reference geometries // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – No. 4. – P. 2983–3015.
237. Allen W. D., Császár A. G., Szalay V., Mills I. M. General derivative relations for anharmonic force fields // *Mol. Phys.* – 1996. – V. 89. – No. 5. – P. 1213–1221.
238. Avila G., Carrington T. Using a pruned basis, a non-product quadrature grid, and the exact Watson normal-coordinate kinetic energy operator to solve the vibrational Schrödinger equation for  $C_2H_4$  // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 135. – No. 6. – P. 064101(1–12).
239. Quade C. R. Internal coordinate formulation for the vibration-rotation energies of polyatomic molecules // *J. Chem. Phys.* – 1976. – V. 64. – No. 7. – P. 2783–2795.
240. Morse P. M. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels // *Phys. Rev.* – 1929. – V. 34. No. 1. – P. 57–64.
241. Simons G., Parr R. G., Finlan J. M. New alternative to the Dunham potential for diatomic molecules // *J. Chem. Phys.* – 1973. – V. 59. – No. 6. – P. 3229–3234.
242. Cooper I. L. A unified approach to the perturbed Morse oscillator and Simons-Parr-Finlan diatomic potential functions // *Chem. Phys.* – 1988. – V. 121. – No. 3. – P. 343–350.
243. Dong S.-H., Lemus R., Frank A. Ladder Operators for the Morse Potential // *Int. J. Quant. Chem.* – 2002. – V. 86. – No. 5. – P. 433–439.
244. Lemus R., Arias J. M., Gómez-Camacho J. An  $su(1,1)$  dynamical algebra for the Morse potential // *J. Phys. A: Math. Gen.* – 2004. – V. 37. – No. 5. – P. 1805–1820.
245. Dong S.-H., Lemus R. Ladder Operators for the Modified Pöschl–Teller Potential // *Int. J. Quant. Chem.* – 2002. – V. 86. – No. 3. – P. 265–272.
246. Arias J. M., Gómez-Camacho J., Lemus R. An  $su(1, 1)$  dynamical algebra for the Pöschl–Teller potential // *J. Phys. A: Math. Gen.* – 2004. – V. 37. – No. 3. – P. 877–893.
247. Lemus R., Carvajal M., López-V J. C., Frank A. Spectroscopic Description of  $H_2O$  in the  $su(2)$  Vibron Model Approximation // *J. Mol. Spectrosc.* – 2002. – V. 214. – No. – P. 52–68.

248. Rauhut G., Knizia G., Werner H.-J. Accurate calculation of vibrational frequencies using explicitly correlated coupled-cluster theory // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 130. – No. 5. – P. 054105(1–10).
249. Wilson Jr. E. B. A Method of Obtaining the Expanded Secular Equation for the Vibration Frequencies of a Molecule // *J. Chem. Phys.* – 1939. – V. 7. – No. 11. – P. 1047–1052.
250. Wilson Jr. E. Some Mathematical Methods for the Study of Molecular Vibrations // *J. Chem. Phys.* – 1941. – V. 9. – No. 1. – P. 76–84.
251. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнев Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
252. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. Изд. 2. М.: Наука, Главн. ред. физ.-мат. лит. 1972, 699 с.
253. Коптев Г. С., Пентин Ю. А. Расчет колебаний молекул. М.: Изд-во МГУ, 1977. 208 с.
254. Грибов Л.А. Колебания молекул. М.: КомКнига, 2008. 544 с.
255. Meier P., Oschetzki D., Berger R., Rauhut G. Transformation of potential energy surfaces for estimating isotopic shifts in anharmonic vibrational frequency calculations // *J. Chem. Phys.* – 2014. – V. 140. – No. 18. – P. 184111(1–12).
256. McIntosh D. F., Michaelian K. H., Peterson M. R. A Consistent Derivation of the Wilson-Decius  $s$  vectors, including new out-of-plane formulae // *Can. J. Chem.* – 1978. – V. 56. – No. 9. – P. 1289–1295.
257. Higgs P. W. Vibrational modifications of the electron distribution in molecular crystals. II. Mean square amplitudes of thermal motion // *Acta Cryst.* – 1955. – V. 8. – No. 2. – P. 99–104.
258. Miyazawa T. Symmetrization of Secular Determinant for Normal Vibration Calculation // *J. Chem. Phys.* – 1958. – V. 29. – No. 1. – P. 246–246.
259. Crawford B. L. Jr., Fletcher W. H. The Determination of Normal Coordinates // *J. Chem. Phys.* – 1951. – V. 9. – No. 1. – P. 141–142.
260. Thiel W. Nonlinear transformation of anharmonic normal coordinate force constants // *Mol. Phys.* – 1989. – V. 68. – No. 2. – P. 427–432.
261. Rey M., Nikitin A. V., Tyuterev V. G. Accurate first-principles calculations for  $^{12}\text{CH}_3\text{D}$  infrared spectra from isotopic and symmetry transformations // *J. Chem. Phys.* – 2014. – V. 141. – No. 4. – P. 044316(1–21).

262. Mackie C. J., Candian A., Huang X., Lee T. J., Tielens A. G. G. M. Linear transformation of anharmonic molecular force constants between normal and Cartesian coordinates // *J. Chem. Phys.* – 2015. – V. 142. – No. 24. – P. 244107(1–6).
263. McIntosh D. F. The determination of Wilson–Decius F matrix elements from Cartesian force constants // *Theor. Chem. Acc.* – 2010. – V. 125. – No. 3. – P. 177–184.
264. Hollman D. S., Schaefer III H. F. Arbitrary order El'yashevich-Wilson B tensor formulas for the most frequently used internal coordinates in molecular vibrational analyses // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 137. – No. 16. – P. 164103(1–8).
265. Абрамовиц М., Стиган И. (Ред.). Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами. М.: Наука, 1979. 832 с.
266. Tarroni R., Palmieri P., Senent M. L., Willetts A. Ab initio calculation of the anharmonic force and dipole fields of nitrogen trifluoride // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – V. 257. – No. 1/2. – P. 23–30.
267. Sipachev V. A. The use of quantum-mechanical third-order force constants in structural studies // *J. Mol. Struct.* – 2004. – V. 693. – No. 1/3. – P. 235–240.
268. 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.
269. Neugebauer J., Hess B. A. Fundamental vibrational frequencies of small polyatomic molecules from density-functional calculations and vibrational perturbation theory // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118. – No. 16. – P. 7215–7225.
270. Davisson J. L., Brinkmann N. R., Polik W. F. Accurate and efficient calculation of excited vibrational states from quartic potential energy surfaces // *Mol. Phys.* – 2012. – V. 110. – No. 19/20. – P. 2587–2598.
271. Dunham J. L. The Energy Levels of a Rotating Vibrator // *Phys. Rev.* – 1932. – V. 41. – No. 6. – P. 721–731.
272. Zhou C., Xie D., Chen R., Yan G., Guo H., Tyng V., Kellman M. E. Quantum calculation of highly excited vibrational energy levels of  $\text{CS}_2(X\sim)$  on a new empirical potential energy surface and semiclassical analysis of 1:2 Fermi resonance // *Spectrochim. Acta A.* – 2002. – V. 58. – No. 4. – P. 727–746.

273. Martin J. M. L., Taylor P. R. Accurate Ab Initio Quartic Force Field for trans-HNNH and Treatment of Resonance Polyads // *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* – 1997. – V. 53. – No. 8. – P. 1039–1050.
274. Hänninen V., Halonen L. Calculation of Spectroscopic Parameters and Vibrational Overtones of Methanol // *Mol. Phys.* – 2003. – V. 101. – No. 18. – P. 2907–2916.
275. Della Valle R. G. Local-mode to Normal-mode Hamiltonian Transformation for X-H Stretching // *Mol. Phys.* – 1988. – V. 63. – No. 4. – P. 611–621.
276. Lehmann K. K. Beyond the x-K relations. Calculation of 1-1 and 2-2 resonance constants with application to HCN and DCN // *Mol. Phys.* – 1989. – V. 66. – No. 6. – P. 1129–1137.
277. Borro A. F., Mills I. M., Venuti E. Quartic Anharmonic Resonances in Acetylenes and Haloacetylenes // *J. Chem. Phys.* – 1995. – V. 102. – No. 10. – P. 3938–3944.
278. Law M. M., Duncan J. L. Anharmonic stretching vibrations expressed as local modes // *Mol. Phys.* – 1998. – V. 93. – No. 5. – P. 809–819.
279. Law M. M., Duncan J. L. Anharmonically-coupled local mode to normal mode Hamiltonian transformations: beyond the  $x, K$ -relations // *Mol. Phys.* – 1998. – V. 93. – No. 5. – P. 821–830.
280. Vidal L. N., Vazquez P. A. M. CCSD Study of Anharmonic Raman Cross Sections of Fundamental, Overtone, and Combination Transitions // *Int. J. Quant. Chem.* – 2012. – V. 112. – No. 19. – P. 3205–3215.
281. Hsieh H. C., Ermler W. C. // Ab initio vibrational transition dipole moments and intensities of formaldehyde // *J. Comput. Chem.* – 1988. – V. 9. – No. 2. – P. 95–106.
282. Pariseau M.A., Suzuki I., Overend J. Least-Squares Adjustment of Anharmonic Potential Constants: Application to  $^{12}\text{CO}_2$  and  $^{13}\text{CO}_2$  // *J. Chem. Phys.* – 1965. – V. 42. – No. 7. – P. 2335–2344.
283. Быков А.Д., Калинин К. В. Расчет колебательных уровней энергии трехатомных молекул симметрии  $C_{2v}$  и  $C_s$  суммированием расходящихся рядов теории возмущений Релея-Шрёдингера // *Опт. и Спектр.* – 2012. – Т. 112. – № 3. – С. 465–475.
284. Martin J. M. L., Lee T. J., Taylor P. R., François J.-P. The anharmonic force field of ethylene,  $C_2H_4$ , by means of accurate ab initio calculations // *J. Chem. Phys.* – 1995. – V. 103. – No. 7. – P. 2589–2602.
285. Isaacson A. D., Zhang X.-G. Vibrational partition functions for  $H_2O$  derived from perturbation-theory energy levels // *Theor. Chim. Acta* – 1988. – V. 74. – No. 6. – P. 493–511.

286. Isaacson A. D., Hung S.-C. Use of second-order perturbation theory for the vibrational energy levels and partition functions at a saddle point // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 101. – No. 5. – P. 3928–3935.
287. Farantos S. C., Schinke R., Guo H., Joyeux M. Energy Localization in Molecules, Bifurcation Phenomena, and Their Spectroscopic Signatures: The Global View // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 109. – No. 9. – P. 4248–4271.
288. Herman M., Perry D. S. Molecular spectroscopy and dynamics: a polyad-based perspective // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – No. 25. – P. 9970–9993.
289. Amos R. D., Handy N. C., Green W. H., Jayatilaka D., Willetts A. Anharmonic vibrational properties of CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>: A comparison of theory and experiment // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 95. – No. 11. – P. 8323–8336.
290. McKean D. C., Veken B. van der, Herrebout W., Law M. M., Brenner M. J., Nemchick D. J., Craig N. C. Infrared Spectra of <sup>12</sup>CF<sub>2</sub>=<sup>12</sup>CH<sub>2</sub> and <sup>12</sup>CF<sub>2</sub>=<sup>13</sup>CH<sub>2</sub>, Quantum-Chemical Calculations of Anharmonicity, and Analyses of Resonances // *J. Phys. Chem. A* – 2010. – V. 114. – No. 18. – P. 5728–5742.
291. Isaacson A. D. Removing resonance effects from quantum mechanical vibrational partition functions obtained from perturbation theory // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 108. – No. 24. – P. 9978–9986.
292. Kuhler K. M., Truhlar D. G., Isaacson A. D. General Method for removing resonance singularities in quantum mechanical perturbation theory // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V. 104. – No. 12. – P. 4664–4671.
293. Bron J., Wolfsberg M. Effect of Vibrational Anharmonicity on Hydrogen-Deuterium Exchange Equilibria Involving Ammonia Molecules // *J. Chem. Phys.* – 1972. – V. 57. – No. 7. – P. 2862–2869.
294. Barone V. Vibrational zero-point energies and thermodynamic functions beyond the harmonic approximation // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 120. – No. 7. – P. 3059–3065.
295. Schuurman M. S., Allen W. D., von Ragué Schleyer P., Schaefer H. F. III. The highly anharmonic BH<sub>5</sub> potential energy surface characterized in the ab initio limit // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 122. – No. 10. – P. 104302(1–12).
296. Schuurman M. S., Allen W. D., Schaefer H. F. III. The Ab Initio Limit Quartic Force Field of BH<sub>3</sub> // *J. Comput. Chem.* – 2005. – V. 26. – No. 11. – P. 1106–1112.

297. Fried L. E., Ezra G. S. Semiclassical Quantization Using Classical Perturbation Theory: Algebraic Quantization Of Multidimensional Systems // *J. Chem. Phys.* – 1987. – V. 86. – No. 11. – P. 6270–6282.
298. Maple (Maplesoft™), URL: [www.maplesoft.com](http://www.maplesoft.com), Программный комплекс для аналитических вычислений. Maplesoft, Waterloo Maple Inc., 2016.
299. Herzberg G. *Infrared and Raman Spectra*. New York: Van Nostrand, 1950. 658 p.
300. Henry B. R. Use of Local Modes in the Description of Highly Vibrationally Excited Molecules // *Acc. Chem. Res.* – 1977. – V. 10. – No. 6. – P. 207–213.
301. Rose J. P., Kellman M. E. Assigning spectra of chaotic molecules with diabatic correlation diagrams // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V. 105. – No. 17. – P. 7348–7363.
302. Kellmann M. E., Rose J. P., Tyng V. Spectral patterns and ultrafast dynamics in planar acetylene // *Eur. Phys. J. D - Atom. Mol. Opt. Plasma Phys.* – 2001. – V. 14. – No. 2. – P. 225–230.
303. Jung C., Taylor H. S. Assignment and Extracting Dynamics from Experimentally and Theoretically Obtained Spectroscopic Hamiltonians in the Complex Spectral and Classically Chaotic Regions // *J. Phys. Chem. A* – 2007. – V. 111. – No. 16. – P. 3047–3068.
304. Kellman M. E. In: H.-L. Dai, R. W. Field (Eds.), *Molecular Dynamics and Spectroscopy by Stimulated Emission Pumping: Advanced Series in Physical Chemistry*. Singapore: World Scientific Publishing, 1995. V. 4, pp. 943–997.
305. Ishikawa H., Field R. W., Farantos S. C., Joyeux M., Koput J., Beck C., Schinke R. HCP ↔ CPH Isomerization; Caught in the Act // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 1999. – V. 50. – P. 443–484.
306. Kellman M. E., Tyng V. The Dance of Molecules: New Dynamical Perspectives on Highly Excited Molecular Vibrations // *Acc. Chem. Res.* – 2007. – V. 40. – No. 4. – P. 243–250.
307. Dübal H.-R., Quack M. Vibrational overtone spectra and vibrational dynamics of CFHCl<sub>2</sub> and (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFH // *Mol. Phys.* – 1984. – V. 53. – No. 1. – P. 257–264.
308. Amrein A., Dübal H.-R., Quack M. Multiple anharmonic resonances in the vibrational overtone spectra of CHClF<sub>2</sub> // *Mol. Phys.* – 1985. – V. 56. – No. 3. – P. 727–735.
309. Joyeux M., Sugny D., Tyng V., Kellman M. E., Ishikawa H., Field R. W., Beck C., Schinke R. Semiclassical Study of the Isomerization States of HCP // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 112. – No. 9. – P. 4162–4172.



310. Joyeux M., Sugny D., Lombardi M., Jost R., Schinke R., Skokov S., Bowman J. Vibrational dynamics up to the dissociation threshold: A case study of two-dimensional HOCl // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 113. – No. 21 – P. 9610–9621.
311. Jost R., Joyeux M., Skokov S., Bowman J. Vibrational analysis of HOCl up to 98% of the dissociation energy with a Fermi resonance Hamiltonian // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 111. – No. 15. – P. 6807–6820.
312. Jacobson M. P., Jung C., Taylor H. S., Field R. W. State-by-state assignment of the bending spectrum of acetylene at  $15000\text{ cm}^{-1}$ : A case study of quantum-classical correspondence // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 111. – No. 2. – P. 600–618.
313. Kozin I. N., Sadovskii D. A., Zhilinskiĭ B. I. Assigning vibrational polyads using relative equilibria: application to ozone // *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2005. – V. 61. – No. 13–14. – P. 2867–2885.
314. Croghan H., Boudon V., Sadovskii D. A. Local modes of silane within the framework of stretching vibrational polyads // *Eur. Phys. J. D* – 2007. – V. 42. – No. 1. – P. 61–72.
315. Буриков С. А., Доленко Т. А., Карпов Д. М. Вклад резонанса Ферми в формирование валентной полосы спектра комбинационного рассеяния воды // *Опт. Спектр.* – 2010. – Т. 109. – № 2. – С. 306–312.
316. Xiao L., Kellman M. E. Unified semiclassical dynamics for molecular resonance spectra // *J. Chem. Phys.* – 1989. – V. 90. – No. 11. – P. 6086–6098.
317. Jacobson M. P., Field R. W. Visualizing intramolecular vibrational redistribution: expectation values of resonance operators // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 320. – No. 5–6. – P. 553–560.
318. Carioli M., Heller E. J., Møller K. B. Intrinsic resonance representation of quantum mechanics // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 106. – No. 20. – P. 8564–8571.
319. Банкер Ф., Йенсен П. Симметрия молекул и спектроскопия: пер. с англ. Изд. 2-е, стер. М.: Мир, 2004. 704 с.
320. Louck J. D., Galbraith H. W. Eckart vectors, Eckart frames, and polyatomic molecules // *Rev. Mod. Phys.* – 1976. – V. 48. – No. 1. – P. 69–106.
321. Sayvetz A. The Kinetic Energy of Polyatomic Molecules // *J. Chem. Phys.* – 1939. – V. 7. – No. 6. – P. 383–389.
322. Meremianin A. V. Body frames in the separation of collective angles in quantum N-body problems // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 120. – No. 17. – P. 7861–7876.

323. Le Sueur C. R., Miller S., Tennyson J., Sutcliffe B. T. On the use of variational wavefunctions in calculating vibrational band intensities // *Mol. Phys.* – 1992. – V. 76. – No. 5. – P. 1147–1156.
324. Sutcliffe B. T., Tennyson J. A General Treatment of Vibration-Rotation Coordinates for Triatomic Molecules // *Int. J. Quantum Chem.* – 1991. – V. 39. – No. 2. – P. 183–196.
325. Wang X.-G., Carrington Jr. T. Computing rovibrational levels of methane with curvilinear internal vibrational coordinates and an Eckart frame // *J. Chem. Phys.* – 2013. – V. 138. – No. 20. – P. 104106(1–20).
326. Chevrot G., Calligari P., Hinsen K., Kneller G. R. Least constraint approach to the extraction of internal motions from molecular dynamics trajectories of flexible macromolecules // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 135. – No. 8. – P. 084110(1–8).
327. Natanson G. A. The Eckart-frame hamiltonian of a triatomic molecule in terms of the bond lengths and the intrabond angle // *Mol. Phys.* – 1989. – V. 66. – No. 1. – P. 129–141.
328. Wei H., Carrington Jr. T. Explicit expressions for triatomic Eckart frames in Jacobi, Radau, and bond coordinates // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 107. – No. 8. – P. 2813–2818.
329. Wei H., Carrington Jr. T. The triatomic Eckart-frame kinetic energy operator in bond coordinates // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 107. – No. 22. – P. 9493–9501.
330. Wei H., Carrington Jr. T. An exact Eckart-embedded kinetic energy operator in Radau coordinates for triatomic molecules // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – V. 287. – No. 3–4. – P. 289–300.
331. Natanson G. A. Analytical formula for direction cosines of the Eckart frame of a planar molecule // *Chem. Phys. Lett.* – 1985. – V. 121. – No. 4–5. – P. 343–346.
332. Wei H. Eckart frames for planar molecules // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118. – No. 16. – P. 7202–7207.
333. Wei H. An Eckart-frame kinetic energy operator for tetra-atomic planar molecules // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118. – No. 16. – P. 7208–7214.
334. Meyer III F. O., Redding R. W. Molecular symmetry and motions of the Eckart frame // *J. Mol. Spectrosc.* – 1978. – V. 70. – No. 3. – P. 410–419.
335. Pickett H. M., Strauss H. L. Conformational Structure, Energy, and Inversion Rates of Cyclohexane and Some Related Oxane // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – V. 92. – No. 15. – P. 7281–7290.

336. Redding R. W., Hougen J. T. Calculation of the Eulerian angles and large amplitude vibrational coordinate corresponding to an arbitrary instantaneous molecular configuration // *J. Mol. Spectrosc.* – 1971. – V. 37. – No. 2. – P. 366–370.
337. Lucas N. J. D. The Franck-Condon principle for polyatomic molecules // *J. Phys. B – Atom. Molec. Phys.* – 1973. – V. 6. – No. 1. – P. 155–163.
338. Jorgensen F. Orientation of the Eckart frame in a polyatomic molecule by symmetric orthonormalization // *Int. J. Quant. Chem.* – 1978. – V. 14. – No. 1. – P. 55–63.
339. Redding R. W., Meyer III F. O. On the relation of the Eckart frame to the Eulerian angles // *J. Mol. Spectrosc.* – 1979. – V. 74. – No. 3. – P. 486–487.
340. Dymarsky A. Y., Kudin K. N. Computation of the pseudorotation matrix to satisfy the Eckart axis conditions // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 122. – No. 12. – P. 124103(1–3).
341. Kudin K. N., Dymarsky A. Y. Eckart axis conditions and the minimization of the root-mean-square deviation: Two closely related problems // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 122. – No. 22. – P. 224105(1–2).
342. Dierksen M. Comment on “Computation of the pseudorotation matrix to satisfy the Eckart axis conditions”. [*J. Chem. Phys.* 122, 124103 (2005)] // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 122. – No. 22. – P. 227101(1–1).
343. Dymarsky A. Y., Kudin K. N. Response to “Comment on ‘Computation of the pseudorotation matrix to satisfy the Eckart axis conditions’ ” [*J. Chem. Phys.* 122, 227101 (2005)] // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 122. – No. 22. – P. 227102(1–1).
344. Kneller G. R. Eckart axis conditions, Gauss’ principle of least constraint, and the optimal superposition of molecular structures // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 128. – No. 19. – P. 194101(1–6).
345. Castro M. E., Niño A., Muñoz-Caro C. A metaheuristic approach to the optimal definition of molecule-fixed axes in rovibrational Hamiltonians // *Comput. Phys. Commun.* – 2010. – V. 181. – No. 5. – P. 967–977.
346. Szidarovszky T., Fábri C., Császár A. G. The role of axis embedding on rigid rotor decomposition analysis of variational rovibrational wave functions // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 136. – No. 17. – P. 174112(1–8).
347. Meremianin A. V. Eckart frame Hamiltonians in the three-body problem // *J. Math. Chem.* – 2013. – V. 51. – No. 5. – P. 1376–1387.

348. Fábri C., Mátyus E., Császár A. G. Numerically constructed internal-coordinate Hamiltonian with Eckart embedding and its application for the inversion tunneling of ammonia // *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2014. – V. 119. – P. 84–89.
349. Kearsley S. K. On the orthogonal transformation used for structural comparisons // *Acta Cryst. A.* – 1989. – V. 45. – No. 2. – P. 208–210.
350. Степанов Н. Ф., Пупышев В. И. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Изд-во МГУ, 1991. 384 с.
351. Praprotnik M., Janežič D. Molecular dynamics integration meets standard theory of molecular vibrations // *J. Chem. Inf. Model.* – 2005. – V. 45. – No. 6. – P. 1571–1579.
352. Theobald D. L. Rapid calculation of RMSDs using a quaternion-based characteristic polynomial // *Acta Cryst. A.* – 2005. – V. 61. – No. 4. – P. 478–480.
353. Liu P., Agrafiotis D. K., Theobald D. L. Fast Determination of the Optimal Rotational Matrix for Macromolecular Superpositions // *J. Comput. Chem.* – 2010. – V. 31. – No. 7. – P. 1561–1563.
354. Flower D. R. Rotational Superposition: A Review of Methods // *J. Mol. Graph. Model.* – 1999. – V. 17. – No. 3–4. – P. 238–244.
355. Karney C. F. F. Quaternions in molecular modeling // *J. Mol. Graph. Model.* – 2007. – V. 25. – No. 5. – P. 595–604.
356. Press W. H., Flannery B. P., Teukolsky S. A., Vetterling W. T. *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing.* Cambridge: Cambridge University Press, 1986. 818 p.
357. Schneider W., Thiel W. Anharmonic Force Fields from Analytic Second Derivatives: Method and Application to Methyl Bromide // *Chem. Phys. Lett.* – 1989. – V. 157. – No. 4. – P. 367–373.
358. Dressler S., Thiel W. Anharmonic force fields from density functional theory // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 273. – No. 1/2. – P. 71–78.
359. Császár A. G., Mills I. M. Vibrational Energy Levels of Water // *Spectrochim. Acta A.* – 1997. – V. 53. – No. 8. – P. 1101–1122.
360. Seidler P., Kongsted J., Christiansen O. Calculation of Vibrational Infrared Intensities and Raman Activities Using Explicit Anharmonic Wave Functions // *J. Phys. Chem. A* – 2007. – V. 111. – No. 44. – P. 11205–11213.

361. Komornicki A., McIver J. W. Jr. An Efficient Ab Initio Method for Computing Infrared and Raman Intensities: Application to Ethylene // *J.Chem.Phys.* – 1979. – V. 70. – No. 4. – P. 2014–2016.
362. Polavarapu P. L. Ab initio vibrational Raman and Raman optical activity spectra // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – No. 21. – P. 8106–8112.
363. Long D. A. The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. 584 p.
364. Neugebauer J., Reiher M., Kind C., Hess B.A. Quantum Chemical Calculation of Vibrational Spectra of Large Molecules-Raman and IR Spectra for Buckminsterfullerene // *J. Comput. Chem.* – 2002. – P. 23.– No. 9. – P.895–910.
365. Mann D. E., Thrush B. A., Lide Jr. D. R., Ball J. J., Acquista N. Spectroscopy of Fluorine Flames. I. Hydrogen-Fluorine Flame and the Vibration-Rotation Emission Spectrum of HF // *J. Chem. Phys.* – 1961. – V. 34. – No. 2. – P. 420–431.
366. Tennyson J., Zobov N. F., Williamson R., Polyansky O. L., Bernath P. F. Experimental Energy Levels of the Water Molecule // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 2001. – V. 30. – No. 3. – P. 735–831.
367. Yachmenev A., Yurchenko S. N., Jensen P., Thiel W. A new “spectroscopic” potential energy surface for formaldehyde in its ground electronic state // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 134. – No. 24. – P. 244307(1–11).
368. Bouwens R. J., Hammerschmidt J. A., Grzeskowiak M. M., Stegink T. A., Yorba P. M., Polik W. F. Pure vibrational spectroscopy of  $S_0$  formaldehyde by dispersed fluorescence // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V. 104. – No. 2. – P. 460–479.
369. Barone V. Accurate Vibrational Spectra of Large Molecules by Density Functional Computations beyond the Harmonic Approximation: The Case of Azabenzenes // *J. Phys. Chem. A* – 2004. – V. 108. – No. 18. – P. 4146–4150.
370. Carbonniere P., Barone V. Performances of different density functionals in the computation of vibrational spectra beyond the harmonic approximation // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 399. – No. 1/3. – P. 226–229.
371. Carbonniere P., Lucca T., Pouchan C., Rega N., Barone V. Vibrational Computations Beyond the Harmonic Approximation: Performances of the B3LYP Density Functional for Semirigid Molecules // *J. Comput. Chem.* – 2005. – V. 26. – No. 4. – P. 384–388.

372. Burcl R., Carter S., Handy N. C. On the representation of potential energy surfaces of polyatomic molecules in normal coordinates: II. Parameterisation of the force field // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 373. – No. 3–4. – P. 357–365.
373. Beckel C. L., Engelke R. Power-Series Expansion of Vibrational Potentials. IV. Radii of Convergence // *J. Chem. Phys.* – 1968. – V. 49. – No. 11. – P. 5199–5200.
374. Reisner D. E., Field R. W., Kinsey J. L., Dai H.-L. Stimulated emission spectroscopy: A complete set of vibrational constants for  $X^1A_1$  formaldehyde // *J. Chem. Phys.* – 1984. – V. 80. – No. 12. – P. 5968–5978.
375. Duncan J. L., Hamilton E. An improved general harmonic force field for ethylene // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* – 1981. – V. 76. – No. 1. – P. 65–80.
376. Martin J. M. L., Taylor P. R. The Geometry, Vibrational Frequencies, and Total Atomization Energy of Ethylene. A Calibration Study // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – V. 248. – No. 5–6. – P. 336–344.
377. Georges R., Bach M., Herman M. The vibrational energy pattern in ethylene ( $^{12}C_2H_4$ ) // *Mol. Phys.* – 1999. – V. 97. – No. 1–2. – P. 279–292.
378. Christiansen O., Luis J. M. Beyond Vibrational Self-Consistent-Field Methods: Benchmark Calculations for the Fundamental Vibrations of Ethylene // *Int. J. Quant. Chem.* – 2005. – V. 104. – No. 5. – P. 667–680.
379. Carter S., Sharma A. R., Bowman J. M. First-principles calculations of rovibrational energies, dipole transition intensities and partition function for ethylene using MULTIMODE // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 137, – No. 15. – P. 154301(1–19).
380. Van Lerberghe D., Wright I. J., Duncan J. L. High-resolution infrared spectrum and rotational constants of ethylene- $H_4$  // *J. Mol. Spectrosc.* – 1972. – V. 42. – No. 2. – P. 251–273.
381. Foster R.B., Hills G.W., Jones W.J. Raman spectra of asymmetric top molecules. Part V. The  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  and  $\nu_5$  bands of ethylene // *Mol. Phys.* – 1977. – V. 33. – No. 6. – P. 1589–1610.
382. Lambeau Ch., De Vleeschouwer M., Van Lerberghe D., Fayt A., Kupfer J. P., Pascher H., Haefele H. G. Spin-flip laser spectra of ethylene in the  $2000\text{ cm}^{-1}$  region // *Mol. Phys.* – 1982. – V. 46. – No. 5. – P. 981–990.
383. Knippers W., Van Helvoort K., Stolte S., Reuss J. Raman Overtone Spectroscopy of Ethylene // *Chem. Phys.* – 1985. – V. 98. – No. 1. – P. 1–6.
384. Cauuet I., Walrand J., Blanquet G., Valentin A., Henry L., Lambeau Ch., de Vleeschouwer M., Fayt A. Extension to third-order Coriolis terms of the analysis of  $\nu_{10}$ ,  $\nu_7$ , and

- $\nu_4$  levels of ethylene on the basis of Fourier transform and diode laser spectra // *J. Mol. Spectrosc.* – 1990. – V. 139. – No. 1. – P. 191–214.
385. Abad L., Bermejo D., Escribano R., Herrero V. J., Santos J., Tanarro I., Nivellini G. D., Ramonat L. Stimulated Raman spectra of jet-cooled ethylene // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – V. 227. – No. 3. – P. 248–254.
386. Rusinek E., Fichoux H., Khelkhal M., Herlemont F., Legrand J., Fayt A. Subdoppler Study of the  $\nu_7$  Band of  $C_2H_4$  with a  $CO_2$  Laser Sideband Spectrometer // *J. Mol. Spectrosc.* – 1998. – V. 189. – No. 1. – P. 64–73.
387. Loroño Gonzalez M. A., Boudon V., Loëte M., Rotger M., Bourgeois M.-T., Didriche K., Herman M., Kapitanov V. A., Ponomarev Yu. N., Solodov A. A., Solodov A. M., Petrova T. M. High-resolution spectroscopy and preliminary global analysis of C–H stretching vibrations of  $C_2H_4$  in the 3000 and 6000  $cm^{-1}$  regions // *J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transfer.* – 2010. – V. 111. – No. 15. – P. 2265–2278.
388. Ulenikov O. N., Gromova O. V., Aslapovskaya Yu. S., Horneman V.-M. High resolution spectroscopic study of  $C_2H_4$ : Re-analysis of the ground state and  $\nu_4$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_{10}$ , and  $\nu_{12}$  vibrational bands // *J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transfer.* – 2013. – V. 118. – P. 14–25.
389. Krasnoshchekov S.V., Craig N. C., Schutsky R. S., Stepanov N. F. Anharmonic analysis of three dihalogenated methanes using higher order canonical perturbation theory: achieving ‘spectroscopic accuracy’ for pentatomic molecules // In: 26th Austin Symposium on Molecular Structure and Dynamics @ Dallas, 5-7 March, 2016. Dallas, TX, USA. 2016. pp. 43–43.
390. Krasnoshchekov S. V., Stepanov N. F. Anharmonic vibrational analysis and intensities illustrated by full interpretation of vibrational spectra of 1,3-butadiene- $d_0$  and - $d_6$  // In: 22nd Austin Symposium on Molecular Structure and Dynamics, 2-5 March, Austin, TX, USA. 2008.
391. 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.
392. Tasinato N., Regini G., Stoppa P., Pietropolli Charmet A., Gambi A. Anharmonic Force Field and Vibrational Dynamics of  $CH_2F_2$  up to 5000  $cm^{-1}$  Studied by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and State-of-the-Art Ab Initio Calculations // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 136. – No. 21. – P. 214302(1–17).

393. Carnimeo I., Puzzarini C., Tasinato N., Stoppa P., Charmet A. P., Biczysko M., Cappelli C., Barone V. Anharmonic theoretical simulations of infrared spectra of halogenated organic compounds // *J. Chem. Phys.* – 2013. – V. 139. – No. 7. – P. 074310(1–16).
394. Charmet A. P., Stoppa P., Tasinato N., Giorgianni S., Barone V., Biczysko M., Bloino J., Cappelli C., Carnimeo I., Puzzarini C. An Integrated Experimental and Quantum-Chemical Investigation on the Vibrational Spectra of Chlorofluoromethane // *J. Chem. Phys.* – 2013. – V. 139. – No. 16. – P. 164302(1–15).
395. Stoppa P., Baldacci A., Pietropolli Charmet A., Tasinato N., Giorgianni S., Cané E., Nivellini G. High Resolution FTIR Spectroscopy of Chlorofluoromethane near  $13\mu\text{m}$ : Rovibrational Analysis and Resonances of  $\nu_5$  and  $2\nu_6$  Bands in  $^{35}\text{ClF}$  and  $^{37}\text{ClF}$  // *Mol. Phys.* – 2013. – V. 111. – No. 4. – P. 525–534.
396. Stoppa P., Baldacci A., Tasinato N., Pietropolli Charmet A., Giorgianni S., Tamassia F., Cané E., Villa M. High-Resolution FTIR Spectroscopy of HCFC-31 in the  $950\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$  Region: Rovibrational Analysis and Resonances in the  $\nu_4$ ,  $\nu_9$  and  $\nu_5+\nu_6$  Bands of  $\text{CH}_2^{35}\text{ClF}$  // *Mol. Phys.* – 2015. – V. 113. – No. 23. – P. 3683–3690.
397. Liua Q., Li X., Hao L., Tan C., Zhou Y., Chen P., Zhu H. Coupling Among CH Stretching, Bending and Rocking Vibrational Modes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  // *Chin. J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 19. – No. 1. – P. 15–19.
398. McKean D. C., Craig N. C., Law M. M. Vibrational Anharmonicity and Harmonic Force Fields for Dichloromethane from Quantum-Chemical Calculations // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – No. 40. – P. 10006–10016.
399. Vogt N., Demaison J., Rudolph H. D. Accurate Equilibrium Structures of Fluoro- and Chloroderivatives of Methane // *Mol. Phys.* – 2014. – V. 112. – No. 22. – P. 2873–2883.
400. Deo M. N., D'Cunha R., Weber A., Olson W. B. High-Resolution FTIR Study of the  $\nu_4$  Band of  $\text{CH}_2\text{F}_2$  // *J. Mol. Spectrosc.* – 1992. – V. 154. – No. 1. – P. 83–92.
401. Deo M. N., D'Cunha R., Job V. A. The  $a_2$  "Forbidden" Band in  $\text{CH}_2\text{F}_2$ :  $\nu_5 - \nu_7$  Coriolis Interaction // *J. Mol. Spectrosc.* – 1993. – V. 161. – No. 2. – P. 403–415.
402. Deo M. N., D'Cunha R., Job V. A. Effect of Coriolis Perturbations on the  $\nu_8$  Band of  $\text{CH}_2\text{F}_2$  // *J. Mol. Spectrosc.* – 1993. – V. 161. – No. 2. – P. 578–580.
403. Cronin T. J., Wang X., Bethardy G. A., Perry D. S. High-Resolution Infrared Spectra in the C–H Region of  $\text{CH}_2\text{F}_2$ : The  $\nu_6$  and  $2\nu_2$  Bands // *J. Mol. Spectrosc.* – 1999. – V. 194. – No. 2. – P. 236–242.



404. Smith K. M., Duxbury G., Newnham D. A., Ballard J. A High-Resolution Analysis of the  $\nu_3$  and  $\nu_9$  Absorption Bands of Difluoromethane // *J. Mol. Spectrosc.* – 1999. – V. 193. – No. 1. – P. 166–175.
405. Deo M. N., Kawaguchi K., D'Cunha R. High-Resolution FTIR Study of the  $\nu_2$  Band of  $\text{CH}_2\text{F}_2$  and Coriolis Interaction between the  $\nu_2$  and  $\nu_8$  States // *J. Mol. Struct.* – 2000. – V. 517-518. – P. 187–195.
406. Baldacci A., Stoppa P., Giorgianni S., Visioni R., Ghersetti S. High-Resolution Study of the  $\nu_3$  Band of Chlorofluoromethane by Diode Laser Spectroscopy // *J. Mol. Spectrosc.* – 1993. – V. 159. – No. 2. – P. 481–493.
407. Baldacci A., Stoppa P., Giorgianni S., Visioni R., Ghersetti S. Diode Laser Spectroscopy of the  $\nu_8$  Band of Chlorofluoromethane // *J. Mol. Spectrosc.* – 1994. – V. 166. – No. 2. – P. 264–272.
408. Baldacci A., Stoppa P., Giorgianni S., Ghersetti S. Infrared Laser Spectroscopy of the  $\nu_4$  and  $\nu_9$  Band System of  $\text{CH}_2\text{F}^{37}\text{Cl}$  // *J. Mol. Spectrosc.* – 1999. – V. 194. – No. 1. – P. 73–78.
409. Escribano R., Orza J. M., Montero S., Domingo C. Absolute Raman Intensities, Force Constants, and Electro-Optical Parameters of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{CHDCl}_2$  // *Mol. Phys.* – 1979. – V. 37. – No. 2. – P. 361–377.
410. Duncan J. L., Nivellini G. D., Tullini F. Methylene Chloride: The Mid-Infrared Spectrum of an Almost Vibrationally Unperturbed Molecule // *J. Mol. Spectrosc.* – 1986. – V. 118. – No. 1. – P. 145–162.
411. Tullini F., Dinelli M., Nivellini G. D., Duncan J. L. High Resolution Vibration-Rotation Analyses for Methylene Chloride // *Spectrochim. Acta A.* – 1986. – V. 42. – No. 10. – P. 1165–1169.
412. Duncan J. L., Lawie D. A., Nivellini G. D., Tullini F., Ferguson A. M., Harper J., Tonge K. H. The Empirical General Harmonic Force Field of Methylene Chloride // *J. Mol. Spectrosc.* – 1987. – V. 121. – No. 2. – P. 294–303.
413. Morone A., Snels M., Polanz O. High-Resolution Spectra and Analysis of the  $\nu_8$  Band of Methylene Chloride // *J. Mol. Spectrosc.* – 1995. – V. 173. – No. 1. – P. 113–119.
414. Snels M. High Resolution IR Study of the Coriolis Coupling between  $\nu_3$  and  $\nu_9$  in Methylene Chloride // *J. Mol. Spectrosc.* – 1995. – V. 174. – No. 2. – P. 581–586.

415. Wang W. F., Tan T. L., Tan B. L., Ong P. P. High-Resolution FTIR Spectrum and Rotational Structure of the  $\nu_8$  Band of Methylene Chloride // *J. Mol. Spectrosc.* – 1996. – V. 175. – No. 2. – P. 363–369.
416. McKean D. C., Law M. M., Groner P., Conrad A. R., Tubergen M. J., Feller D., Moore M. C., Craig N. C. Infrared Spectra of  $\text{CF}_2=\text{CHD}$  and  $\text{CF}_2=\text{CD}_2$ : Scaled Quantum-Chemical Force Fields and an Equilibrium Structure for 1,1-Difluoroethylene // *J. Phys. Chem. A* – 2010. – V. 114. – No. 34. – P. 9309–9318.
417. Feller D., Craig N. C., Groner P., McKean D. C. *Ab Initio* Coupled Cluster Determination of the Equilibrium Structures of *cis*- and *trans*-1,2-Difluoroethylene and 1,1-Difluoroethylene // *J. Phys. Chem. A* – 2011. – V. 115. – No. 1. – P. 94–98.
418. Jiang H., Appadoo D., Robertson E., McNaughton D. A Comparison of Predicted and Experimental Vibrational Spectra in Some Small Fluorocarbons // *J. Comput. Chem.* – 2002. – V. 23. – No. 13. – P. 1220–1225.
419. Begue D., Benidar A., Pouchan C. The Vibrational Spectra of Vinylphosphine Revisited: Infrared and Theoretical Studies from CCSD(T) and DFT Anharmonic Potential // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 430. – No. 1/3. – P. 215–220.
420. Puzzarini C., Biczysko M., Barone V. Accurate Harmonic/Anharmonic Vibrational Frequencies for Open-Shell Systems: Performances of the B3LYP/N07D Model for Semirigid Free Radicals Benchmarked by CCSD(T) Computations // *J. Chem. Theory Comput.* – 2010. – V. 6. – No. 3. – P. 828–838.
421. Cortez M. H., Brinkmann N. R., Polik W. F., Taylor P. R., Bomble Y. J., Stanton J. F. Factors Contributing to the Accuracy of Harmonic Force Field Calculations for Water // *J. Chem. Theory Comput.* – 2007. – V. 3. – No. 4. – P. 1267–1274.
422. Wiberg K. B., Lapman G. M. Bicyclo[1.1.0]butane // *Tetrahedron Lett.* – 1963. – V. 4. – No. 30. – P. 2173–2175.
423. Haller I., Srinivasan R. Vibrational Spectra and Molecular Structure of Bicyclo[1.1.0]butane // *J. Chem. Phys.* – 1964. – V. 41. – No. 9. – P. 2745–2752.
424. Cox K. W., Harmony M. D., Nelson G., Wiberg K. B. Microwave Spectrum and Structure of Bicyclo[1.1.0]butane // *J. Chem. Phys.* – 1969. – V. 50. – No. 5. – P. 1976–1980.
425. Алексанян В. Т., Езерницкая М. Г., Зотова С. В., Абрамова Н. М. Колебательные спектры бицикло[1.1.0]бутана // *Изв. Акад. Наук СССР. Сер. Хим.* – 1976. – № 1. – С. 81–86.

426. Wiberg K. B., Peters K. S. Vibrational spectrum of bicyclo [1.1.0] butane // Spectrochim. Acta A – 1977. – V. 33. – No. 3/4. – P. 261–271.
427. Wiberg K. B., Waddell S. T., Rosenberg R. E. Infrared intensities: bicyclo[1.1.0]butane. A normal coordinate analysis and comparison with cyclopropane and [1.1.1]propellane // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – V. 112. – No. 6. – P. 2184–2194.
428. 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.
429. Panchenko Yu. N. A Partial Vibrational Reassignment of 1,3-Butadiene // Spectrochim. Acta A – 1975. – V. 31. – No. 9/10. – P. 1201–1206.
430. Panchenko, Yu. N.; De Maré, G. R. Vibrational Analysis of Buta-1,3-diene and Its Deutero and <sup>13</sup>C Derivatives and Some of Their Rotational Isomers // J. Struct. Chem. – 2008. – V. 49. – No. 2. – P. 235–244.
431. Wiberg K. B., Rosenberg R. E. Butadiene. 1. A Normal Coordinate Analysis and Infrared Intensities. Structure of the Second Rotamer // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – V. 112. – No. 4. – P. 1509–1519.
432. Craig N. C., Davis J. L., Hanson K. A., Moore M. C., Weidenbaum K. J., Lock M. Analysis of the Rotational Structure in Bands in the High-resolution Infrared Spectra of Butadiene and Butadiene-2,3-*d*<sub>2</sub>: Refinement in Assignments of Fundamentals // J. Mol. Struct. – 2004. – V. 695-696. – P. 59–69.
433. Halonen M., Halonen L., Nesbitt D. J. Structural Issues in Conjugated Hydrocarbons: High-Resolution Infrared Slit-Jet Spectroscopy of trans-1,3-Butadiene // J. Phys. Chem. A – 2004. – V. 108. – No. 16. – P. 3367–3372.
434. Craig N. C., Sams R. L. An Investigation of the Rotamers of Butadiene by High-Resolution Infrared Spectroscopy // J. Phys. Chem. A – 2008. – V. 112, – No. 49. – P. 12637–12646.
435. McKean D. C., Craig N. C., Panchenko Yu. N. *s-trans*-1,3-Butadiene and Isotopomers: Vibrational Spectra, Scaled Quantum-Chemical Force Fields, Fermi Resonances, and C-H Bond Properties // J. Phys. Chem. A – 2006. – V. 110. – No. 26. – P. 8044–8059.
435. Engeln R., Consalvo D., Ruess J. Evidence for a Gauche Minor Conformer of 1,3-Butadiene // Chem. Phys. – 1992. – V. 160. – No. 3. – P. 427–433.

436. Squillacote M. E., Sheridan R. S., Chapman O. L., Anet F. A. L. Planar *s-cis*-Butadiene // J. Am. Chem. Soc. – 1979. – V. 101. – No. 13. – P. 3657–3659.
437. Huber-Wälchli P. Trapping of Unstable Conformations from Thermal Molecular-Beams in Argon Matrices // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. – 1978. – V. 82. – No. 1. – P. 10–12.
438. Huber-Wälchli P., Günthard Hs. H. Trapping of Unstable Conformations from Thermal Molecular Beams in Argon Matrices: 1,2-Difluoroethane and 1,3-Butadiene, I.R. Spectra and Conformer Equilibria // Spectrochim. Acta A – 1981. – V. 37A. – No. 5. – P. 285–304.
439. Furukawa Y., Takeuchi H., Harada L., Tasumi M. Molecular Force Fields of *s-trans*-1,3-Butadiene and the Second Stable Conformer // Bull. Chem. Soc. Japan – 1983. – V. 56. – No. 2. – P. 392–399.
440. Arnold B. R., Balaji V., Michl J. Structure of Matrix-Isolated *s-cis*-1,3-Butadiene from Polarized IR Spectra: a Closer Look // J. Amer. Chem. Soc. – 1990. – V. 112. – No. 5. – P. 1808–1812.
441. Choi C. H., Kertesz M., Dobrin S., Michl J. Argon-Matrix-Isolation Raman Spectroscopy and Density Functional Study of 1,3-Butadiene // Theor. Chem. Acc. – 1999. – V. 102. – No. 1. – P. 196–206.
442. Feller D., Craig N. C. High-Level Ab Initio Energies and Structures for the Rotamers of 1,3-Butadiene // J. Phys. Chem. A – 2009. – V. 113. – No. 8. – P. 1601–1607.
443. Boopalachandran P., Craig N. C., Groner P., Laane J. Gas-Phase Raman Spectra and the Potential Energy Function for the Internal Rotation of 1,3-Butadiene and Its Isotopologues // J. Phys. Chem. A – 2011. – V. 115. – No. 32. – P. 8920–8927.
444. Boopalachandran P., Craig N. C., Laane J. Gas-Phase Raman Spectra of *s-trans* and *s-gauche*-1,3-Butadiene and Their Deuterated Isotopologues // J. Phys. Chem. A – 2012. – V. 116. – No. 1. – P. 271–281.
445. Craig N. C., Groner P., McKean D. C. Equilibrium Structures for Butadiene and Ethylene: Compelling Evidence for  $\pi$ -Electron Delocalization in Butadiene // J. Phys. Chem. A – 2006. – V. 110. – No. 23. – P. 7461–7469.
446. Martin-Drumel M.-A., McCarthy M. C., Patterson D., Eibenberger S., Buckingham G., Baraban J. H., Ellison B., Stanton J. F. Resolving a Long-Standing Ambiguity: the Non-Planarity of *gauche*-1,3-Butadiene Revealed by Microwave Spectroscopy // In: 71st International Symposium on Molecular Spectroscopy. June 20-24. Urbana-Champaign: University of Illinois. 2016.

447. De Maré G. R., Panchenko Yu. N., Van der Auwera J. Structure of the High-Energy Conformer of 1,3-Butadiene // *J. Phys. Chem. A* – 1997. – V. 101. – No. 22. – P. 3998–4004.
448. Boopalachandran P., Craig N. C., Laane J. Gas-Phase Raman Spectra of Hot Bands of Fundamentals and Combinations Associated with the Torsional Vibration of *s-trans*-1,3-Butadiene and its Deuterated Isotopologues // *J. Mol. Spectrosc.* – 2011. – V. 269. – No. 2. – P. 236–241.
449. Ogilvie J. F., Cole K. C. Vibration-Rotational Bands of Butadiene-1,3: Evidence for Coriolis Coupling // *J. Mol. Spectrosc.* – 1970. – V. 35. – No. 2. – P. 332–334.
450. Koster D. F. Nuclear Magnetic Resonance Study of the Rotational Equilibrium in Acryloyl Fluoride // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – V. 88. – No. 22. – P. 5067–5071.
451. Keirns J. J., Curl Jr. R. F. Microwave Spectrum of Acryloyl Fluoride // *J. Chem. Phys.* – 1968. – V. 48. – No. 8. – P. 3773–3778.
452. Carlson G. L., Fateley W. G., Witkowski, R. E. Vibrational Spectra and Rotational Isomerism in Acryloyl Fluoride // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – V. 89. – No. 25. – P. 6437–6442.
453. Redington R. L. Infrared matrix-isolation spectra of acryloyl fluoride rotamers // *J. Chem. Phys.* – 1975. – V. 62. – No. 12. – P. 4927–4936.
454. Глебова Л. А., Марголин Л. Н., Тюлин В. И. Изучение колебательной структуры УФ-спектра паров акрилоилфторида в области 2800-3100 Å // *Вестн. Моск. Ун-та, Сер. 2, Химия.* – 1977. – Т. 18. – № 2. – С. 170–174.
455. Durig J. R., Berry R. J., Groner P. Vibrational Spectra and Assignments, Normal Coordinate Analyses, Ab Initio Calculations, and Conformational Stability of the Propenoyl Halides // *J. Chem. Phys.* – 1987. – V. 87. – No. 11. – P. 6303-6322.
456. De Maré G. R., Panchenko, Yu. N., Bock C. W. An MP2/6-31G\*/MP2/6-31G\* Vibrational Analysis of *s-trans*- and *s-cis*-Acryloyl Fluoride, CH<sub>2</sub>=CH-CF=O // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – No. 5. – P. 1416–1420.
457. Durig J. R., Li Y., Jin, Y. Conformational Studies of Propenoyl Fluoride in Liquid Xenon from Temperature Dependent FTIR Spectra // *Mol. Phys.* – 1997. – V. 91. – No. 3. – P. 421–430.
458. Koroleva L. A., Tyulin V. I., Matveev V. K., Pentin Yu. A. Vibrational Structure of  $n-\pi^*$  Transition of the UV Absorption Spectrum of Acryloyl Fluoride in the Gas Phase // *Spectrochim. Acta A.* – 2014. – Vol. 122. – P. 609–615.

459. Durig J. R., Church J. S., Compton D. A. C. Low Frequency Vibrational Spectra and Internal Rotation of 2-Chlorobuta-1,3-Diene, Propenoyl Fluoride, and Propenoyl Chloride // *J. Chem. Phys.* – 1979. – V. 71. – No. 3. – P. 1175–1182.
460. Redington R. L., Kennedy J. R. Vibrational Spectra of Acrylyl Chloride // *Spectrochim. Acta A.* – 1974. – V. 30. – No. 12. – P. 2197–2209.
461. Bardi G., Bencivenni L., Ferro D., Martini B., Cesaro S. N., Teghil R. Thermodynamic study of the vaporization of uracil // *Thermochimica Acta.* – 1980. – V. 40. – No. 2. – P. 275–282.
462. Estrin D. A., Paglieri L., Corongiu G. A Density Functional Study of Tautomerism of Uracil and Cytosine // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – No. 22. – P. 5653–5660.
463. Vaquero V., Sanz M. E., López J. C., Alonso J. L. The Structure of Uracil: A Laser Ablation Rotational Study // *J. Phys. Chem. A* – 2007. – V. 111. – No. 18. – P. 3443–3445.
464. Puzzarini C., Barone V. Extending the molecular size in accurate quantum-chemical calculations: the equilibrium structure and spectroscopic properties of uracil // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – No. 15. – P. 7189–7197.
465. Császár A. G., Demaison J., Rudolph H.D. Equilibrium Structures of Three-, Four-, Five-, Six-, and Seven-Membered Unsaturated N-Containing Heterocycles // *J. Phys. Chem. A* – 2015. – V. 119. – No. 9. – P. 1731–1746.
466. Vogt, N., Khaikin, L. S., Grikina, O. E., Rykov, A. N. A Benchmark Study of Molecular Structure by Experimental and Theoretical Methods: Equilibrium Structure of Uracil from Gas-Phase Electron Diffraction Data and Coupled-Cluster Calculations // *J. Mol. Struct.* – 2013. – V. 1050. – P. 114–121.
467. Susi H., Ard J. S. Vibrational spectra of nucleic acid constituents - I: Planar vibrations of Uracil // *Spectrochim. Acta A.* – 1971. – V. 27. – No. 9. – P. 1549–1562.
468. Leś A., Adamowicz L., Nowak M. J., Lapinski L. The infrared spectra of matrix isolated uracil and thymine: An assignment based on new theoretical calculations // *Spectrochim. Acta A* – 1992. – V. 48. – No. 10. – P. 1385–1395.
469. Florián J., Hroudá V. Scaled quantum mechanical force fields and vibrational spectra of solid state nucleic acid constituents V: thymine and uracil // *Spectrochim. Acta A* – 1993. – V. 49. – No. 7. – P. 921–938.
470. Aamouche A., Ghomi M., Coulombeau C., Jobic H., Grajcar L., Baron M. H., Baumruk V., Turpin P. Y., Henriët C., Berthier G. Neutron Inelastic Scattering, Optical Spectroscopies

- and Scaled Quantum Mechanical Force Fields for Analyzing the Vibrational Dynamics of Pyrimidine Nucleic Acid Bases. 1. Uracil // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – No. 13. – P. 5224–5234.
471. Colarusso P., Zhang K., Guo B., Bernath P. F. The infrared spectra of uracil, thymine, and adenine in the gas phase // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 269. – No. 1/2. – P. 39–48.
472. Szczesniak M., Nowak M. J., Rostkowska H., Szczepaniak K., Person W. B., Shugar D. Matrix isolation studies of nucleic acid constituents. 1. Infrared spectra of Uracil monomers // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V. 105. – No. 19. – P. 5969–5976.
473. Радченко Е. Д., Плохотченко А. М., Шеина Г. Г., Благой Ю. П. Инфракрасные спектры урацила и тимина в аргоновой матрице // *Биофизика* – 1983. – Т. 28. – № 6. – С. 923–927.
474. Barnes A. J., Stuckey M. A., Le Gall L. Nucleic acid bases studied by matrix isolation vibrational spectroscopy: Uracil and deuterated uracils // *Spectrochim. Acta A* – 1984. – V. 40. – No. 5. – P. 419–431.
475. Maltese M., Passerini S., Nunziante-Cesaro S., Dobos S., Harsányi L. Infrared levels of monomeric Uracil in cryogenic matrices // *J. Mol. Struct.* – 1984. – V. 116. – No. 1/2. – P. 49–65.
476. Graindourze M., Smets J., Zeegers-Huyskens Th., Maes G. Fourier transform-infrared spectroscopic study of uracil derivatives and their hydrogen bonded complexes with proton donors: Part I. Monomer infrared absorptions of uracil and some methylated uracils in argon matrices // *J. Mol. Struct.* – 1990. – V. 222. – No. 3/4. – P. 345–364.
477. Ivanov A. Yu., Plokhotnichenko A. M., Radchenko E. D., Sheina G. G., Blagoi Yu. P. FTIR spectroscopy of uracil derivatives isolated in Kr, Ar and Ne matrices: matrix effect and Fermi resonance // *J. Mol. Struct.* – 1995. – V. 372. – No. 2/3. – P. 91–100.
478. Szczepaniak K., Person W. B., Leszczynski J., Kwiatkowski J. S. Matrix Isolation and DFT Quantum Mechanical Studies of Vibrational Spectra of Uracil and Its Methylated Derivatives // *Pol. J. Chem.* – 1998. – V. 72. – No. 2. – P. 402–420.
479. Viant M. R., Fellers R. S., McLaughlin R. P., Saykally R. J. Infrared laser spectroscopy of uracil in a pulsed slit jet // *J. Chem. Phys.* – 1995. – V. 103. – No. 21. – P. 9502–9505.
480. Choi M. Y., Miller R. E. Infrared Laser Spectroscopy of Uracil and Thymine in Helium Nanodroplets: Vibrational Transition Moment Angle Study // *J. Phys. Chem. A* – 2007. – V. 111. – No. 13. – P. 2475–2479.

481. Ghomi M., Letellier R., Taillandier E., Chinsky L., Laigle A., Turpin P. Y. Interpretation of the vibrational modes of uracil and its  $^{18}\text{O}$ -substituted and thio derivatives studied by resonance Raman spectroscopy // *J. Raman Spectrosc.* – 1986. – V. 17. – No. 3. – P. 249–255.
482. Aamouche A., Berthier G., Coulombeau C., Flament J. P., Ghomi M., Henriot C., Jobic H., Turpin P. Y. Molecular force fields of uracil and thymine, through neutron inelastic scattering experiments and scaled quantum mechanical calculations // *Chem. Phys.* – 1996. – V. 204. – No. 2/3. – P. 353–363.
483. Chin S., Scott I., Szczepaniak K., Person W. B. Matrix isolation studies of nucleic acid constituents. 2. Quantitative ab initio prediction of the infrared spectrum of in-plane modes of uracil // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1984. – V. 106. – No. 12. – P. 3415–3422.
484. Palafox M. A., Iza N., Gil M. The hydration effect on the uracil frequencies: an experimental and quantum chemical study // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* – 2002. – V. 585. – No. 1/3. – P. 69–92.
485. Хайкин Л. С., Грикина О. Е., Фогт Н., Степанов Н. Ф. Интерпретация колебательных спектров молекул урацила и его дейтерированных изотопмеров с использованием масштабирования квантово-химического силового поля // *Журн. Физ. Хим. А* – 2012. – Т. 86. – № 12. – С. 1855–1861.
486. Barone V., Festa G., Grandi A., Rega N., Sanna N. Accurate Vibrational Spectra of Large Molecules by Density Functional Computations Beyond the Harmonic Approximation: The Case of Uracil And 2-Thiouracil // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 388. – No. 4–6. – P. 279–283.
487. Элькин П. М., Эрман М. А., Пулин О. В. Анализ колебательных спектров метил-замещенных урацилов в гармоническом приближении // *Журн. Прикл. Спектр.* – 2006. – Т. 73. – № 4. – С. 431–436.
488. Rasheed T., Ahmad S., Afzal S. M., Rahimullah, K. Anharmonic Vibrational Analysis of Uracil by Ab Initio Hartree-Fock and Density Functional Theory Calculations // *J. Mol. Struct. THEOCHEM* – 2009. – V. 895. – No. 1/3. – P. 18–20.
489. Fornaro T., Biczysko M., Monti S., Barone V. Dispersion corrected DFT approaches for anharmonic vibrational frequency calculations: nucleobases and their dimmers // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – No. 21. – P. 10112–10128.



490. Katsyuba S. A., Zvereva E. E., Burganov T. I. Is There a Simple Way to Reliable Simulations of Infrared Spectra of Organic Compounds? // *J. Phys. Chem. A* – 2013. – V. 117. – No. 30. – P. 6664–6670.
491. Fujii M., Tamura T., Mikami N., Ito M. Electronic spectra of uracil in a supersonic jet // *Chem. Phys. Lett.* – 1986. – V. 126. – No. 6. – P. 583–587.
492. Gladkov L. L., Gradyushko A. T., Shulga A. M., Solovyov K. N., Starukhin A. S. Experimental and Theoretical Investigation of Infrared Spectra of Porphin, Its Deuterated Derivatives and Their Metal Complexes // *J. Mol. Struct.* – 1978. – V. 47. – P. 463–493.
493. Radziszewski J. G., Waluk J., Michl J. Site-Population Conserving and Site-Population Altering Photo-Orientation of Matrix-Isolated Free-Base Porphine by Double Proton Transfer: IR Dichroism and Vibrational Symmetry Assignments // *Chem. Phys.* – 1989. – V. 136. – No. 2. – P. 165–180.
494. Radziszewski J. G., Nepras M., Balaji V., Waluk J., Vogel E., Michl J. Polarized Infrared Spectra of Photooriented Matrix-Isolated Free-Base Porphyrin Isotopomers // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – No. 39. – P. 14254–14260.
495. Verma A. L., Bernstein H. J. Resonance Raman Spectra of Metal-Free Porphin and Some Porphyrins // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 1974. – V. 57. – No. 1. – P. 255–262.
496. Solovyov K. N., Gladkov L. L., Gradyushko A. T., Ksenofontova N. M., Shulga A. M., Starukhin A. S. Resonance Raman Spectra of Deuterated Metalloporphins // *J. Mol. Struct.* – 1978. – V. 45. – P. 267–305.
497. Kozlowski P. M., Jarzecki A. A., Pulay P., Li X.-Y., Zgierski M. Z. Vibrational Assignment and Definite Harmonic Force Field for Porphine. 2. Comparison with Nonresonance Raman Data // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – No. 33. – P. 13985–13992.
498. Radziszewski J. G., Waluk J., Michl J. FT Visible Absorption Spectroscopy of Porphine in Noble Gas Matrices // *J. Mol. Spectrosc.* – 1990. – V. 140. – No. 2. – P. 373–389.
499. Radziszewski J. G., Waluk J., Nepras M., Michl J. Fourier Transform Fluorescence and Phosphorescence of Porphine in Rare Gas Matrixes // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – No. 5. – P. 1963–1969.
500. Verdal N., Kozlowski P. M., Hudson B. S. Inelastic Neutron Scattering Spectra of Free Base and Zinc Porphines: A Comparison with DFT-Based Vibrational Analysis // *J. Phys. Chem. A* – 2005. – V. 109. – No. 25. – P. 5724–5733.

501. Gladkov L. L., Solovyov K. N. The Normal Coordinate Analysis of Porphin and Its Derivatives Based on the Solution of the Inverse Spectral Problem for Porphin and Cu Porphin – I. A Valence Force Field for In-Plane Vibrations of the Porphin Molecule // *Spectrochim. Acta A.* – 1985. – V. 41. – No. 12. – P. 1437–1442.
502. Kozłowski P. M., Jarzecki A. A., Pulay P. Vibrational Assignment and Definite Harmonic Force Field for Porphine. 1. Scaled Quantum Mechanical Results and Comparison with Empirical Force Field // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – No. 17. – P. 7007–7013.
503. Fogarasi G., Zhou X., Taylor P. W., Pulay P. The Calculation of ab Initio Molecular Geometries: Efficient Optimization by Natural Internal Coordinates and Empirical Correction by Offset Forces // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. – No. 21. – P. 8191–8201.
504. Xie Y., Fan K., Boggs J. E. The Harmonic Force Field and Vibrational Spectra of Pyrrole // *Mol. Phys.* – 1986. – V. 58. – No. 2. – P. 401–411.
505. Boese A. D., Klopper W., Martin J. M. L. Assessment of Various Density Functionals and Basis Sets for the Calculation of Molecular Anharmonic Force Fields // *Int. J. Quant. Chem.* – 2005. – V. 104. – No. 5. – P. 830–845.