

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**Чан Сюаньхао**

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

1.4.4. — Физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Краснощеков Сергей Вадимович

Москва — 2023

## Оглавление

	Стр.
<b>Введение</b> . . . . .	<b>4</b>
<b>Глава 1. Колебательно-вращательная теория</b> . . . . .	<b>16</b>
1.1 Колебательно-вращательный гамильтониан Ватсона, классификация порядка малости и интенсивность дипольных переходов . . . . .	16
1.2 Теория возмущений: метод контактных преобразований . . . . .	21
1.2.1 Реализация контактных преобразований . . . . .	22
1.2.2 Выбор генераторов преобразования и представление вторичного квантования . . . . .	25
1.2.3 Нормально-упорядоченные представления операторов, расчёт колебательных и вращательных коммутаторов . . . . .	28
1.2.4 Критерии колебательных резонансов в методе контактных преобразований . . . . .	36
1.3 Эффективный гамильтониан и вращательная редукция Ватсона . . . . .	38
1.4 Результаты первой главы . . . . .	41
<b>Глава 2. Теории ресуммирования колебательных состояний</b> . . . . .	<b>42</b>
2.1 Применение теории возмущений Релея-Шредингера (ТВРШ) в колебательной и колебательно-вращательной спектроскопии . . . . .	42
2.2 Теоретическая основа ТВРШ . . . . .	45
2.2.1 ТВРШ в невырожденном случае . . . . .	46
2.2.2 ТВРШ в вырожденном случае . . . . .	48
2.3 Основные понятия, связанные с расходимостью рядов ТВРШ . . . . .	53
2.3.1 Модельное решение двухуровневой системы . . . . .	54
2.3.2 Теорема Каца и теорема Дарбу . . . . .	57
2.3.3 Колебательный метод ресуммирования с помощью алгебраических аппроксимантов Паде-Эрмита . . . . .	59
2.4 Результаты второй главы . . . . .	62
<b>Глава 3. Расчёт колебательно-вращательной теории   возмущений: на примере молекулы диоксида серы</b> . . . . .	<b>63</b>

3.1	Метод расчетов, выбор <i>ab initio</i> силового поля и оператор дипольного момента . . . . .	63
3.1.1	Эффективный гамильтониан и колебательно-вращательные состояния . . . . .	64
3.1.2	Эффективный дипольный момент и интенсивность ИК переходов . . . . .	64
3.2	Сравнение расчётных спектроскопических параметров с экспериментальными значениями . . . . .	65
3.3	Сравнительный анализ расчётных и экспериментальных спектров	72
3.4	Результаты третьей главы . . . . .	77
<b>Глава 4. Применение колебательной теории ресуммирования к исследованию резонансной структуры линейной молекулы: ацетилен . . . . .</b>		
4.1	Программа расчёта алгебраических аппроксимантов Паде-Эрмита	78
4.2	Квартичное силовое поле и анализ теории возмущений второго порядка (VPT2) . . . . .	82
4.3	Расчет рядов теории возмущений и алгебраических аппроксимантов Паде-Эрмита . . . . .	83
4.3.1	Расчёт рядов ТВРШ высокого порядка . . . . .	83
4.3.2	Расчёт алгебраических аппроксимантов Паде-Эрмита . . . . .	85
4.4	Точность ресуммирования расходящихся рядов ТВРШ . . . . .	85
4.5	Анализ сингулярных точек и соответствующих типов колебательных резонансов . . . . .	86
4.6	Результаты четвёртой главы . . . . .	93
<b>Заключение . . . . .</b>		<b>100</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>		<b>103</b>
<b>Список рисунков . . . . .</b>		<b>118</b>
<b>Список таблиц . . . . .</b>		<b>119</b>

## Введение

**Актуальность темы исследования.** Современный уровень экспериментального развития колебательно-вращательной спектроскопии высокого разрешения в ИК диапазоне для многоатомных молекул обеспечивает исключительно эффективный инструментарий для дистанционного неразрушающего изучения, который позволяет получить не только качественную, но и количественную информацию для физических, атмосферных, а также астрохимических процессов [1]. При применении данного метода основными критериями являются точность и полнота получаемых спектральных параметров [2]. При этом высокая точность требуется, как и в интерпретации спектра, получаемого в лабораторных условиях, так и в лазерных и лидарных диагностиках. В то же время, полнота покрытия частотных интервалов играет ключевую роль в наблюдении исследуемой среды при различных температурных условиях.

Помимо перечисленных критериев, с возрастанием числа атомов быстро усложняется получение достоверной информации исходя из ИК спектра [3; 4]. Например, нелинейная молекула, содержащая  $M$  число атомов, имеет  $3M-6$  колебательных степеней свободы. Соответственно, если ограничить рассмотрение колебательных состояний до второго обертона (т.е. не более двух квантов возбуждения), то всего будет  $(3M-3)(3M-6)/2$  состояний над основным. В зависимости от симметрии молекул, правила отбора уменьшают количество оптических переходов, однако плотность колебательных состояний квадратично увеличивается с возрастанием числа атомов. Возрастание числа колебательных состояний не только приводит к увеличению возможности перекрывания фундаментальных, обертоновых и комбинационных полос. Как и основное, так и низкочастотные состояния могут быть заселены при комнатной температуре. Как следствие, в ИК-спектре поглощения появляется также перекрывание с горячими полосами [3]. Более того, большее число атомов приводит к большим значениям компонент тензора инерции и, следовательно, к малым значениям вращательных спектроскопических постоянных. По данной причине, вращательные состояния будут близко-лежащими и легко доступными для заселения. Таким образом, с ростом молекулярной массы и числа атомов быстро увеличивается плотность спектральных линий. При этом все вращательные переходы над колебательным переходом находятся в определенном узком интервале.

Для описания эффекта поглощения газофазных сред в зависимости от температуры необходим учет переходов в порядке миллионов [5]. Требуемая достоверная информация может быть получена только при подробной интерпретации экспериментальных спектров высокого разрешения. Однако существуют многочисленные сложности при получении такой информации из реальных спектров. Например, для поддержки однозначной интерпретации спектральных переходов необходимо проводить высококачественный эксперимент. Одна из необходимых стратегий состоит в охлаждении молекул до нескольких десятков кельвинов чтобы уменьшить плотность и Доплеровское уширение спектральных переходов [6]. Со стороны спектрального анализа, обычно используется метод эффективного гамильтониана, содержащего многие десятки подгоняемых параметров, уточняемых итерационно при интерпретации спектральных переходов. Для надежного «line by line» анализа исследуемого спектра требуется знание очень точных вращательных состояний над основным колебательным состоянием, получаемое из микроволновой спектроскопии или в ходе повторной интерпретации ИК-спектра. Таким образом, для получения высококачественной спектроскопической информации требуется весьма трудоемкая работа и значительные материальные ресурсы, как при проведении экспериментов, так и при ручной интерпретации.

В настоящее время быстрое развитие квантово-химических методов обуславливает прогресс вычислительной молекулярной спектроскопии. Её основными задачами являются решение электронного/ядерного уравнения Шредингера и расчёт интенсивностей спектральных переходов. Как было отмечено в обзоре разработчиков программного пакета Гауссиан [7], важными ролями вычислительной спектроскопии являются «поддержка и интерпретация, дополнение, а также предсказание спектральных характеристик». В свою очередь, вычисление в качестве «нулевого приближения» помогает экспериментаторам искать ожидаемые спектральные линии в более узком предполагаемом диапазоне экспериментального спектра. В особенности, оно играет ключевую роль, когда исследуемая система не может быть создана при лабораторных условиях. В настоящее время колебательный расчёт на основе колебательной теории возмущений второго порядка (VPT2) широко применяется в интерпретации колебательного и микроволнового спектра молекул, представляющих особый интерес в астрохимических исследованиях [8; 9]. Для моделирования колебательно-вращательных переходов, наиболее распространенный метод ос-

новывается на вариационном принципе (например, программы DVR3D[10], VTET[11], TROVE[12], и т.д.), и методе колебательного самосогласованного поля (VSCF, VRCI[13] в программе MULTIMODE [14]). Применение таких подходов основывается на глобальной потенциальной поверхности, построенной на основе высокоточного решения электронной задачи. Решение колебательно-вращательной задачи приближается к точному с возрастанием количества использованных базисных функций. Следовательно, расчётная точность данного подхода достаточно высока, сравнима с экспериментом, и достаточна для обеспечения однозначной интерпретации спектральных переходов. Однако масштабируемость вариационного подхода является неустранимой проблемой и лимитирует его применение. Для достижения требуемой точности необходимо использовать определенное количество базисных функций для каждой степени свободы, что приводит к экспоненциальному росту количества функций с возрастанием числа атомов. В настоящее время, данный подход на практике применяется только для трех- или четырехатомных молекул, содержащих не более 14 электронов [15].

По сравнению с вариационным методом, теория возмущений (ТВ) исторически является основным методом для получения полуэмпирических моделей и, следовательно, применяется в исследовании взаимодействующих колебательных полос [16]. В зависимости от использованного порядка теории возмущений, данный метод обеспечивает различные порядки приближения для решения колебательно-вращательного уравнения Шредингера. Важно отметить, что теория возмущений является подходящим выбором для описания так называемых полужестких молекул. Нежесткость, в том числе движение большой амплитуды, инверсионное колебание, а также внутреннее вращение функциональных групп молекул приводят к проблеме расходимости рядов теории возмущений, и поэтому не рассматриваются в данной работе. В отличие от вариационного подхода, обеспечивающего глобальное описание спектральных характеристик вплоть до энергии диссоциации молекул, теория возмущений часто применяется для описания низко-возбужденных колебательных состояний на основе используемого разложения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) около равновесной геометрии молекул. Однако необходимо отметить, что описание энергетических характеристик (первые и старшие производные) хорошо обеспечивается около минимума поверхности потенциальной энергии полужестких молекул, и в настоящее время, их расчёт представляет собой рутинную задачу в квантовой химии.

В то же время, теория возмущений позволяет сводить решение полного гамильтониана к проблеме диагонализации матриц значительно меньшего размера, ограничивая рассмотрение изолированными или сильновзаимодействующими состояниями, и поэтому, она имеет большие масштабируемость и гибкость для моделирования молекул большего размера. Таким образом, несмотря на возможные ограничения при своем применении, теория возмущений является важным альтернативным подходом и представляет собой дополнение вариационного подхода, особенно когда рассматриваются молекулы большего размера.

Необходимо упомянуть, что сильное взаимодействие между колебательными и колебательно-вращательными состояниями (т.е., так называемые колебательный резонанс Ферми и колебательно-вращательный резонанс Кориолиса) вносит определенную сложность при применении теории возмущений. Резонанс между состояниями представляет собой общее явление в связи со сложностью энергетической структуры молекул, его появление означает сильное перемешивание волновых функций между соответствующими близкими по энергии состояниями. В оптическом спектре, резонанс приводит к «отталкиванию» спектральных пиков и перераспределению их интенсивности, также возможно приводит к появлению так называемых «темных» состояний. На практике, определение колебательных и колебательно-вращательных резонансов обычно носит полуэмпирический характер. Со стороны теории возмущений, из-за близких значений энергии состояний и их взаимодействия, наличие резонансов приводит к аномальному поведению рядов теории возмущений и, следовательно, к искажению точности теоретического предсказания энергетической структуры молекул. Для решения данной проблемы, существуют различные стратегии. Обратная задача начинается с обработки гамильтониана при помощи теории возмущений, затем ищет резонансные члены, рассмотренные и обработанные как «возмущения», и потом удаляет их из результата обработки (т.н. *deperturbed approach*) [17]. Прямая стратегия состоит в обработке исходного колебательно-вращательного гамильтониана исходя из теории возмущений. Разумеется, что обратная стратегия является вычислительно-экономным подходом, а прямая стратегия имеет больше гибкости, но требует значительных усилий в обработке. Однако в любой стратегии необходим определенный критерий для определения резонансов (т.е. критерий резонанса), и резонирующие состояния требуются обрабатывать при помощи вариационного принципа. В настоящее время, традиционно используемый критерий резонанса также носит

эмпирический характер. Таким образом, имеется необходимость разработать метод для априорного определения резонанса, а также найти гибкий способ их правильного учета при помощи теории возмущений, начиная с *ab initio* поверхность потенциальной энергии. Более того, для обеспечения практической значимости необходимо развить теоретический метод, а также разработать компьютерную программу, позволяющую обрабатывать реальную молекулярную систему и исследовать её спектроскопические характеристики.

**Степень разработанности темы.** Колебательно-вращательная теория возмущений обычно реализуется с помощью метода унитарных преобразований, предложенного Ван Влеком в 1920-ых годах (т.н. метод контактных преобразований (КП)) [18]. Он изначально был сформулирован в матричном формализме Вильсоном и Ховардом (Wilson, Howard) [19], позже было улучшен в операторном виде в работе Шаффера, Нильсена и Амата (Shaffer, Nielson and Amat) [20–24]. Стоит упомянуть, что изначальная реализация метода КП и соответствующий расчёт после его разложения основывается на каноническом коммутационном правиле между координатами и их сопряженными импульсами. Из-за громоздкости формализма такой подход реализован только до второго КП и используется среди небольшого коллектива исследователей. С 1960-ых годов было введено понятие супероператоров в работе Примаса (Primas) [25], позже оно было улучшено Бирссом, Чоем (Birss and Choi) [26], Макушкином и Тютеревым [27]. Следующий теоретический шаг к экспериментально-определяемому гамильтониану был сделан Ватсоном (Watson) при помощи дополнительных вращательных контактных преобразований [28–30]. В то же время, значительное число аналитических формул было выведено для специальных целей и конкретных молекул (например, для сесктичных центробежных постоянных ортомбических молекул [31]). Подробный принцип работы метода контактных преобразований, а также полученные результаты были обсуждены в монографиях Алиева и Ватсона [16; 32].

В настоящее время, в области вычислительной спектроскопии широко применяются полученные ранее результаты теории возмущений, интегрируемые с квантовохимическим расчётом. Самый доступный и хорошо известный результат по второму порядку теории возмущений (VPT2) был введен в программу Spectro, разработанную группой Ханди (Handy) [33]. Позже он был реализован в известной квантово-химической программе Гауссиан в работах Бароне и Блоино (Barone and Bloino) [7–9]. При этом также был реализован частичный



расчет четвертого порядка для сесктичных центробежных деформационных постоянных в программе Гауссиан [8]. В 2005 году Ватсон продолжил работу по четвертому и шестому порядку ТВ, чтобы рассчитать колебательную поправку квартичных центробежных постоянных и октичные центробежные постоянные в аналитическом виде [34; 35]. Однако из-за слишком громоздкого выражения окончательные формулы не были приведены в его работах, а тестовый расчет показал недостаточное согласие с экспериментальными данными. В 2018 году колебательная теория возмущений четвертого порядка (VPT4) была реализована в аналитическом виде в группе Стантона (Stanton) в квантово-химической программе CFOUR [36].

Со стороны численно-аналитического вычисления, первая попытка реализации колебательной теории возмущений при помощи прямой стратегии была сделана Зайбертом (Sibert) на основе программы VANVLC в 1992 годом [37; 38]. Автором был максимально реализован 8-ой порядок теории возмущений для 6-атомных молекул. Позже, он расширил область применения программы для моделирования колебательно-вращательной задачи. Вместо введения вращательных операторов были использованы две дополнительные колебательные степени свободы и соответствующие бозонные операторы для описания вращательного движения. Начиная с 2003 года группа Тютерева разработала пакет программы MOL\_CT, MIRS и TENSOR на основе неприводимых тензорных вращательных операторов, редуцированных к точечной группе. Такой подход успешно работает с молекулами, имеющими высокую симметрию [39; 40].

Как было отмечено выше, одно из важнейших преимуществ метода контактных преобразований заключается в его гибкости учета резонансных членов. При наличии резонансов, любая (прямая или обратная) стратегия данного подхода позволяет привести гамильтониан к блок-диагональному виду и правильно учитывать резонансы с помощью вариационного принципа. Резонансный эффект можно, с одной стороны, экспериментальным образом обнаружить при подгонке параметров ангармоничности. Однако, со стороны теоретического предсказания, такая информация возможно недоступна или не очевидна из гармонических частот (энергии) молекул [41]. Для идентификации возможных колебательных резонансов и получения более точных результатов из VPT2 подхода, используется приорный критерий, называемый тестом Мартина (Martin test) [42]. Похожие критерия также применяются в методе DCPT2 (second order degeneracy-corrected perturbation theory) [43],

и в других методах обратной страгедии, в том числе в обобщенной теории возмущений второго порядка (second order generalized vibrational perturbation theory GVPT2), в гибридном-DCPT2 (Hybrid-DCPT2, HDCPT2) и обобщенном HDCPT2 (Generalized-HDCPT2, GHDCPT2) [44], а также в методе канонической колебательной теории возмущений (CVPT) [45]. Необходимо упомянуть, все вышеупомянутые методы требуют эмпирических значений для определения критериев.

В серии работ А.Д. Быкова и А.Н. Дучко [46; 47] было отмечено, что для колебательных состояний молекул типа ассиметричного волчка можно использовать стандартную теорию возмущений Релея-Шредингера (ТВРШ) до высокого порядка, комбинируя её с подходящим методом для повторного суммирования (т.н. ресуммирование). Такой подход воспроизводит точные значения энергии, полученные из прямой диагонализации матрицы с помощью одинакового набора базисных функций. При помощи так называемого аппроксиманта Паде-Эрмита для суммирования рядов ТВРШ высокого порядка, было найдено, что сингулярные точки, производимые из аппроксиманта Паде-Эрмита, дают однозначное соответствие с колебательными резонансами молекул. В данном подходе, явление колебательного резонанса трактуется как наличие сингулярных точек, приводящих к расхождению рядов ТВРШ, и неявно учитывается в прямом расчёте. Данный подход, подкреплённый определёнными математическими концепциями и теоремами, представляет собой новую систематизированную точку зрения на понятие колебательного резонанса. Существует необходимость обобщения данного подхода на молекулы произвольного типа, при этом особая сложность возникает в связи с присутствием вырождения в нулевом приближении.

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

**Целью** данной работы является теоретическая разработка и реализация неэмпирического систематического подхода к решению прямой колебательно-вращательной задачи с целью моделирования ИК-спектров многоатомных молекул. **Объектами исследования** являются полужесткие молекулы диоксида серы  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$  и ацетилена  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ , которые относятся к классу астрохимических

молекул и исследуются в качестве тестовых примеров разработанных теоретических методов. **Предметом исследования** являются эффективный модельный гамильтониан, энергетические и резонансные структуры молекул диоксида серы  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$  и ацетилена  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ . Центральной особенностью предлагаемого подхода является систематическое использование нормального упорядочения колебательных и вращательных, а также их произведения с функциями Вигнера. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

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

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

выкладки осуществлялись на языке программирования FORTRAN и в математической аналитической среде Wolfram Mathematica.

### **Научная новизна:**

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

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

### Основные положения, выносимые на защиту:

1. Предложенный теоретический аппарат нормального упорядочения лестничных операторов углового момента и его использование в рамках численно-аналитической операторной теории возмущений представляет эффективную систематическую вычислительную стратегию для моделирования колебательно-вращательных спектров и предсказания параметров эффективного гамильтониана вплоть до шестого порядка теории для полужестких молекул типа асимметричного волчка.
2. Определение вероятностей переходов между колебательно-вращательными состояниями может быть эффективно реализовано с использованием нормально-упорядоченных произведений лестничных операторов углового момента и функций Вигнера.
3. Высокая эффективность разработанного подхода доказана расчётом параметров эффективного гамильтониана в A-редукции для на примере молекулы оксида серы  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$  основного состояния, первой и вторых полиад вплоть до октичных параметров, при этом использование неэмпирических молекулярных постоянных на уровне MP2/aug-cc-pVQZ обеспечивает согласие с экспериментальными данными со средними относительными отклонениями не хуже 1.5% для квартичных, 10% для секстичных и 50% для октичных постоянных.
4. Реализация теории возмущений в вырожденном случае с анализом сингулярности расходящихся рядов ТВРШ колебательных состояний линейной молекулы ацетилена с использованием квартичное силовое поле CCSD(T) подтверждает априорно ранее установленную экспериментально резонансную структуру, включая межполиадные резонансы, обнаруженные в высоковозбужденной части спектра.

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

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

**Личный вклад.** Все приведенные в диссертации результаты получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. Автор выведены и проверены математические формулы, проанализированы источники экспериментальных данных и систематизированы полученные результаты. Автор самостоятельно или совместно с соавторами публикаций выполнил теоретические исследования, обработал и проанализировал полученные результаты. Теоретическое исследование формализма нормального упорядочения операторов углового момента и функций Вигнера проведено совместно с Д.В. Миллионщиковым. Постановка и реализация задачи применения колебательного метода ресуммирования в вырожденном случае выполнена совместно с С.В. Краснощековым. Автор принял определяющее участие в постановке задачи, создании и верификации программных кодов для реализации расчетов на основе операторной теории возмущений и методов ресуммирования, а также провел полный анализ полученных результатов путем сравнения с экспериментальными данными. Подготовка к публикациям всех полученных результатов по материалам работы проводилась совместно с соавторами. В работах, опубликованных в соавторстве, основополагающий вклад принадлежит соискателю.

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

1. **Chang X.**, Efremov I. M., Millionshchikov D. V., Krasnoshchekov S. V. Normal Ordering of the Angular Momentum Cylindrical Ladder Operators and their Products with Wigner D-functions // The Journal of Chemical Physics. – 2023. – Vol. 158. – P. 104802. (JIF: 4.304 WoS)

2. **Chang X.**, Dobrolyubov E. O., Krasnoshchekov S. V. Vibrational resonance analysis of linear molecules using resummation of divergent rayleigh–schrodinger perturbation theory series // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2023. – Vol. 288. – P. 122071. (JIF: 4.831 WoS)

3. **Chang X.**, Dobrolyubov E. O., Krasnoshchekov S. V. Fundamental studies of vibrational resonance phenomena by multivalued resummation of divergent Rayleigh-Schrödinger perturbation theory series: deciphering polyad structures of three  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  isotopologues // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2022. – Vol. 24, № 11. – P. 6655–6675. (JIF: 3.945 WoS)

4. Krasnoshchekov S. V., Egor O. D., **Chang X.** Hypoflorous acid (HOF): A molecule with a rare (1, -2, -1) vibrational resonance and (8,3,2) polyad structure revealed by padé-hermite resummation of divergent Rayleigh-Schrödinger perturbation theory series // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. – 2021. – Vol. 268. – P. 107620. (JIF: 2.342 WoS)

5. **Chang X.**, Krasnoshchekov S. V., Pupyshev V. I., Millionshchikov D. V. Normal ordering of the  $\text{su}(1, 1)$  ladder operators for the quasi-number states of the morse oscillator // *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*. – 2020. – Vol. 384, № 19. – P. 126493–1–126493–8. (JIF: 2.707 WoS)

6. Краснощекков С. В., Добролюбов Е. О., **Чан С.** Фундаментальный анализ сингулярных и резонансных явлений в колебательных полиадах молекулы дифторсилилена // *Оптика и спектроскопия*. – 2020. – Т. 128, № 12. – С. 1795–1805. (Импакт-фактор РИНЦ: 0.853)

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

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, и заключения. Полный объем диссертации составляет 119 страниц, включая 5 рисунков и 4 таблицы. Список литературы содержит 140 наименований.

## Глава 1. Колебательно-вращательная теория

### 1.1 Колебательно-вращательный гамильтониан Ватсона, классификация порядка малости и интенсивность дипольных переходов

Наиболее распространённый гамильтониан, описывающий колебательно-вращательное движение многоатомных молекул, был впервые предложен Вильсоном (Wilson) [48], позже он был упрощен Ватсоном (Watson) для нелинейных [49] и линейных [50] молекул. Основная идея его получения заключается, в первую очередь, в применении приближении Борна-Оппенгеймера для разделения движения ядер от электронов. Следовательно, движение ядер молекул рассматривается при фиксированной электронной конфигурации. Следующим шагом, первое условие Эккарта (трансляционное условие Эккарта) позволяет отделять поступательное движение молекул как целое от внутреннего движения [51]. В то же время второе условие Эккарта (вращательное условие Эккарта) минимизирует взаимодействие между колебанием и вращением, что позволяет в гармоническом приближении отделять два типа движения [16]. В гармоническом приближении, также можно ввести понятие о нормальных колебательных модах при помощи представления о малых колебаниях для отделения колебательных движений по степеням свободы. Таким образом, для нелинейных молекул, содержащих  $M$  атомов и имеющих  $3M-6$  степеней свободы, гамильтониан Ватсона выражается через (безразмерные) нормальные координаты  $q_i$  и сопряженные им импульсы  $p_i$ :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k=1} \omega_k p_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} \mu_{\alpha\beta} (J_\alpha - \pi_\alpha)(J_\beta - \pi_\beta) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=x, y, z} \mu_{\alpha\alpha} + V(q), \quad (1.1)$$

где  $\omega_i$  – гармонические частоты  $i$ -ой нормальной моды. Греческие индексы  $\alpha, \beta$  принимают значения  $x, y$  и  $z$ , которые соответствуют осям в молекулярно-фиксированной системе координат (МСК).

Второй член представленного гамильтониана описывает взаимодействие между колебанием и вращением молекул.  $\pi_\alpha$  – оператор колебательного угло-



вого момента, выражающийся следующим образом:

$$\pi_\alpha = \sum_{k=1} \sum_{l=1} \zeta_{k,l}^\alpha \sqrt{\frac{\omega_l}{\omega_k}} q_k p_l \quad (1.2)$$

где  $\zeta_{k,l}^\alpha$  – константа Кориолиса, которая определяется следующим образом:

$$\zeta_{k,l}^\alpha = -\zeta_{l,k}^\alpha = \sum_{\beta,\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_{i=1}^M L_{\beta,k}^i L_{\gamma,l}^i \quad (1.3)$$

где  $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$  – тензор Леви-Чивиты;  $L_{\beta,k}^i$  – так называемая  $L$  матрица, определяющая нормальные колебательные моды.

Оператор компоненты углового момента в МСК представлен в виде  $J_\alpha$ . Три компоненты углового момента являются сопряженными величинами угловых скоростей  $\Omega_\alpha$ , описывающихся динамическим уравнением Эйлера при помощи углов Эйлера  $(\psi, \theta, \chi)$  [48]. В координатном представлении (безразмерные) операторы угловых моментов выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} J_x &= -i \left[ \sin\chi \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\cos\chi}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} + \text{ctg}\theta \cos\chi \frac{\partial}{\partial\chi} \right] \\ J_y &= -i \left[ \cos\chi \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\chi}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} - \text{ctg}\theta \sin\chi \frac{\partial}{\partial\chi} \right] \\ J_z &= -i \frac{\partial}{\partial\chi}. \end{aligned} \quad (1.4)$$

$\mu_{\alpha\beta}$  – эффективный обратный тензор инерции. Вместо точного определения  $\mu_{\alpha\beta}$  через геометрические параметры молекулы [32; 48] дается более удобное его определение через нормальные координаты. Считая, что амплитуда колебания мала, можно разложить обратный тензор инерции в виде ряда через  $q_i$ :

$$\frac{1}{2} \mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^{(0)} + \mu_{\alpha\beta}^{(1)} + \mu_{\alpha\beta}^{(2)} + \mu_{\alpha\beta}^{(3)} + \mu_{\alpha\beta}^{(4)} + \dots \quad (1.5)$$

Ватсон и Алиев показали [32; 49], что все члены разложения выражаются через первую производную тензора инерции по нормальным координатам относительно равновесной геометрии:

$$a_i^{\alpha\beta} = \frac{2hc}{\hbar^2} \left( \frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial q_i} \right)_{eq}. \quad (1.6)$$

В данной работе обратный тензор инерции  $\mu$  разлагается в виде ряда максимально до 4-го порядка. Члены разложения имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
\mu_{\alpha\beta}^{(0)} &= +\delta_{\alpha\beta}B_{\alpha} \\
\mu_{\alpha\beta}^{(1)} &= -B_{\alpha}B_{\beta}\sum_{m=1}^M a_m^{\alpha\beta}q_m \\
\mu_{\alpha\beta}^{(2)} &= +\frac{3}{4}B_{\alpha}B_{\beta}\sum_{\gamma}B_{\gamma}\sum_{m=1}^M\sum_{n=1}^M a_m^{\alpha\gamma}a_n^{\gamma\beta}q_mq_n \\
\mu_{\alpha\beta}^{(3)} &= -\frac{1}{2}B_{\alpha}B_{\beta}\sum_{\gamma,\delta}B_{\gamma}B_{\delta}\sum_{m=1}^M\sum_{n=1}^M\sum_{k=1}^M a_m^{\alpha\gamma}a_n^{\gamma\delta}a_k^{\delta\beta}q_mq_nq_k \\
\mu_{\alpha\beta}^{(4)} &= +\frac{5}{16}B_{\alpha}B_{\beta}\sum_{\gamma,\delta,\tau}B_{\gamma}B_{\delta}B_{\tau}\sum_{m=1}^M\sum_{n=1}^M\sum_{k=1}^M\sum_{l=1}^M a_m^{\alpha\gamma}a_n^{\gamma\delta}a_k^{\delta\tau}a_l^{\tau\beta}q_mq_nq_kq_l \quad (1.7)
\end{aligned}$$

где  $B_e^{\alpha}$  – вращательные постоянные в равновесной геометрии. Третий член в (1.1) является псевдо-потенциалом Ватсона.

Необходимо обратить внимание, что Ватсон предложил упрощение гамильтониана для линейных молекул [50]. Предложенный изоморфный гамильтониан имеет тот же самый вид как (1.1) за исключением псевдо-потенциала Ватсона. Физическое решение уравнения Шредингера с данным гамильтонианом удовлетворяет условию Сэйвица:

$$\pi_z = J_z, \quad (1.8)$$

что сводится к алгебраическому уравнению при использовании гармонических функций и функций симметричного волчка.

Член  $V(q)$  в (1.1) представляет собой поверхность потенциальной энергии (ППЭ), которая разлагается в виде ряда Тэйлора. Необходимо обратить внимание, что ограничение рассмотреть на полужёсткие молекулы предложенного подхода основывается на предположении существования всего одного глобального минимума. Также было предположено, что разложение ППЭ быстро сходится. На практике в основном используется разложение ППЭ 4-го или 6-го порядка (т.н. кватричное/секстичное силовое поле).

Использование гамильтониана Ватсона позволяет систематически исследовать внутреннее движение полужёстких молекул по порядку малости разлагаемых членов с помощью теории возмущений. Начиная с нулевого приближения, полученное решение в рамках теории возмущений последовательно

приближается к точному, однако выбор нулевого приближения, в свою очередь, определяет точность решения в нулевом порядке, сходимость рядов теории возмущений и другие тонкие аспекты в практической реализации. Таким образом, необходимо рассматривать выбор нулевого приближения и соответствующую классификацию порядка малости каждого члена в гамильтониане (1.1).

В монографиях [16; 32] и обзоре [7] используется обозначение  $H_{mn}$  для каждого члена в гамильтониане, где  $m$  – суммарная степень колебательных операторов  $q_i$  и  $p_i$ ;  $n$  – суммарная степень вращательных операторов  $J_\alpha$ . Таким образом, можно переписать уравнение (1.1) в следующем виде:

$$\begin{aligned} H &= H_{20} + H_{30} + H_{40} + \dots \\ &+ H_{21} + H_{31} + H_{41} + \dots \\ &+ H_{02} + H_{12} + H_{22} + \dots \end{aligned} \quad (1.9)$$

Первая строка отвечает за чисто колебательные вклады (сумма гармонических осцилляторов и ангармоничные поправки); в то же время, вторая строка описывает Кориолисово взаимодействие между колебанием и вращением молекул. Последняя строка соответствует вращению жесткого ротора и центробежному деформационному искажению молекулы.

Выбор нулевого приближения и классификация по нему порядка малости были подробно обсуждены в монографиях [16; 32]. Были предложены и использованы в ранних работах две схемы: Борна-Оппенгеймера и Нильсона.

Схема Борна-Оппенгеймера, введенная Ока [52] в колебательно-вращательную теорию молекул, основывается на оценке колебательной энергии по смещению ядер относительно электронной энергии. Следовательно, данная классификация основана на выборе гармонических осцилляторов  $H_{20}$  (старший член по энергии) в качестве нулевого приближения. Соответственно –  $H_{30}$ ,  $(H_{40} + H_{21} + H_{02})$  и  $(H_{50} + H_{31} + H_{12})$  принимаются как возмущения 1-го, 2-го и 3-го порядков. Данная классификация также описывается формулой  $k = (m + 2n - 2)$ , где  $k$  соответствует  $k$ -ому порядку малости члена гамильтониана  $H_{mn}$ . Отметим, что гамильтониан жесткого ротора в данном случае считается возмущением второго порядка. Данная схема классификации порядка малости является наиболее распространённым вариантом в реализации теории возмущений [7; 27; 39; 40].

С другой стороны, как было отмечено в монографии [32], порядок малости оператора трактуется как порядок его вклада в колебательно-вращательную

энергию. Соответственно, порядок зависит от колебательного и вращательного возбуждений (т.е. от квантовых чисел). В схеме Нильсона как гармонические осцилляторы  $H_{20}$ , так и жёсткий ротор  $H_{02}$  были выбраны в качестве нулевого приближения. Как было отмечено в работе [32], схема Нильсона является более гибкой и подходящей относительно схемы Борна-Оппенгеймера, особенно в инфракрасной спектроскопии. В данной схеме  $(H_{30} + H_{21} + H_{12})$ ,  $(H_{40} + H_{22} + H_{31})$  и  $(H_{50} + H_{32} + H_{41})$  принимаются как возмущения 1-го, 2-го и 3-го порядков соответственно.  $k = (m + n - 2)$  обозначает  $k$ -ый порядок малости члена гамильтониана  $H_{mn}$ .

Отметим, что чисто колебательная задача состоит из решения уравнения Шредингера с гамильтонианом  $H_{n0}$ , ( $n = 2, 3, 4, \dots$ ):

$$\begin{aligned} H &= H_{20} + H_{30} + H_{40} + \dots, \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \omega_k (p_k^2 + q_k^2) + \frac{1}{3!} \sum_{r,s,t} \phi_{rst} q_r q_s q_t + \frac{1}{4!} \sum_{r,s,t,u} \phi_{rstu} q_r q_s q_t q_u \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} B_e^\alpha \sum_{r \neq s, t \neq u} \zeta_{rs}^\alpha \zeta_{tu}^\alpha \left( \frac{\omega_s}{\omega_r} \right)^{1/2} \left( \frac{\omega_u}{\omega_t} \right)^{1/2} q_r p_s q_t p_u + \dots, \end{aligned} \quad (1.10)$$

где  $\phi_{rst}$ ,  $\phi_{rstu}$  – кубические и квартичные силовые постоянные.

В заключение данного раздела рассматривается расчёт абсолютной интенсивности колебательно-вращательных переходов, индуцированных дипольным моментом молекул. Абсолютная интенсивность колебательно-вращательного перехода (интегральное сечение рассеяния или коэффициент адсорбции) определяется следующим образом:

$$k_\sigma = \frac{8\pi^3 N_a g'_n \sigma}{3hc Q(T)} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{hc}{kT}\sigma\right) \right] \exp\left(-\frac{E_{A'}}{kT}\right) \mathbf{S}(A'' \leftarrow A'), \quad (1.11)$$

где сила линий имеет данный вид:

$$\mathbf{S}(A'' \leftarrow A') = \sum_{a'} \sum_{a''} \sum_{f=X,Y,Z} |\langle \psi_{a'} | \mu_f | \psi_{a''} \rangle|^2, \quad (1.12)$$

где  $A'$ ,  $A''$  обозначают начальные и конечные энергетические уровни молекулы;  $\sigma = (E_{A''} - E_{A'})/hc$  – волновое число соответствующего перехода;  $g'_n$  – кратность вырождения нижнего уровня, обусловленная спином тождественных ядер;  $a'$ ,  $a''$  обозначают невырожденные состояния, соответствующие  $M$  квантовому числу уровней  $A'$  и  $A''$ ;  $Q(T)$  – колебательно-вращательная статистическая сумма молекулы при температуре  $T$ ;  $N_a$  – число поглощающих молекул в единичном объеме (т.е., число Авогадро в нашем случае).

Можно показать, что формулу силы линий для молекул типа асимметричного волчка можно упростить, пренебрегая зависимостью от квантового числа  $M$ , ассоциирующегося с проекцией компоненты углового момента в пространственной системе координат (ПСК):

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(A' \leftarrow A'') &= \sum_{a'} \sum_{a''} 3 |\langle \psi_{a'} | \mu_Z | \psi_{a''} \rangle|^2 \\ &= |\langle \bar{v}' J' K'_a K'_c | \mu_Z | \bar{v}'' J'' K''_a K''_c \rangle|^2, \end{aligned} \quad (1.13)$$

ввиду условия ортонормированности  $\sum_M 3 |\langle J' M || J'' M \rangle|^2 = 1$ . Колебательно-вращательная волновая функция представлена в виде  $|\bar{v}'' J'' K''_a K''_c \rangle$ ;  $K_a, K_c$  – вращательные квантовые числа асимметричного волчка.

Таким образом, интенсивность перехода зависит только от  $Z$ -компоненты оператора дипольного момента в ПСК, которая связана с оператором дипольного момента в МСК через матрицу поворота углов Эйлера (т.н. направляющим косинусом)  $\lambda_{f,\alpha}(\psi, \theta, \chi)$ , где  $f = X, Y, Z$ ,  $\alpha = x, y, z$ ):

$$\mu_Z = \sum_{\alpha=x,y,z} \lambda_{Z,\alpha}(\psi, \theta, \chi) \mu_\alpha(q). \quad (1.14)$$

$\mu_\alpha(q)$  – оператор дипольного момента, определяемый в МСК, через нормальные координаты  $q_i$ . На практике он разлагается в виде ряда Тэйлора:

$$\mu_\alpha(q) = \mu_\alpha^e + \sum_i \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial q_i} q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial q_i \partial q_j} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \frac{\partial^3 \mu_\alpha}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} q_i q_j q_k + \dots \quad (1.15)$$

## 1.2 Теория возмущений: метод контактных преобразований

Наиболее гибкой и эффективной реализацией теории возмущений является метод контактных преобразований. Как было ранее отмечено, данный метод был впервые предложен физиком Ван Влеком, затем применен Шаффером, Нильсоном и Томасом в решении задач о колебательно-вращательных состояниях многоатомных молекул [18–24]. Главная идея данного метода заключается в использовании унитарно-эквивалентного, так называемого, эффективного гамильтониана при помощи серии унитарных преобразований, обеспечивающих инвариантность энергетических спектров и ортонормированность волновой функции (особенно, в низком энергетическом диапазоне).

Полученный эффективный гамильтониан позволяет рассматривать как изолированное колебательное состояние, так и взаимодействующие резонансные состояния.

Также отметим, что операторная теория возмущений имеет определенные преимущества в практической реализации (особенно, по сравнению с его матричной реализацией или примитивной теорией возмущений Релея-Шредингера). Во-первых, непосредственные манипуляции с операторами вместо матриц существенно экономят требуемую внутреннюю память для их сохранения в ЭВМ [53]. Во-вторых, операторная реализация теории возмущений через унитарные преобразования позволяет эффективно рассчитывать ряды теории возмущений при помощи теоремы Вигнера  $2n + 1$  (т.е., при помощи  $n$ -кратных преобразований можно получить ряд теории возмущений  $2n + 1$  порядка).

### 1.2.1 Реализация контактных преобразований

Общая схема метода контактных преобразований основана на использовании унитарного преобразования к исходному гамильтониану:

$$H^{eff} = UHU^{-1}, \quad (1.16)$$

где  $H^{eff}$  является эффективным гамильтонианом. Гамильтониан  $H$  классифицируется по порядку малости (см. 1.1):

$$H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \lambda^3 H_3 + \lambda^4 H_4 \dots, \quad (1.17)$$

где  $\lambda$  является параметром порядка малости;  $H_0, H_1, H_2, H_3, H_4$  – гамильтониан нулевого приближения и члены возмущений (1–4)-го порядков соответственно.  $U$  – унитарный оператор, принимающий следующий вид:

$$U = U_n U_{n-1} \dots U_2 U_1, \quad (1.18)$$

где  $U_n = e^{i\lambda^n S_n}$  – унитарный оператор, отвечающий за обработку гамильтониана  $n$ -го порядка малости.

Волновая функция соответственно преобразуется по следующему закону:

$$\Psi^{(n)} = U\Psi^{(0)} = U_n U_{n-1} \dots U_2 U_1 \Psi^{(0)}, \quad (1.19)$$

где  $\Psi^{(0)}$  – волновая функция гамильтониана нулевого приближения  $H^{(0)}$ ;  $\Psi^{(n)}$  –  $n$ -кратно преобразованная волновая функция. Очевидно, имеет место рекуррентное соотношение:

$$\Psi^{(n)} = U_n \Psi^{(n-1)}. \quad (1.20)$$

В предельном случае  $n \rightarrow \infty$ ,  $\Psi^{(n)} \rightarrow \Psi$  является точным решением уравнения Шредингера.

Аналогично, каждый  $n$ -кратно преобразованный унитарным оператором гамильтониан  $H^{(n)}$  выражается через  $(n-1)$ -кратно преобразованный гамильтониан  $H^{(n-1)}$  через следующую рекуррентную формулу:

$$H^{(n)} = e^{i\lambda^n S_n} H^{(n-1)} e^{-i\lambda^n S_n}. \quad (1.21)$$

Данное уравнение можно разложить с помощью формулы Бейкера-Кэмпбелла-Хаусдорфа [54]:

$$e^{iS} H e^{-iS} = H + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{i^j}{j!} \underbrace{\left[ S, \left[ S, \dots, \left[ S, H \right] \dots \right] \right]}_j. \quad (1.22)$$

Подставляя формулу (1.22) в (1.21), можно непосредственно получить разложение по параметру порядка малости  $\lambda$  при помощи произвольного числа преобразований  $n$ . После разложения можно собрать все члены с одним и тем же множителем  $\lambda^n$ . Отсюда следует общий вид  $n$ -кратно преобразованного гамильтониана по порядку его малости:

$$H^{(n)} = H_0^{(n)} + \lambda H_1^{(n)} + \lambda^2 H_2^{(n)} + \lambda^3 H_3^{(n)} + \lambda^4 H_4^{(n)} \dots \quad (1.23)$$

В качестве примера приводим разложения до четвертого порядка при  $n = 1$ :

$$\begin{aligned} H_0^{(1)} &= H_0, \\ H_1^{(1)} &= H_1 + i[S_1, H_0], \\ H_2^{(1)} &= H_2 + i[S_1, H_1] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_0]], \\ H_3^{(1)} &= H_3 + i[S_1, H_2] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_1]] - \frac{i}{6}[S_1, [S_1, [S_1, H_0]]], \\ H_4^{(1)} &= H_4 + i[S_1, H_3] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_2]] - \frac{i}{6}[S_1, [S_1, [S_1, H_1]]] \\ &+ \frac{1}{24}[S_1, [S_1, [S_1, [S_1, H_0]]]]. \end{aligned} \quad (1.24)$$

А также при  $n = 2$ :

$$\begin{aligned}
H_0^{(2)} &= H_0, \\
H_1^{(2)} &= H_1^{(1)}, \\
H_2^{(2)} &= H_2^{(1)} + i[S_2, H_0], \\
H_3^{(2)} &= H_3^{(1)} + i[S_2, H_1^{(1)}], \\
H_4^{(2)} &= H_4^{(1)} + i[S_2, H_2^{(1)}] - \frac{1}{2}[S_2, [S_2, H_0]].
\end{aligned} \tag{1.25}$$

Общая формула для  $n$ -кратно преобразованного гамильтониана  $k$ -го порядка малости  $H_k^{(N)}$  была выведена Макушкином при помощи математической индукции [27]:

$$H_k^{(n)} = H_k^{(n-1)} + \sum_{j=1}^{\lfloor k/n \rfloor} \frac{i^j}{j!} \underbrace{[S_n, [S_n, \dots [S_n, H_{k-nj}^{(n-1)}] \dots]}_j, \tag{1.26}$$

где  $\lfloor k/n \rfloor$  обозначает целую часть  $k/n$ . Отсюда следует, что  $H_0^{(n)} \equiv H_0$ .

Предложенное преобразование работает и для других операторов физических величин, связанных с оптическими процессами, индуцированными электромагнитным полем (например, дипольный момент). Для этого рассмотрим тождественное преобразование матричного элемента оператора дипольного момента, который необходимо рассчитать в формуле (1.13):

$$\begin{aligned}
\langle \Psi^{(0)} | \mu_Z | \Psi^{(0)} \rangle &= \langle \Psi^{(0)} | U^{-1} U \mu_Z U^{-1} U | \Psi^{(0)} \rangle \\
&= \langle \Psi^{(n)} | U \mu_Z U^{-1} | \Psi^{(n)} \rangle,
\end{aligned} \tag{1.27}$$

ввиду (1.18) и (1.19).

Таким образом, для  $Z$ -компоненты оператора дипольного момента имеет место преобразование:

$$\begin{aligned}
M_Z^{(n)} &= U \mu_Z U^{-1} \\
&= e^{iS_n} e^{iS_{n-1}} \dots e^{iS_1} \mu_Z e^{-iS_1} \dots e^{-iS_{n-1}} e^{-iS_n}.
\end{aligned} \tag{1.28}$$

Все вышеизложенные формулы, в том числе (1.24), (1.25) и (1.26), следует использовать аналогично для преобразования дипольного момента.



## 1.2.2 Выбор генераторов преобразования и представление вторичного квантования

Унитарный оператор, введенный в предыдущем разделе, и его эрмитовый генератор  $S_n$  в общем случае являются произвольными. Генератор  $S_n$  необходимо выбирать так, чтобы преобразованный эффективный гамильтониан  $H^{eff}$  являлся диагональным оператором в представлении, создаваемом гамильтонианом нулевого приближения  $H_0$ . Соответственно, каждый генератор преобразования  $S_n$  приводит  $H_n^{(n)}$  к (блок-) диагональному виду. Для осуществления данной цели требуется решить следующее уравнение:

$$H_n^{(n)} = H_n^{(n-1)} + i[S_n, H_0^{(n-1)}], \quad (1.29)$$

которое следует из (1.26) для  $n = k$ . Еще раз отметим, что  $H_0^{(n)} \equiv H_0$ . Данное уравнение является операторным. Один из вариантов его решения заключается в умножении волновых функций нулевого порядка  $\Psi_i^{(0)}$ ,  $\Psi_j^{(0)}$  с двух сторон, откуда следует:

$$\langle \Psi_i^{(0)} | H_n^{(n)} | \Psi_j^{(0)} \rangle = \langle \Psi_i^{(0)} | H_n^{(n-1)} | \Psi_j^{(0)} \rangle + i \langle \Psi_i^{(0)} | S_n H_0 - H_0 S_n | \Psi_j^{(0)} \rangle. \quad (1.30)$$

Если полученный преобразованный гамильтониан будет диагональным, то для  $i \neq j$  левая часть (1.30) обращается в нуль. Ввиду собственности волновой функции нулевого порядка для  $H_0$ , получим уравнение:

$$\langle \Psi_i^{(0)} | H_n^{(n-1)} | \Psi_j^{(0)} \rangle = i(E_i^{(0)} - E_j^{(0)}) \langle \Psi_i^{(0)} | S_n | \Psi_j^{(0)} \rangle, \quad (1.31)$$

для определения матричного элемента генератора  $S_n$ , где  $E_i^{(0)}$ ,  $E_j^{(0)}$  – собственные значения волновых функций нулевого порядка  $\Psi_i^{(0)}$ ,  $\Psi_j^{(0)}$ . Отметим, что данное условие необходимо соблюдать при любом порядке теории возмущений  $n$  и  $i \neq j$ . Идея использования матричного представления генераторов унитарных преобразований  $S_n$  разработана в проекционном формализме метода контактных преобразований [7; 27; 36; 55; 56].

Решение уравнения (1.29) в операторном виде было введено Шаффером, Нильсеном, и Аматом на основе канонического коммутационного правила между координатами и их сопряженными импульсами [20–24]. С 1960-ых годов было предложено использовать представление вторичного квантования для

решения уравнения (1.29) в случае колебательной задачи при помощи коммутационного свойства гармонических осцилляторов [25–27]:

$$[H_0, (a_k^\dagger)^l a_k^m] = (l - m)\omega_k (a_k^\dagger)^l a_k^m, \quad (1.32)$$

где  $H_0$  - гамильтониан, представлен в виде суммы гармонических осцилляторов, и

$$\begin{aligned} a_k^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k - ip_k), \\ a_k &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k + ip_k) \end{aligned} \quad (1.33)$$

являются операторами рождения и уничтожения в представлении вторичного квантования [57]. Имеет место следующее каноническое коммутационное соотношение:

$$[a_k^\dagger, a_l] = \delta_{k,l}, \quad (1.34)$$

где  $\delta_{k,l}$  - символ Кронекера. На основе данного соотношения уравнение (1.32) можно проверить с помощью математической индукции. Операторы рождения и уничтожения  $a_k^\dagger, a_k$  действуют на гармоническую функцию следующим образом:

$$\begin{aligned} a_k^\dagger |\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{3M-6}\rangle &= \sqrt{\nu_k + 1} |\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{3M-6}\rangle, \\ a_k |\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{3M-6}\rangle &= \sqrt{\nu_k} |\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{3M-6}\rangle, \end{aligned} \quad (1.35)$$

где  $\nu_i$  - колебательное квантовое число  $i$ -ой нормальной моды. Данное представление называется представлением вторичного квантования (или представлением Фока). Следовательно, гамильтониан Ватсона (1.1) можно трансформировать в представление вторичного квантования непосредственно через обратное преобразование (1.33):

$$\begin{aligned} q_k &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a_k^\dagger + a_k), \\ p_k &= \frac{i}{\sqrt{2}}(a_k^\dagger - a_k). \end{aligned} \quad (1.36)$$

Далее отметим, что оператор, представленный через операторы рождения и уничтожения, считается диагональным, если для каждой колебательной степени свободы степени операторов рождения и уничтожения равны. Уравнение (1.32) занимает особое место в области колебательной и колебательно-вращательной теории, откуда следует, что оператор  $\prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{l_k} a_k^{m_k}$ , который состоит

из произведения операторов рождения и уничтожения по каждой колебательной степени свободы, можно использовать в качестве базиса для представления гамильтониана. Очень важным следствием является тот факт, что если гамильтониан представлен в виде линейной комбинации операторного базиса следующим образом:

$$H = \sum_j h_j \left( \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{r_{jk}} a_k^{s_{jk}} + \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{s_{jk}} a_k^{r_{jk}} \right), \quad (1.37)$$

то можно аннулировать соответствующие недиагональные члены с помощью генератора преобразования  $S_n$  следующим образом:

$$S_n = -i \sum_j h_j \left( \sum_{k=1}^M (r_{jk} - s_{jk}) \omega_k \right)^{-1} \left( \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{r_{jk}} a_k^{s_{jk}} - \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{s_{jk}} a_k^{r_{jk}} \right). \quad (1.38)$$

где  $h_j$  является вещественным числом для колебательного гамильтониана.

Другими словами, в представлении вторичного квантования операторное уравнение (1.29) превращается в алгебраическое при помощи соотношения (1.32) и, следовательно, его решение можно непосредственно получить, исходя из соответствующего члена гамильтониана (1.37).

### 1.2.3 Нормально-упорядоченные представления операторов, расчёт колебательных и вращательных коммутаторов

*Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в статьях [57–59]<sup>1</sup>*

Необходимо отметить, что гамильтониан Ватсона (1.1), переведенный в представление вторичного квантования по формуле (1.33) в разделе 1.2.2, может иметь вид, отличающийся от (1.37), вследствие коммутационного соотношения (1.34) между операторами рождения и уничтожения. С другой стороны, после решения операторного уравнения (1.29) для определения генератора преобразования  $S_n$ , следует рассчитывать коммутаторы в (1.24), (1.25) и (1.26), что в общем случае является нетривиальной задачей с точки зрения не только теории, но и программирования. Для решения упомянутых двух задач можно ввести нормальное упорядочение операторов рождения и уничтожения каждой степени свободы с помощью математической индукции [37]:

$$(a^\dagger)^k (a)^l (a^\dagger)^m (a)^n = (a^\dagger)^{k+m} (a)^{l+n} + \sum_{i=1}^{\min(l,m)} \frac{1}{i!} \left[ \prod_{j=0}^{i-1} (l-j)(m-j) \right] (a^\dagger)^{k+m-i} (a)^{l+n-i}. \quad (1.39)$$

Вышеизложенное обсуждение имеет место в случае чисто колебательной задачи (1.10). Следовательно, также стоит обратить особое внимание на вид гамильтониана при решении колебательно-вращательной задачи. В данном случае  $h_j$  в гамильтониане вида (1.37) может содержать еще и вращательные операторы. Генератор (1.38) операторного уравнения (1.29) является точным

<sup>1</sup>При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [54] Krasnoshchekov S. V., Chang X. Ladder operators for morse oscillator and a perturbed vibrational problem // International Reviews in Physical Chemistry. – 2019. – Vol. 38, № 1. – P. 63–113. [55] Chang X., Krasnoshchekov S. V., Pupyshev V. I., Millionshchikov D. V. Normal ordering of the su(1, 1) ladder operators for the quasi-number states of the morse oscillator // Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics. – 2020. – Vol. 384, № 19. – P. 126493–1–126493–8. [56] Chang X., Efremov I. M., Millionshchikov D. V., Krasnoshchekov S. V. Normal Ordering of the Angular Momentum Cylindrical Ladder Operators and their Products with Wigner D-functions // The Journal of Chemical Physics. – 2023. – Vol. 158. – P. 104802. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад Чан Сюаньхао в научных трудах составляет 70%.

решением, если в качестве нулевого выбирается приближение гармонического осциллятора, поскольку операторы угловых моментов всегда коммутируют с колебательными операторами, а также с гамильтонианом нулевого приближения. Как было обсуждено в разделе 1.1, данное обстоятельство соответствует схеме классификации порядка малости Борна-Оппенгеймера, что в свою очередь требует большего числа унитарных преобразований (1.18).

Однако для применения схемы Нильсона необходимо использовать в качестве нулевого приближение гармонического осциллятора и жесткого ротатора, что приводит к появлению дополнительного коммутатора при решении операторного уравнения (1.29):

$$\begin{aligned} H' &= H + i[S, H_0] \\ &= H + i[S, H_{20}] + i[S, H_{02}]. \end{aligned} \quad (1.40)$$

Отсутствие верхних и части нижних индексов выполнено для простоты изложения. Наличие второго коммутатора  $i[S, H_{02}]$  приводит к тому факту, что генератор вида (1.38) становится приближенным решением рассматриваемого уравнения. В таком случае, в первую очередь, требуется рассчитать коммутатор с вращательными операторами. В схеме контактных преобразований также существует общий случай, который требует расчёт коммутатора операторов, одновременно содержащих вращательную часть. В данном случае необходимо рассматривать коммутатор, разделяя его колебательную и вращательную части:

$$\begin{aligned} [S^{(V)} S^{(R)}, H^{(V)} H^{(R)}] &= S^{(V)} H^{(V)} S^{(R)} H^{(R)} - H^{(V)} S^{(V)} H^{(R)} S^{(R)} \\ &= [S^{(V)}, H^{(V)}] S^{(R)} H^{(R)} + [S^{(R)}, H^{(R)}] H^{(V)} S^{(V)}, \end{aligned} \quad (1.41)$$

где колебательную часть можно также рассчитать с помощью формулы (1.39). Однако расчёт вращательного коммутатора в общем случае остается нерешенной задачей.

Вращательные операторы (компоненты операторов углового момента (1.4) в МСК), рассмотренные в разделе 1.1, удовлетворяют известным коммутационным соотношениям  $SU(2)$ :

$$[J_\alpha, J_\beta] = -i \sum_{\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} J_\gamma. \quad (1.42)$$

Традиционный подход предполагает использование симметризованных вращательных операторов  $J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p$  (обладающих эрмитовостью и инвариантностью относительно операций симметрии точечной группы и инверсии по времени) в качестве базисов для представления угловой части гамильтониана. Аналогично (1.37), колебательно-вращательный гамильтониан (1.37) представляется в следующем виде:

$$H = \sum_j h_j \left( J_x^{p_j} J_y^{q_j} J_z^{r_j} + J_z^{r_j} J_y^{q_j} J_x^{p_j} \right) \left( \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{r_{jk}} a_k^{s_{jk}} + \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{s_{jk}} a_k^{r_{jk}} \right). \quad (1.43)$$

Соответственно, генератор  $S_n$  имеет подобную форму, аналогичную (1.38):

$$S_k = -i \sum_j h_j \left( \sum_{k=1}^M (r_{jk} - s_{jk}) \omega_k \right)^{-1} \times \left( J_x^{p_j} J_y^{q_j} J_z^{r_j} + J_z^{r_j} J_y^{q_j} J_x^{p_j} \right) \left( \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{r_{jk}} a_k^{s_{jk}} - \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{s_{jk}} a_k^{r_{jk}} \right). \quad (1.44)$$

Для вращательных операторов (компоненты операторов углового момента в МСК) имеет место следующее соотношение [28]:

$$\begin{aligned} i[H_{02}, J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p] &\approx 2p(B_z - B_y)(J_x^{p-1} J_y^{q+1} J_z^{r+1} + J_z^{r+1} J_y^{q+1} J_x^{p-1}) \\ &+ 2q(B_x - B_z)(J_x^{p+1} J_y^{q-1} J_z^{r+1} + J_z^{r+1} J_y^{q-1} J_x^{p+1}) \\ &+ 2r(B_y - B_x)(J_x^{p+1} J_y^{q+1} J_z^{r-1} + J_z^{r-1} J_y^{q+1} J_x^{p+1}). \end{aligned}$$

Данное уравнение позволяет приближенно рассчитать вращательные коммутаторы с жестким ротатором  $H_{02}$ . Однако, как упоминалось ранее, расчёт вращательных коммутаторов в общем случае всё еще является нерешенной проблемой. Недавно, Ватсон предложил расчёт вращательных коммутаторов с помощью классического коммутатора Пуассона [34; 35] в качестве приближения:

$$[A, B]_R = i\{A, B\}_R = -i \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial A}{\partial J_\alpha} \frac{\partial B}{\partial J_\beta} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} J_\gamma. \quad (1.45)$$

На практике можно представить операторы углового момента в следующем виде:

$$\begin{aligned} J_x &= \frac{1}{2}(J_+ + J_-), \\ J_y &= \frac{i}{2}(J_+ - J_-), \\ J_z &\equiv J_0, \end{aligned} \quad (1.46)$$

где  $J_+$ ,  $J_-$  – операторы «рождения и уничтожения» углового момента. Операторы  $J_z$ ,  $J_+$  и  $J_-$  действуют на вращательную функцию следующим образом:

$$\begin{aligned} J_z |J, k\rangle &= k |J, k\rangle, \\ J_\pm |J, k\rangle &= (J(J+1) - k(k \pm 1))^{1/2} |J, k \pm 1\rangle, \end{aligned} \quad (1.47)$$

и удовлетворяют следующим коммутационным соотношениям:

$$\begin{aligned} [J_z, J_+] &= +J_+, \\ [J_z, J_-] &= -J_-, \\ [J_+, J_-] &= 2J_z, \end{aligned} \quad (1.48)$$

Для решения проблемы, связанной с вычислением вращательных коммутаторов, предлагается следующее уравнение, полученное на основе метода математической индукции [58; 59]:

$$\begin{aligned} : J_z^a J_+^b J_-^c J_z^d J_+^e J_-^f : &= \sum_{k=0}^d \binom{d}{k} (c-b)^k \sum_{m=0}^e \binom{e}{m} \frac{c!}{(c-m)!} \sum_{l=0}^{m \leq e} s(m, l) \times \\ &\times \sum_{r=0}^l (-2)^r \binom{l}{r} (2b-c+e)^{l-r} J_z^{a+d-k+r} J_+^{b+e-m} J_-^{c-m+f}, \end{aligned} \quad (1.49)$$

где  $\binom{a}{b} = \frac{a!}{b!(a-b)!}$  – биномиальный коэффициент;  $s(m, l)$  – число Стирлинга первого рода. Данная формула позволяет провести алгебраический расчёт вращательного коммутатора в уравнении (1.41) (аналогично нормальному упорядочению колебательных операторов рождения и уничтожения (1.39)). В таком случае также предлагается нормально-упорядоченное представление гамильтониана, соответствующего формуле (1.49):

$$H = \sum_j h_j (J_z^{p_j} J_+^{q_j} J_-^{r_j}) \left( \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{r_{jk}} a_k^{s_{jk}} + \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{s_{jk}} a_k^{r_{jk}} \right). \quad (1.50)$$

и переопределим соответствующий генератор  $S_n$  в приведенном представлении по аналогии (1.38):

$$S_n = -i \sum_j h_j \left( \sum_{k=1}^M (r_{jk} - s_{jk}) \omega_k \right)^{-1} (J_z^{p_j} J_+^{q_j} J_-^{r_j}) \left( \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{r_{jk}} a_k^{s_{jk}} - \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{s_{jk}} a_k^{r_{jk}} \right), \quad (1.51)$$

где коэффициенты  $h_j$  являются в общем случае комплексными числами.

Таким образом, на основе формулы (1.49) предлагается нормально упорядоченное представление гамильтониана (1.50) и генератора преобразования  $S_n$  (1.51), а также простой вариант расчёта вращательных коммутаторов. Необходимо обратить внимание на упомянутый выше факт, что такой генератор  $S_n$  всё ещё является приближенным решением уравнения (1.29) (см. (1.40)).

Вспомним, что генератор унитарного преобразования  $S$ , построенный при решении чисто колебательной задачи (1.38), обрабатывает недиагональные члены гамильтониана (1.37) строго по свойству (1.32). Однако при реализации колебательно-вращательной задачи возникает дополнительный вращательный коммутатор  $i[S, H_{02}]$  в (1.40), что, в свою очередь, приводит к появлению других возможных недиагональных членов. Таким образом гамильтониан после преобразования в общем случае не будет диагональным.

Для выхода из данного обстоятельства необходимо вспомнить тот факт, что колебательная энергия в общем случае намного больше вращательной энергии на 1-2 порядка (если вращательное возбуждение относительно не высокое). Для детального анализа рассмотрим матричный элемент коммутатора  $[S, H_{20} + H_{02}]$  из уравнения (1.40), аналогично (1.30):

$$\langle \Psi_i^{(0)} | [S, H_{20} + H_{02}] | \Psi_j^{(0)} \rangle = ((E_v)_j - (E_v)_i) \langle \Psi_i^{(0)} | S | \Psi_j^{(0)} \rangle + ((E_r)_j - (E_r)_i) \langle \Psi_i^{(0)} | S | \Psi_j^{(0)} \rangle, \quad (1.52)$$

где  $(E_v)_i$  и  $(E_r)_i$  – колебательная и вращательная энергия  $i$ -го состояния соответственно.

Из сравнения значений колебательной и вращательной энергий следует, что второй член в формуле (1.52) меньше первого, откуда следует, что коммутатор  $[S, H_{02}]$  настолько мал по сравнению с колебательным коммутатором, что можно считать его в качестве возмущения (относительно  $[S, H_{20}]$ , а также относительно соответствующего члена гамильтониана, возникающего после преобразования). По этой причине можно принимать соответствующий коммутатор  $[S, H_{02}]$  в качестве члена гамильтониана следующего порядка малости. Можно показать, что в общем случае вращательные коммутаторы в (1.41) всегда на один порядок меньше относительно колебательного коммутатора [32].

Таким образом, следует изменить схему разложения контактных преобразований по порядку малости (1.24), (1.25) и (1.26). При  $n = 1$  имеют место



следующие формулы:

$$\begin{aligned}
H_0^{(1)} &= H_{20}, \\
H_1^{(1)} &= H_1 + i[S_1, H_{20}], \\
H_2^{(1)} &= H_2 + i[S_1, H_1] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_{20}]] + i[S_1, H_{02}], \\
H_3^{(1)} &= H_3 + i[S_1, H_2] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_1]] - \frac{i}{6}[S_1, [S_1, [S_1, H_{20}]]] \\
&\quad - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_{02}]], \\
H_4^{(1)} &= H_4 + i[S_1, H_3] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_2]] - \frac{i}{6}[S_1, [S_1, [S_1, H_1]]] \\
&\quad + \frac{1}{24}[S_1, [S_1, [S_1, [S_1, H_{20}]]]] - \frac{i}{6}[S_1, [S_1, [S_1, H_{02}]]], \tag{1.53}
\end{aligned}$$

при  $n = 2$ :

$$\begin{aligned}
H_0^{(2)} &= H_{20}, \\
H_1^{(2)} &= H_1^{(1)}, \\
H_2^{(2)} &= H_2^{(1)} + i[S_2, H_{20}], \\
H_3^{(2)} &= H_3^{(1)} + i[S_2, H_1^{(1)}] + i[S_2, H_{02}], \\
H_4^{(2)} &= H_4^{(1)} + i[S_2, H_2^{(1)}] - \frac{1}{2}[S_2, [S_2, H_{20}]]. \tag{1.54}
\end{aligned}$$

Несмотря на тот факт, что с возрастанием числа преобразований уменьшается число необходимых добавленных вращательных коммутаторов, оказывается, что соответствующие коммутаторы в первом и втором преобразованиях являются непренебрегаемыми вкладами для преобразований старших порядков.

Напомним, что применение контактных преобразований к оператору дипольного момента индуцирует эффективный оператор дипольного момента (1.28), разложение которого также реализуется по формуле Бейкера–Кэмпбелла–Хаусдорфа. Однако в данном случае особого внимания заслуживает расчёт возникающих коммутаторов.

Отметим, что оператор дипольного момента в ЛСК связан с МСК через направляющие косинусы  $\lambda_{Z,\alpha} \equiv \lambda_{Z,\alpha}(\psi, \theta, \chi)$  (1.14), определяемые через углы Эйлера  $\psi, \theta, \chi$ . В то же время соответствующей зависимостью обладают операторы углового момента молекул в МСК (1.4). По этой причине вращательные операторы молекул  $J_x, J_y, J_z$ , в общем случае, не коммутируют с направляющими косинусами, возникающими в операторе дипольного момента и его контактных преобразованиях (1.28).

Действительно, имеет место коммутационное соотношение:

$$[J_\alpha, \lambda_{f\beta}] = -i \sum_{\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \lambda_{f\gamma}, \quad (1.55)$$

откуда следует, что коммутатор между оператором углового момента и направляющим косинусом линейен относительно направляющего косинуса аналогично (1.42).

Аналогично (1.46) и (1.49) по методу математической индукции можно определить соотношение при переходе к «операторам рождения и уничтожения» направляющих косинусов. Соответствующая реализация возможна с помощью D-функций Вигнера  $D_{K,M}^J \equiv D_{K,M}^J(\psi, \theta, \chi)$  [60–62]:

$$\begin{cases} \lambda_{Zx} = \frac{1}{\sqrt{2}}(D_{0,1}^1 - D_{0,-1}^1), \\ \lambda_{Zy} = \frac{i}{\sqrt{2}}(D_{0,1}^1 + D_{0,-1}^1), \\ \lambda_{Zz} = D_{0,0}^1. \end{cases} \quad (1.56)$$

Представим также обратные преобразования:

$$\begin{cases} D_{0,1}^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\lambda_{Zx} - i\lambda_{Zy}) \\ D_{0,0}^1 = \lambda_{Zz} \\ D_{0,-1}^1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\lambda_{Zx} + i\lambda_{Zy}) \end{cases} \quad (1.57)$$

Отметим, что фазовый множитель D функции Вигнера  $D_{K,M}^J$  определен в соответствии с работой Едмондса (Edmonds [61]).

Подставляя формулы (1.49) и (1.56) в (1.55), можно получить следующие коммутационные соотношения:

$$\begin{aligned} [J_+, D_{0,1}^1] &= 0, & [J_+, D_{0,0}^1] &= -\sqrt{2} \cdot D_{0,1}^1, & [J_+, D_{0,-1}^1] &= -\sqrt{2} \cdot D_{0,0}^1 \\ [J_z, D_{0,1}^1] &= D_{0,1}^1, & [J_z, D_{0,0}^1] &= 0, & [J_z, D_{0,-1}^1] &= -D_{0,-1}^1 \\ [J_-, D_{0,1}^1] &= -\sqrt{2} \cdot D_{0,0}^1, & [J_-, D_{0,0}^1] &= -\sqrt{2} \cdot D_{0,-1}^1, & [J_-, D_{0,-1}^1] &= 0 \end{aligned} \quad (1.58)$$

Данные соотношения, с одной стороны, можно непосредственно проверить, используя координатное представление операторов угловых моментов (1.4) и функциональные виды частного случая D-функции Вигнера  $D_{0,1}^1$ ,  $D_{0,-1}^1$ ,  $D_{0,0}^1$ . С другой стороны отметим, что можно трактовать представленные D-функции

Вигнера в качестве неприводимых сферических тензорных операторов первого ранга  $T_q^{(k)}$ ,  $q = 1, k = \pm 1$ , что непосредственно соответствует определению Рака (Racah, [61]):

$$\begin{aligned} [J_+, T_q^{(k)}] &= e^{+i\delta} (q(q+1) - k(k+1))^{1/2} T_q^{(k+1)}, \\ [J_-, T_q^{(k)}] &= e^{-i\delta} (q(q+1) - k(k-1))^{1/2} T_q^{(k-1)}, \\ [J_z, T_q^{(k)}] &= k T_q^{(k)}, \end{aligned} \quad (1.59)$$

где  $\delta$  определяет относительные фазы, в нашем случае  $\delta = \pi, e^{\pm i\delta} = \mp 1$ .

Отметим, что в следствие (1.55) степень направляющих косинусов (и D-функции Вигнера) в операторе дипольного момента всегда будет 1. По этой причине достаточно рассматривать коммутаторы типа  $[J_m^a, D_{0,k}^1]$  ( $m, k = 0, \pm 1, a = 0, 1, 2, \dots$ ). Полученные соотношения представлены следующим образом [59]:

$$\begin{aligned} : J_z^a J_+^b J_-^c D_{0,-1}^1 : &= D_{0,-1}^1 (J_z - 1)^a J_+^b J_-^c \\ &- D_{0,0}^1 \sqrt{2} b J_z^a J_+^{b-1} J_-^c \\ &+ D_{0,1}^1 b(b-1) (J_z + 1)^a J_+^{b-2} J_-^c, \end{aligned} \quad (1.60)$$

$$\begin{aligned} : J_z^a J_+^b J_-^c D_{0,0}^1 : &= -D_{0,-1}^1 \sqrt{2} c (\hat{J}_z - 1)^a \hat{J}_+^b \hat{J}_-^{c-1} \\ &+ D_{0,0}^1 (J_z^a J_+^b J_-^c + 2bc J_z^a J_+^{b-1} J_-^{c-1}) \\ &- D_{0,1}^1 (J_z + 1)^a (\sqrt{2} b J_+^{b-1} J_-^c \\ &+ \sqrt{2} b(b-1) c J_+^{b-2} J_-^{c-1}), \end{aligned} \quad (1.61)$$

$$\begin{aligned} : J_z^a J_+^b J_-^c D_{0,1}^1 : &= D_{0,-1}^1 c(c-1) (J_z - 1)^a J_+^b J_-^{c-2} \\ &- D_{0,0}^1 (\sqrt{2} c J_z^a J_+^b J_-^{c-1} \\ &+ \sqrt{2} bc(c-1) J_z^a J_+^{b-1} J_-^{c-2}) \\ &+ D_{0,1}^1 (J_z + 1)^a (J_+^b J_-^c + 2bc J_+^{b-1} J_-^{c-1} \\ &+ b(b-1) c(c-1) J_+^{b-2} J_-^{c-2}), \end{aligned} \quad (1.62)$$

где  $a, b$  и  $c$  – натуральные числа.

Другим способом, можно переписать уравнения (1.60), (1.61) и (1.62) в более компактном виде:

$$J_z^a J_+^b J_-^c \cdot D_{0,\varepsilon=0,\pm 1}^1 = \sum_{\theta=-1}^1 (-\sqrt{2})^{\varepsilon+\theta} D_{0,\theta}^1 (J_z + \theta)^a \times \\ \times \sum_{k=-1}^{\min\{\varepsilon,\theta\}} 2^{-k} \binom{c}{\varepsilon-k} \binom{b}{\theta-k} J_+^{b-\theta+k} J_-^{c-\varepsilon+k}. \quad (1.63)$$

Таким образом, предлагается следующая нормально-упорядоченная форма оператора дипольного момента

$$M = \sum_j h_j (D_{0,1}^1)^{a_j} (D_{0,0}^1)^{b_j} (D_{0,-1}^1)^{c_j} (J_z^{p_j} J_+^{q_j} J_-^{r_j}) \left( \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{r_{jk}} a_k^{s_{jk}} + \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{s_{jk}} a_k^{r_{jk}} \right), \quad (1.64)$$

где сумма натуральных чисел  $a_j$ ,  $b_j$ ,  $c_j$  всегда равняется 1.

#### 1.2.4 Критерии колебательных резонансов в методе контактных преобразований

До сих пор мы рассматривали ситуацию, когда в исследуемой системе отсутствует резонансный эффект. В данном случае было предположено, что после обработки с помощью теории возмущений колебательно-вращательный гамильтониан сводится к диагональному виду и имеет хорошую сходимость к «точному» решению. Однако при изучении реальных систем резонансные эффекты широко распространены в молекулярной динамике и присутствуют практически во всех молекулах начиная с трехатомных [45]. Как было отмечено во введении, в экспериментальном спектре соответствующие резонансные эффекты приводят к перераспределению интенсивности между «ярким» и «темным» колебательными состояниями и отталкиванию соответствующих пиков. С точки зрения квантовой механики наличие резонансов означает сильное перемешивание волновых функций между соответствующими близкими по энергии состояниями

В рамках метода контактных преобразований и теории возмущений, резонансные взаимодействия обычно вызывают появление anomalously больших по

абсолютной величине ангармонических постоянных и приводят к затруднениям в обратной спектроскопической задаче при подгонке констант эффективного гамильтониана к наблюдаемым уровням энергии. Как видно из общего выражения для S-оператора (1.44) (или в нормально упорядоченной форме (1.51)), численный коэффициент исходного элементарного недиагонального оператора, входящего в состав гамильтониана, делится на линейную комбинацию гармонических частот, взятых с весами соответствующих операторов:

$$S_k = -i \sum_j h_j \left( \sum_{k=1}^M (r_{jk} - s_{jk}) \omega_k \right)^{-1} \\ \times \left( J_x^{p_j} J_y^{q_j} J_z^{r_j} + J_z^{p_j} J_y^{q_j} J_x^{r_j} \right) \left( \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{r_{jk}} a_k^{s_{jk}} - \prod_{k=1}^M (a_k^\dagger)^{s_{jk}} a_k^{r_{jk}} \right)$$

Аномально большое значение коэффициента  $h_j \left( \sum_k (r_{jk} - s_{jk}) \omega_k \right)^{-1}$  соответствует эффекту колебательного резонанса, возникающего в случаях, когда гармонические энергии двух состояний располагаются близко относительно друг друга, или когда коэффициент их взаимодействия  $h_j$  (например, коэффициент силового поля) принимает большое значение. В таком случае исходный оператор в гамильтониане нельзя считать малым, и теория возмущений расходится. Общий подход обработки резонансных эффектов состоит в отделении резонансных слагаемых из рядов теории возмущений и в последующей численной диагонализации с помощью вариационного принципа.

В ходе обработки резонансов, исходя из метода контактных преобразований (как было отмечено во введении, т.н. прямая стратегия), Краснощеков [45] отметил, что подходящий критерий для чисто колебательных резонансов является следующим:

$$\Xi \equiv h \left( \sum_{k=1}^M (r_k - s_k) \omega_k \right)^{-1} \approx 0.1. \quad (1.65)$$

Нижний индекс  $j$  для нумерации членов в гамильтониане опущены. Данный критерий подходит для колебательного резонанса, возникающего в любом порядке теории возмущений [45].

### 1.3 Эффективный гамильтониан и вращательная редукция Ватсона

Колебательно-вращательный гамильтониан, обработанный при помощи теории возмущений описанной в предыдущем параграфе, не единственно определяемый. Как было отмечено в работе Ватсона [28], можно привести дополнительное унитарное преобразование следующего вида:

$$H' = e^{-iS_{rot}} H e^{iS_{rot}} \quad (1.66)$$

где эрмитовый генератор преобразования

$$S_{rot} = \sum_{p,q,r} S_{pqr} (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^p J_y^q J_x^r)$$

содержит только вращательные операторы (т.е. имеет место вращательное унитарное преобразование) и произвольные вещественные параметры  $S_{pqr}$ . Разумеется, разные унитарно-эквивалентные гамильтонианы определены с точностью до вращательного унитарного преобразования (1.66) (см. [28]).

Однако, со стороны решения обратной задачи, в рамках которой подгоняются интерпретируемые спектроскопические переходы при помощи модельного гамильтониана, используемый гамильтониан должен быть инвариантен относительно предлагаемого вращательного унитарного преобразования, а также его параметризации [28; 49]. Также возникает вопрос об экспериментально определяемых спектроскопических параметрах, которые не должны обладать зависимостью от любого параметра в предлагаемом вращательном преобразовании. Такие определяемые параметры должны быть функциями от тех параметров, получаемых в результате обработки по теории возмущений.

Ватсон предложил вращательный гамильтониан следующего вида (т.н. А-редуцированный гамильтониан):

$$\begin{aligned} H^{A-red.} &= E^\nu + [A^\nu - \frac{1}{2}(B^\nu + C^\nu)]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^\nu + C^\nu)J^2 + \frac{1}{2}(B^\nu - C^\nu)J_{xy}^2 \\ &- \Delta_J J^4 - \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 - 2\delta_J J^2 J_{xy}^2 - \delta_K [J_z^2, J_{xy}^2]_+ \\ &+ H_J J^6 + H_{JK} J^4 J_z^2 + H_{KJ} J^2 J_z^4 + H_K J_z^6 \\ &+ [h_J J^4 + h_{JK} J^2 J_z^2 + h_K J_z^4, J_{xy}^2]_+ \\ &+ L_J J^8 + L_{JK} J^6 J_z^2 + L_{JK} J^4 J_z^4 + L_{KKJ} J^2 J_z^6 + L_K J_z^8 \\ &+ [l_J J^6 + l_{JK} J^4 J_z^2 + l_{KJ} J^2 J_z^4 + l_K J_z^6, J_{xy}^2]_+ + \dots, \end{aligned} \quad (1.67)$$

где  $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$ ;  $[A, B]_+ = AB + BA$  обозначает квантово-механический антикоммутиатор;  $E^\nu$  – колебательная энергия;  $A^\nu$ ,  $B^\nu$  и  $C^\nu$  – эффективные вращательные постоянные, связанные с колебательным состоянием  $\nu$ ;  $\Delta_K$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_J$  и остальные множители при операторах углового момента – параметры центробежного деформационного искажения различных порядков.

Отметим, что в отличие от гамильтониана описанного в виде (1.50) или (1.43), данный гамильтониан является усредненным над колебательным состоянием  $\nu$ . Таким образом, определен гамильтониан следующего вида

$$H = \sum_{p,q,r} h_{pqr} (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^p J_y^q J_x^r), \quad (1.68)$$

вид которого следует из (1.43) по уравнению (1.35). Аналогично, новые коэффициенты  $h_{pqr}$  следуют из  $h_j$  в (1.43).

Отметим, что сумма  $p + q + r$  в гамильтониане (1.68) всегда четная ввиду симметричного учета [28]. Для орторомбических молекул,  $p, q, r$  также четные, например, если  $p + q + r = 2$ , то коэффициенты  $h_{pqr}$  соответствуют вращательным постоянным  $B_\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ); если  $p + q + r = 4$ , то коэффициенты  $h_{pqr}$  соответствуют квартичным центробежным деформационным постоянным  $\tau_{\alpha\alpha\beta\beta}$ , предложенным Вильсона [48]. В случае равенство суммы  $p + q + r = 6$  коэффициенты  $h_{pqr}$  соответствуют секстичным центробежным деформационным постоянным  $\Phi_{\alpha\beta\gamma}$ .

На основе уравнения (1.68), Ватсон предложил следующую систему уравнений для определения редуцированных параметров квартичного центробежного деформационного искажения (в (1.67), см. [28]):

$$\begin{aligned} \Delta_J &= \frac{1}{2} (-\tau_{xxxx} - \tau_{yyyy}) \\ \Delta_{JK} &= \frac{1}{2} (3\tau_{xxxx} - 2\tau_{xxyy} - 2\tau_{xxzz} + 3\tau_{yyyy} - 2\tau_{zzyy}) \\ \Delta_K &= (-\tau_{xxxx} + \tau_{xxyy} + \tau_{xxzz} - \tau_{yyyy} + \tau_{zzyy} - \tau_{zzzz}) \\ \delta_J &= \frac{1}{4} (\tau_{yyyy} - \tau_{xxxx}) \\ \delta_K &= -\frac{1}{2(B_x - B_y)} (-B_x \tau_{xxxx} + B_x \tau_{xxyy} + B_y \tau_{xxyy} - 2B_z \tau_{xxyy} - B_y \tau_{xxzz} \\ &\quad - B_x \tau_{yyzz} + B_z \tau_{xxxx} + B_x \tau_{xxzz} - B_y \tau_{yyyy} + B_z \tau_{yyyy} + B_y \tau_{yyzz}), \end{aligned} \quad (1.69)$$

где  $B_x$ ,  $B_y$  и  $B_z$  соответствуют  $A^\nu$ ,  $B^\nu$  и  $C^\nu$  через молекулярные оси  $I(r)$ ,  $II(r)$  или  $III(r)$  представлений [32].

Вывод формул (1.69) представляет собой громоздкую задачу и не рассматривается в данном параграфе. Важно отметить, что Ватсон также получил аналитические формулы для определения секстичных [49] и октичных [35] центробежных постоянных, присутствующих в эффективном гамильтониане (1.67).

При работе с гамильтонианом, представленным при помощи нормально-упорядоченных вращательных операторов (1.50), возникает дополнительный вопрос о определении параметров  $h_{pqr}$ , имеющих место в выражении (1.68). В данном случае, в первую очередь, следует анализировать колебательно-усредненный вращательный гамильтониан, полученный из (1.50):

$$H = \sum_{p,q,r} C_{pqr} (J_z^p J_+^q J_-^r), \quad (1.70)$$

обладающий аналогичным смыслом, как и в выражении (1.68). В данном выражении коэффициенты  $C_{pqr}$  представляют собой в общем случае комплексные параметры. Соответственно, сумма  $p+q+r$  не является четным числом. Данный случай возникает в программной реализации с использованием предложенной формулы для нормального упорядочения вращательных операторов. Для получения параметров эффективного гамильтониана, представляемых в (1.67), требуется решить следующую дополнительную систему уравнения (для ортомбических молекул) для определения  $h_{pqr}$ :

$$\begin{aligned} C_{040} &= \frac{1}{16} \tau_{xxxx} - \frac{1}{8} \tau_{xxyy} + \frac{1}{16} \tau_{yyyy} \\ C_{400} &= \tau_{zzzz} \\ C_{022} &= \frac{3}{8} \tau_{xxxx} + \frac{1}{4} \tau_{xxyy} + \frac{3}{8} \tau_{yyyy} \\ C_{022} &= \frac{1}{4} \tau_{xxxx} - \frac{1}{4} \tau_{yyyy} \\ C_{220} &= \frac{1}{2} \tau_{xxzz} - \frac{1}{2} \tau_{yyzz} \\ C_{211} &= \tau_{xxzz} + \tau_{yyzz} \\ \\ C_{200} &= \frac{3}{4} \tau_{xxxx} - \frac{1}{2} \tau_{xxyy} + \frac{3}{4} \tau_{yyyy} + B_z \\ C_{020} &= \tau_{xxxx} + \tau_{xxzz} - \tau_{yyyy} - \tau_{yyzz} + \frac{B_x}{4} - \frac{B_y}{4} \\ C_{011} &= \frac{1}{2} \tau_{xxxx} + \tau_{xxyy} + \frac{1}{2} \tau_{yyyy} + \frac{B_x}{2} + \frac{B_y}{2}. \end{aligned} \quad (1.71)$$

Для секстичных и октичных членов также необходимо составлять соответствующие системы уравнений. Полученные уравнения имеют громоздкую форму



и не представлены в данной диссертации. Важно подчеркнуть, что систему уравнений для обратного определения параметров  $h_{pqr}$  любого порядка можно получить непосредственно с помощью метода неопределенных множителей, сравнивая выражения ((1.70) и (1.68)).

## 1.4 Результаты первой главы

В данной главе:

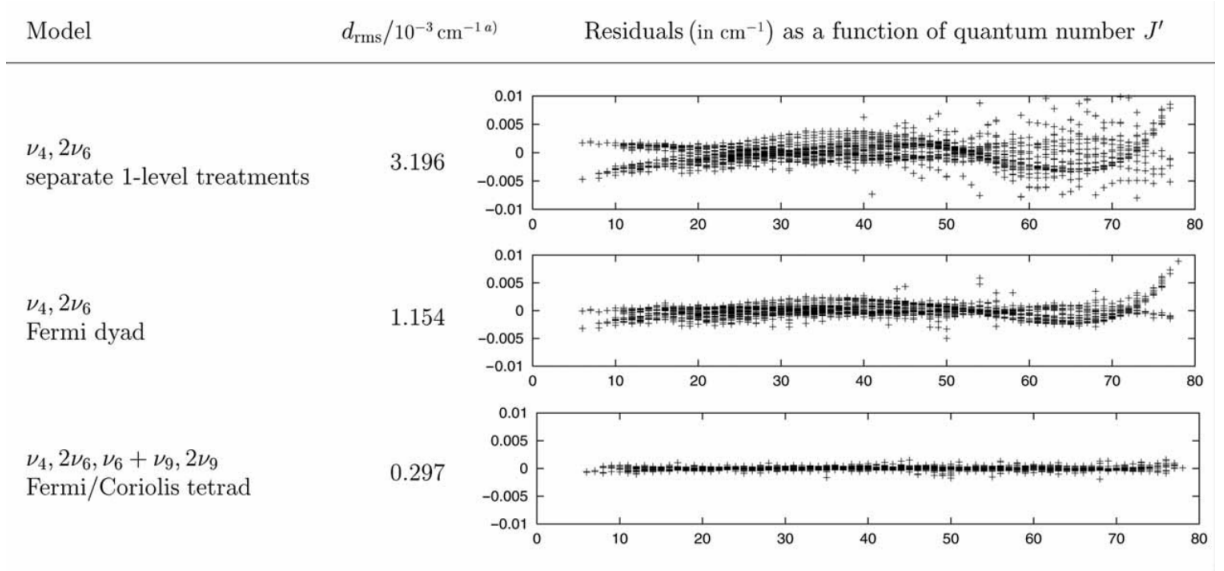
- предложен подробный обзор получения колебательно-вращательных энергетических уровней и волновых функций в рамках приближения Борна-Оппенгеймера с помощью метода контактных преобразований;
- рассмотрены разные схемы классификации порядка малости в рамках метода контактных преобразований и соответствующая проблема о выборе генераторов контактных преобразований;
- предложено нормальное упорядочение операторов углового момента и D-функций Вигнера для эффективного расчёта преобразований как гамильтониана, так и оператора дипольного момента;
- представлен общий принцип проведения вращательной редукции в нормально-упорядоченном представлении преобразованного гамильтониана.

## Глава 2. Теории ресуммирования колебательных состояний

### 2.1 Применение теории возмущений Релея-Шредингера (ТВРШ) в колебательной и колебательно-вращательной спектроскопии

В первой главе была рассмотрена основная схема метода контактных преобразований, которая позволяет воспроизвести не только экспериментально определяемые спектроскопические параметры, но и положения, а также интенсивности спектральных переходов при помощи преобразованных (эффективных) операторов Гамильтона и дипольного момента. Особое внимание следует обратить в случае присутствия резонансных эффектов, распространённых в реальных молекулярных системах. Их правильный учет непосредственно влияет на качество интерпретации экспериментального спектра.

На рисунке 2.1 представлен анализ из работы [63], в которой был интерпретирован ИК-спектр высокого разрешения молекулы Фреон-22 ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ , дифторхлорметан) в области  $750\text{--}850\text{ см}^{-1}$ . В этой области находятся фундаментальная и обертоновая полосы  $\nu_4$ ,  $2\nu_6$ , соответственно. Колебательные энергии двух состояний отличаются в относительно малой степени ( $\nu_4 - 812,93\text{ см}^{-1}$ ,  $2\nu_6 - 825,41\text{ см}^{-1}$ ), поэтому между ними присутствует сильный резонанс Ферми. Более того, указанные состояния ( $\nu_4$  и  $2\nu_6$ ) относительно близко расположены по отношению к двум «темным» состояниям,  $\nu_6 + \nu_9$  ( $778,61\text{ см}^{-1}$ ) и  $2\nu_9$  ( $732,41\text{ см}^{-1}$ ), которые из-за правил отбора не присутствуют в ИК-спектре. Можно предположить, что взаимодействие между  $\nu_6 + \nu_9$ ,  $2\nu_9$  и  $\nu_4$ ,  $2\nu_6$  осуществляется посредством резонанса Кориолиса. Из рис. 2.1 видно, что при подгонке интерпретированных 3874 переходов использование разных моделей, включающих возможные резонансные взаимодействия между состояниями  $\nu_4$ ,  $2\nu_6$ ,  $\nu_6 + \nu_9$  и  $2\nu_9$ , приводит к разным уровням точности воспроизведения энергетических уровней. Необходимо отметить, что при включении резонансов Кориолиса с темными состояниями  $\nu_6 + \nu_9$  и  $2\nu_9$  точность воспроизведения уровней по подгоночной модели выше на порядок, чем при исключении всех типов резонансов. Более того, высокая воспроизводимость энергетических уровней в данном случае сохраняется и для высоких значений квантового числа  $J$ .



<sup>a)</sup> investigated root mean square deviation  $d_{\text{rms}}$ , based on fit to the same data set for all models (3874 transition)

Рисунок 2.1 — Сравнение ошибок для разных моделей гамильтониана

Таким образом, правильный учет тонких резонансных эффектов играет ключевую роль при интерпретации экспериментального спектра. Однако проблема заключается в том, что как и экспериментальное определение, так и критерий резонансов носят полуэмпирический характер. Большое количество исследований описывает схемы для определения колебательных резонансов, например, по критерию, описанному в разделе 1.2.4, или по тесту Мартина [42]. В свою очередь, исследование критерия определения колебательно-вращательного резонанса Кориолиса представлено только лишь в работе Мартина [42].

Одно из возможных решений заключается в определении так называемого «полиадного квантового числа», позволяющего сгруппировать близко лежащие колебательные состояния по энергии и типам симметрии [64]. Полиадное квантовое число  $P$  представляет собой линейную комбинацию квантовых чисел  $\nu_k$  нормальных мод, умноженных на натуральные коэффициенты  $c_k$  [65–67]:

$$P = c_1\nu_1 + c_2\nu_2 + \dots + c_{3M-6}\nu_{3M-6} = \sum_{k=1}^{3M-6} c_k\nu_k. \quad (2.1)$$

Поскольку «полиадная» концепция используется при группировке близко лежащих колебательных состояний, которые возможно находятся в резонансе, то разумеется, что близко расположенные по энергии состояния должны иметь одинаковое полиадное квантовое число, что является основным его определением.

Следует отметить, что гармонические энергии молекулы определяются следующим образом:

$$E^{(0)}(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{3M-6}) = \sum_{k=1}^{3M-6} \omega_k \nu_k. \quad (2.2)$$

Разумеется, что можно использовать векторное представление  $\bar{\nu} \equiv (\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{3M-6})$  для обозначения колебательных состояний. Если два колебательных состояния находятся в резонансе, то их гармонические энергии относительно схожи в такой степени, что имеется следующее соотношение:

$$\Delta E = E^{(0)}(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{3M-6}) - E^{(0)}(\nu'_1, \nu'_2, \dots, \nu'_{3M-6}) = \sum_{k=1}^{3M-6} \omega_k (\nu_k - \nu'_k) \approx 0. \quad (2.3)$$

Отсюда можно определить так называемый резонансный вектор  $\bar{R} = \bar{\nu} - \bar{\nu}'$ , который является «необходимым» условием для определения существования колебательного резонанса.

Следует напомнить, что два близко лежащих колебательных состояния  $\bar{\nu}$ ,  $\bar{\nu}'$  должны иметь одинаковое полиадное квантовое число  $P$ :

$$P = \bar{c} \cdot \bar{\nu} = \bar{c} \cdot \bar{\nu}', \quad (2.4)$$

где  $\bar{c} \equiv (c_1, c_2, \dots, c_{3M-6})$  является векторным представлением полиады. Отсюда следует, что  $\bar{c} \cdot (\bar{\nu} - \bar{\nu}') = 0$ . Разумеется, если два состояния находятся в резонансе, то «полиадный» вектор  $\bar{c}$  параллелен «частотному» вектору  $\bar{\omega}$  и в то же время ортогонален резонансному вектору  $\bar{R}$ . Необходимо отметить, что понятие полиадного вектора носит «приближенный» характер и является идеализированным в связи с определением колебательных резонансов в молекулярной системе. Количество полиадных векторов определяется максимальным набором линейно независимых резонансных векторов.

Келльман продемонстрировал следующие утверждения [65]:

- количество полиадных векторов не превышает количество колебательных степеней свободы  $3M - 6$ ;
- Каждый полиадный вектор соответствует «приближенным» интегралам движения;
- $(3M - 6)$ -мерное векторное пространство колебательных состояний  $\bar{\nu}$  разделены на два ортогональных подпространства: резонансных и полиадных векторов.

Также было предложено, что при одинаковом полиадном квантовом числе колебательные состояния, имеющие различные типы симметрии, взаимодействуют посредством резонанса Кориолиса [64].

Метод полиадных векторов был успешно применен в ряде систем, содержащих от трех ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т.д.) до шести ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) атомов. Для применения данного подхода необходимо точно определить, по крайней мере, все возможные колебательные резонансы в исследуемой молекулярной системе. Необходимо упомянуть, что при увеличении разрешения экспериментального спектра или расширении спектрального диапазона до высоковозбужденной области имеет возможность наличие дополнительного «межполиадного» резонанса, нарушающего ортогональность полиадных векторов [64]. Такие резонансы были обнаружены как в высоковозбужденных спектрах воды [68], диоксида углерода и их изотопологов [69–71], так и в спектре молекулы ацетилен [72].

На основании вышеизложенного, существует необходимость исследовать высокочувствительный и по возможности априорный критерий для определения колебательных резонансов и, следовательно, для определения полиадного квантового числа молекул. В данной главе рассматриваются теория возмущений Релея-Шредингера и её ресуммирование, предоставляющие точную информацию о наличии колебательных резонансов, а также обсуждаются основные концепции для анализа сходимости/расходимости рядов теории возмущений и техника суммирования в случае их расходимости.

## 2.2 Теоретическая основа ТВРШ

Метод Релея-Шредингера является простейшим вариантом теории возмущений для решения стационарного уравнения Шредингера [73]. Использование данного метода позволяет оценить колебательную энергию соответствующего вклада гамильтониана Ватсона.

Несмотря на тот факт, что данный метод редко используется на практике, оказывается, с его помощью можно исследовать априорный критерий наличия колебательных резонансов [74–76]. В этом разделе рассматриваются общая схема теории возмущений Релея-Шредингера (ТВРШ) в произвольном порядке, её удобство и ограничение, а также соответствующее обобщение при наличии

вырождения, что в данном случае предоставляет возможность исследовать ряды ТВРШ.

### 2.2.1 ТВРШ в невырожденном случае

Рассмотрим уравнение Шредингера следующего вида:

$$(H_0 + \lambda V)\Psi_n = E_n \Psi_n \quad (2.5)$$

где  $H_0$  – нулевое приближение и  $V$  – член возмущения. Математическая основа ТВРШ предполагает существование следующих разложений по формальному параметру возмущения  $\lambda$ :

$$\begin{aligned} E_n &= \sum_{i=0} \lambda^i E_n^{(i)}, \\ \Psi_n &= \sum_{i=0} \lambda^i \Psi_n^{(i)}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

которые обеспечиваются в большинстве физических случаев теоремой Реллиха (Rellich theorem) [77]. Подставляя уравнение (2.6) в (2.5) и классифицируя их по порядку  $\lambda$ , можно непосредственно получить следующее уравнение для определения поправки  $E_n^{(i)}$  и  $\Psi_n^{(i)}$  в каждом порядке:

$$H_0 \Psi_n^{(i)} + V \Psi_n^{(i-1)} - \sum_{j=0}^i E_n^{(j)} \Psi_n^{(i-j)} = 0. \quad (2.7)$$

Полученное уравнение легко решить, если провести разложение  $i$ -ой поправки волновой функции  $\Psi_n^{(i)}$  с помощью базисных функций нулевого порядка  $\Psi_m^{(0)}$ :

$$\Psi_n^{(i)} = \sum_m C_{m,n}^{(i)} \Psi_m^{(0)}, \quad (2.8)$$

$$C_{m,n}^{(i)} = \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(i)} \rangle. \quad (2.9)$$

Поправки к энергетическому уровню и волновой функции  $i$ -го порядка можно получить через следующие рекуррентные формулы:

$$E_n^{(i)} = \sum_m \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_m^{(0)} \rangle C_{m,n}^{(i-1)},$$

$$C_{m,n}^{(i)} = \left[ \sum_{j=1}^{i-1} E_n^{(j)} C_{m,n}^{(i-j)} - \sum_l \langle \Psi_m^{(0)} | V | \Psi_l^{(0)} \rangle C_{l,n}^{(i-1)} \right] \times (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^{-1}. \quad (2.10)$$

Отметим, что из условия промежуточной нормировки следует уравнение:

$$C_{n,n}^{(i)} = \delta_{i,0} \quad (2.11)$$

Удобство ТВРШ, во-первых, заключается в её легко-реализуемости и универсальности. Данный метод является основой колебательной теории возмущений второго порядка (VPT2) [8; 9], а также четвертого порядка (VPT4) [36]. Несмотря на бесконечные суммирования по всему Гильбертову пространству, выбирая гармонические осцилляторы в качестве нулевого приближения и, соответственно, используя разложение потенциальной функции в виде ряда Тэйлора, можно получить замкнутое выражение для коэффициентов Данхэмского разложения при помощи правила отбора колебательных операторов  $q_i, p_i$ .

Во-вторых, данный подход также можно использовать в описании колебательно-вращательной энергии, используя схему классификации порядка малости Борна-Оппенгеймера. Однако особое внимание надо обратить на разработку операторов угловых моментов, которые в общем случае не коммутируют друг с другом. Следовательно, после расчёта ряда ТВРШ будет получен не численный ряд, а ряд, состоящий из вращательных операторов. Как было упомянуто в главе 1.2.2, такой вариант колебательно-вращательной теории возмущений является прототипом метода контактного преобразования в проекционном формализме [55; 56].

Однако недостаток метода ТВРШ заключается в его расходимости при наличии резонансов. При использовании ТВРШ по формуле (2.10) было предположено, что ряд быстро сходится к точному решению, если коэффициенты поправки волновой функции  $C_{m,n}^{(i)}$  достаточно малы. Как видно из (2.10), коэффициенты  $C_{m,n}^{(i)}$  зависят от разности энергии нулевого порядка и, следовательно, имеют возможность стать большим в случае резонанса. В данном случае нельзя считать коэффициенты  $C_{m,n}^{(i)}$  малыми и, следовательно, сумма ряда плохо сходится или расходится от точного значения энергии. Также отметим, что ТВРШ не работает в случае присутствия вырождения. Если вырожденные нормальные моды присутствуют в молекуле, то необходимо модифицировать данный метод, что будет рассматриваться в следующем подпараграфе.

Еще раз следует напомнить, что, несмотря на перечисленные особенности, рекуррентные формулы (2.10) предоставляют возможность рассчитывать поправку ТВ до произвольного порядка. Данный факт является необходимым и предварительным этапом для их ресуммирования [46]. Метод колебательно-го ресуммирования позволяет правильно суммировать расходящиеся ряды и представляет собой новый способ интерпретации резонансов с точки зрения математического анализа [74–76]. Данный метод будет подробно обсужден в разделе 2.3.

### 2.2.2 ТВРШ в вырожденном случае

*Результаты, описанные в данном разделе, сформулированы в работе [75]*

2

Особое затруднение при реализации ТВРШ возникают при наличии вырождения в нулевом приближении, что приводит к занулению знаменателя в (2.10). Соответствующее объяснение заключается в том, что в вырожденном Гильбертовом пространстве любая линейная комбинация волновых функций является собственной для гамильтониана нулевого приближения, что наблюдается при исследовании линейных молекул, молекул типа симметричного и сферического волчка, которые содержат вырожденные нормальные колебательные моды, обладающие одинаковыми частотами колебаний, и что приводит к вырождению состояний гармонического гамильтониана. В случае наличия двумерного вырождения нормальных мод для линейной молекулы и молекулы типа симметричного волчка ввиду двумерного неприводимого представления соответствующей симметрии точечной группы молекул, в нулевом приближении гамильтониана возникают двумерные изотропные гармонические осцилляторы,

<sup>2</sup>При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [73] Chang X., Dobrolyubov E. O., Krasnoshchekov S. V. Vibrational resonance analysis of linear molecules using resummation of divergent rayleigh–schrodinger perturbation theory series // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2023. – Vol. 288. – P. 122071. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 75%.



имеющие кратность вырождения  $N + 1$ , где  $N$  – главное квантовое число. Аналогичным образом в молекуле сферического волчка существуют трехмерные изотропные гармонические осцилляторы. Такие вырождения существуют в нулевом приближении и расщепляются, если в гамильтониане учитывается возмущение системы, что понижает симметрию гамильтониана. В колебательной задаче ангармоническое силовое поле играет такую роль. Для линейной молекулы вырождение расщепляется посредством так называемого колебательного  $l$ -удвоения [78]. В то же время для молекулы сферического волчка имеет место тетраэдрическое расщепление. Таким образом, необходимо разработать теорию возмущений Релея-Шредингера в случае вырождения

Описание теории возмущений Релея-Шредингера в случае вырождения можно найти в учебных материалах по квантовой механике [73]. Соответствующее применение связано с эффектом Штарка при расщеплении электронных термом атомов во внешнем электрическом поле. Однако в литературе теория возмущений Релея-Шредингера в случае вырождения рассматривается как правило только в первом приближении. При исследовании расходимости рядов ТВРШ, что является рассматриваемой задачей настоящей работы, необходимо разработать рекуррентную формулу для расчёта рядов до произвольного порядка.

Как было отмечено, в вырожденном Гильбертовом пространстве имеется определенная свобода в выборе базисных функций нулевого порядка. Решение ТВРШ первого порядка заключается в диагонализации матрицы возмущений в вырожденном подпространстве для обеспечения правильной ориентации волновой функции нулевого порядка. При рассмотрении поправок более высокого порядка возникает дополнительное затруднение из-за возможного расщепления состояний при использовании разложения возмущенной части гамильтониана (в нашем случае, разложение потенциальной функции). Тогда, возможно, необходима корректировка ориентации волновых функций нулевого порядка на каждом соответствующем порядке [27]. Подробное обсуждение данного вопроса и его решение в произвольном порядке было предложено Хиршфельдером (Hirschfelder) и его соавторами на основе ТВРШ [79] и Ловдином (Löwdin) при помощи метода разделения [80] в 1960-х годах.

Однако на наш взгляд имеется возможность получить ряды теории возмущений, используя более упрощенную рекурсивную формулу, чем приведенная в работе [79; 80]. Следует напомнить, что для линейной молекулы кратность вы-

рождения колебательных состояний может быть заранее разрешена при помощи условия Сэйвица и неприводимых представлений симметрии молекул (для молекулы типа симметричного и сферического волчка можно по неприводимому представлению). В качестве известного примера для линейных молекул и молекул типа симметричного волчка, содержащих две или более вырожденные колебательные моды, применение второго порядка теории возмущений к кубическому силовому полю и первого порядка ТВ к квартичному приводит к Данхэмовскому разложению, имеющему двукратное вырождение по знаку квантовых чисел  $l$  [78; 81]. Такие вырожденные состояния далее расщепляются с помощью колебательного эффекта  $l$ -удвоения на основе части кубического и квартичного силовых полей [82]. В результате обработки вырождение состояний, удовлетворяющих условию Сэйвица  $\pi_z = 0$  (следует из (1.8)), расщепляется максимально во втором порядке теории возмущений.

Далее необходимо сформулировать нашу модификацию ТВРШ произвольного порядка в случае вырождения. Все возмущения, в том числе кубическое и квартичное силовые поля, рассматриваются как единое возмущение  $V$  в (2.5). Все вырождения предполагаются снятыми при разработке теории возмущений первого порядка. Мы используем  $\Psi_{n,\alpha}^{(0)}$  и  $E_{n,\alpha}^{(0)}$  для обозначения волновой функции и энергии нулевого порядка, где  $\alpha = 1, \dots, g$  — индекс в вырожденном подпространстве. Уравнение первого порядка из (2.7) переформулируется в следующем виде:

$$(H_0 - E_{n,\alpha}^{(0)})\Psi_{n,\alpha}^{(1)} + V\Psi_{n,\alpha}^{(0)} = E_{n,\alpha}^{(1)}\Psi_{n,\alpha}^{(0)}. \quad (2.12)$$

Стоит обратить внимание, что первый член (2.12) исчезает ввиду ортогональности при интегрировании с бра  $\langle \Psi_{n,\beta}^{(0)} |$  функцией левой части уравнения. В результате получим следующую формулу:

$$\langle \Psi_{n,\beta}^{(0)} | V | \Psi_{n,\alpha}^{(0)} \rangle = E_{n,\alpha}^{(1)} \delta_{\alpha,\beta}. \quad (2.13)$$

Данное уравнение подразумевает, что правильный выбор (ориентация) функции нулевого порядка приводит к диагонализации матрицы возмущения в вырожденном подпространстве. Если функцию нулевого порядка разложить по базису, определяемому гамильтонианом нулевого приближения, то можно получить известные секулярные уравнения для первой поправки энергии.

Далее мы используем  $\psi_{n,\alpha}^{(0)}$  для обозначения базисных функций, определяемых гамильтонианом нулевого порядка. После решения секулярных уравнений

будут определяться коэффициенты линейной комбинации базисных функций (нулевого порядка) следующим образом:

$$\Psi_{n,\alpha}^{(0)} = \sum_{\beta=1}^g C_{n,\beta,\alpha}^{(0)} \psi_{n,\beta}^{(0)}. \quad (2.14)$$

Поправки более высокого порядка можно получить, используя (2.7) и (2.14). Рекурсивные формулы для каждого порядка энергий и разложений волновых функций имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} E_{n,\alpha}^{(i)} &= \langle \Psi_{n,\alpha}^{(0)} | V | \Psi_{n,\alpha}^{(i-1)} \rangle - \sum_{k=1}^{i-1} E_{n,\alpha}^{(k)} \langle \Psi_{n,\alpha}^{(0)} | \Psi_{n,\alpha}^{(i-k)} \rangle \\ &= \sum_{m \neq n, \beta} \langle \Psi_{n,\alpha}^{(0)} | V | \Psi_{m,\beta}^{(0)} \rangle C_{m,n,\beta,\alpha}^{(i-1)} - \sum_{k=2}^{i-1} \sum_{\beta} E_{n,\alpha}^{(k)} \overline{C_{n,\beta,\alpha}^{(0)}} C_{n,n,\beta,\alpha}^{(i-k)} \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} C_{m,n,\beta,\alpha}^{(i)} &= (E_{m,\beta}^{(0)} - E_{n,\alpha}^{(0)})^{-1} \\ &\times \left[ \sum_{j=1}^{i-1} E_{n,\alpha}^{(j)} C_{m,n,\beta,\alpha}^{(i-j)} - \sum_{l \neq n, \gamma} \langle \Psi_{m,\beta}^{(0)} | V | \Psi_{l,\gamma}^{(0)} \rangle C_{l,n,\gamma,\alpha}^{(i-1)} \right] \end{aligned} \quad (2.16)$$

где  $C_{m,n,\beta,\alpha}^{(i)} = \langle \Psi_{m,\beta}^{(0)} | \Psi_{n,\alpha}^{(i)} \rangle$ . Черта сверху обозначает комплексно-сопряженное значение коэффициента. Функция  $\Psi_{n,\alpha}^{(0)}$ , где  $n$  нумерует вырожденное подпространство, должна быть заменена при помощи (2.14). Особое внимание следует обратить на поправку волновых функций внутри вырожденного подпространства, где  $C_{n,n,\beta,\alpha}^{(i)}$  определяется следующим образом:

$$C_{n,n,\beta,\alpha}^{(i)} = \langle \psi_{n,\beta}^{(0)} | \Psi_{n,\alpha}^{(i)} \rangle, \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (2.17)$$

Отметим, что  $C_{n,n,\beta,\alpha}^{(0)} \equiv C_{n,\beta,\alpha}^{(0)}$ .

В отличие от условия промежуточной нормировки в невырожденном случае, данные коэффициенты должны быть определены путем решения следующих уравнений, полученных из (2.7):

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma} \overline{C_{n,\beta,\gamma}^{(0)}} C_{n,n,\gamma,\alpha}^{(i-1)} &= (E_{n,\alpha}^{(1)} - E_{n,\beta}^{(1)})^{-1} \\ &\times \left[ \sum_{m \neq n, \gamma, \delta} \overline{C_{n,\beta,\gamma}^{(0)}} C_{m,n,\delta,\alpha}^{(i-1)} \langle \psi_{n,\gamma}^{(0)} | V | \Psi_{m,\delta}^{(0)} \rangle \right. \\ &\left. - \sum_{k=2}^{i-1} E_{n,\alpha}^{(k)} \sum_{\gamma} \overline{C_{n,\beta,\gamma}^{(0)}} C_{n,n,\gamma,\alpha}^{(i-k)} \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

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

Следует отметить, что поправка  $(i - 1)$ -го порядка внутри вырожденного подпространства должна быть получена перед вычислением поправки  $i$ -го порядка вне подпространства. При  $i = 1$  правая часть уравнения обращается в нуль из-за ортогональности собственных векторов. Система данных уравнений иногда плохо обусловлена из-за расходимости рядов ТВРШ, и поэтому в программном коде, написанном на языке Фортрана или Си необходимо применить алгоритм сингулярного разложения (Singular Value Decomposition, SVD) для её решения.

Аналогичная реализация ТВРШ в вырожденном случае рассмотрена в работе [77], где было использовано условие промежуточной нормировки и были пропущены вклады внутри вырожденного подпространства (2.18). Для тестирования полученная формула (2.15), (2.16) и (2.18) в данной диссертации была проверена на примере двумерного изотропного гармонического осциллятора с простым возмущением. Такая модель имеет аналитическое решение, с одной стороны, позволяющее получить соответствующее разложение в качестве точного ряда исследуемого состояния. С другой стороны, можно получить ряд ТВРШ того же состояния с помощью вышеизложенных формул и созданной компьютерной программы. Полученные результаты находятся в согласии между собой. Наш опыт показывает, что ряд возмущений, полученный без учета (2.18) (как было предложено в [77]) сохраняет справедливость только для 2-кратно вырожденных состояний.

### 2.3 Основные понятия, связанные с расходимостью рядов ТВРШ

*Результаты, описанные в данном разделе, представлены в работах [74]<sup>3</sup>*

Сходимость или расходимость степенного ряд (в настоящей работе – ряд теории возмущений, получаемый из раздела 2.2) объясняется с помощью комплексного анализа и положение сингулярности его исходной функции на комплексной плоскости. Как было отмечено в параграфе 2.2, гамильтониан уравнения Шредингера рассматривается в виде суммы нулевого приближения и возмущения, умноженного на формальный параметр возмущения  $\lambda$  для дальнейшего удобства. Тогда решение (т.е. энергия и волновая функция) в общем случае является функцией от параметра  $\lambda$  и, следовательно, разлагается в виде рядов (см. формулу (2.6)). Поскольку параметр  $\lambda$  формальный, то физическому решению соответствует точка  $\lambda = 1$ .

Из теории комплексного анализа хорошо известно, что вещественная функция имеет продолжение на комплексной плоскости (т.н. аналитическое продолжение). Соответственно сингулярная точка, находящаяся на комплексной плоскости, ограничивает радиус сходимости степенного ряда исходной функции. Поэтому если  $\lambda$  трактуется как комплексный параметр, то как собственная энергия, так и ряд ТВРШ будут являться комплекснозначными. Если собственное значение имеет сингулярность внутри единичной окружности на комплексной плоскости, то его степенной ряд имеет радиус сходимости меньше одного, и, следовательно, сумма ряда расходится от точной в точке  $\lambda = 1$ .

В данном параграфе рассматриваются тип сингулярности в задаче на собственные значения и поведение рядов ТВРШ в зависимости от характера сингулярности (т.н. теорема Каца и теорема Дарбу [83]). На основе пред-

---

<sup>3</sup>При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [72] Chang X., Dobrolyubov E. O., Krasnoshchekov S. V. Fundamental studies of vibrational resonance phenomena by multivalued resummation of divergent Rayleigh-Schrödinger perturbation theory series: deciphering polyad structures of three H<sub>2</sub><sup>16</sup>O isotopologues // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – Vol. 24, № 11. – P. 6655–6675. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 60%.

ложенных понятий к обсуждению предлагается техника, применяемая для суммирования расходящихся рядов ГВРШ (т.н. метод ресуммирования).

### 2.3.1 Модельное решение двухуровневой системы

Рассмотрим задачу на собственные значения матрицы  $2 \times 2$ :

$$(H_0 + \lambda H_1)v = \left[ \begin{pmatrix} a_0 & 0 \\ 0 & b_0 \end{pmatrix} + \lambda \begin{pmatrix} a_1 & c \\ c & b_1 \end{pmatrix} \right] v = Ev, \quad (2.19)$$

где  $v$  – двумерный вектор столбец.  $a_0, b_0$  – энергии нулевого приближения  $H_0$ ; предполагается, что  $a_0 < b_0$ ;  $c, a_1$  и  $b_1$  – вещественные параметры. Собственные значения следуют из корня уравнения характеристического полинома:

$$(a_0 + \lambda a_1 - E)(b_0 + \lambda b_1 - E) - \lambda^2 c^2 = 0. \quad (2.20)$$

Решение данного уравнения представлено в следующем виде:

$$E_{\pm}(\lambda) = \frac{1}{2} \left( a + b \pm \sqrt{(a - b)^2 + 4c^2 \lambda^2} \right), \quad (2.21)$$

$$v_{\pm}(\lambda) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2c\lambda}(b - a \mp \sqrt{(a - b)^2 + 4c^2 \lambda^2}) \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (2.22)$$

где  $a = a_0 + \lambda a_1$ ,  $b = b_0 + \lambda b_1$ . Отметим, что собственные значения и векторы содержат дискриминант квадратного уравнения  $(a - b)^2 + 4c^2 \lambda^2$ , который легко преобразуется в следующий вид:

$$\sqrt{(a - b)^2 + 4c^2 \lambda^2} = \sqrt{\left( (a_1 - b_1)^2 + 4c^2 \right) |\lambda_1|^2 \sqrt{(1 - \lambda/\lambda_1)(1 - \lambda/\lambda_1^*)}}, \quad (2.23)$$

где

$$\lambda_1 = \frac{b_0 - a_0}{a_1 - b_1 + 2ci} = \frac{(b_0 - a_0)}{(a_1 - b_1)^2 + 4c^2} (a_1 - b_1 - 2ci), \quad (2.24)$$

является корнем дискриминанта. Модуль корня обозначается  $|\lambda_1|$ . Когда  $\lambda = \lambda_1$ , получим два одинаковых собственных значения. Разумеется, что ввиду эрмитовости гамильтониана  $\lambda_1$  только находится на комплексной плоскости.

Выражение  $\sqrt{(1 - \lambda/\lambda_1)}$  можно разложить в виде ряда по формуле:

$$(1 + x)^{1/2} = \sum_n \binom{1/2}{n} x^n, \quad (2.25)$$

который сходится при  $|x| < 1$ .

Отметим, во-первых, что дискриминант (2.23) контролирует разложения собственных значений и векторов (2.21). Если модуль  $|\lambda_1| < 1$ , то их разложения по (2.25) расходятся. Исходя из комплексного анализа известно, что радиус сходимости формулы (2.25) контролирует точка ветвления второго порядка  $x = -1$ , что в данном случае соответствует паре сопряженных точек ветвления второго порядка  $\lambda_1, \lambda_1^*$ , где два собственных значения принимают одинаковое комплексное значение.

Во-вторых, из формулы (2.24) следует, что если  $a_1 > b_1$ , то две точки ветвления находятся на правой половине комплексной плоскости. При  $a_1 = b_1$  точки находятся вдоль мнимой оси и  $c$  обуславливает мнимую часть точки. Нужно отметить: чем больше параметры  $c$  и  $a_1 - b_1$  и в то же время чем меньше разница между нулевыми уровнями  $a_0$  и  $b_0$ , тем ближе точки ветвления к началу системы координат и, следовательно, тем меньше радиус сходимости. Точки ветвления находятся в начале координаты или вдоль вещественной оси только для  $b_0 = a_0$  или  $c = 0$ . Данные тривиальные случаи соответствуют вырождению нулевого состояния или отсутствию взаимодействия и не рассматриваются в нашей задаче.

В самом деле, удобно ввести полярную систему координат для  $\lambda_1$ :

$$\begin{aligned} |\lambda_1| &= \frac{(b_0 - a_0)^2}{(a_1 - b_1)^2 + 4c^2}, \\ \theta &= \text{Arg}(\lambda_1). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Выражение (2.23) можно переписать через полярную систему координат и разложить в виде ряда:

$$\sqrt{(1 - \lambda/\lambda_1)(1 - \lambda/\lambda_1^*)} = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \lambda^k |\lambda_1|^{-k} \sum_{n=0}^k \binom{1/2}{k-n} \binom{1/2}{n} \text{Cos}[(2n - k)\theta], \quad (2.27)$$

где биномальный коэффициент:

$$\binom{1/2}{k} = \binom{2k}{k} \frac{(-1)^{k+1}}{2^{2k}(2k-1)} \quad (2.28)$$

содержит  $(-1)^k$ , который также влияет на знак в выражение (2.27).

Следует отметить, что коэффициент разложения геометрически увеличивается с  $|\lambda|^k$ , в то же время функция косинуса контролирует периодичность

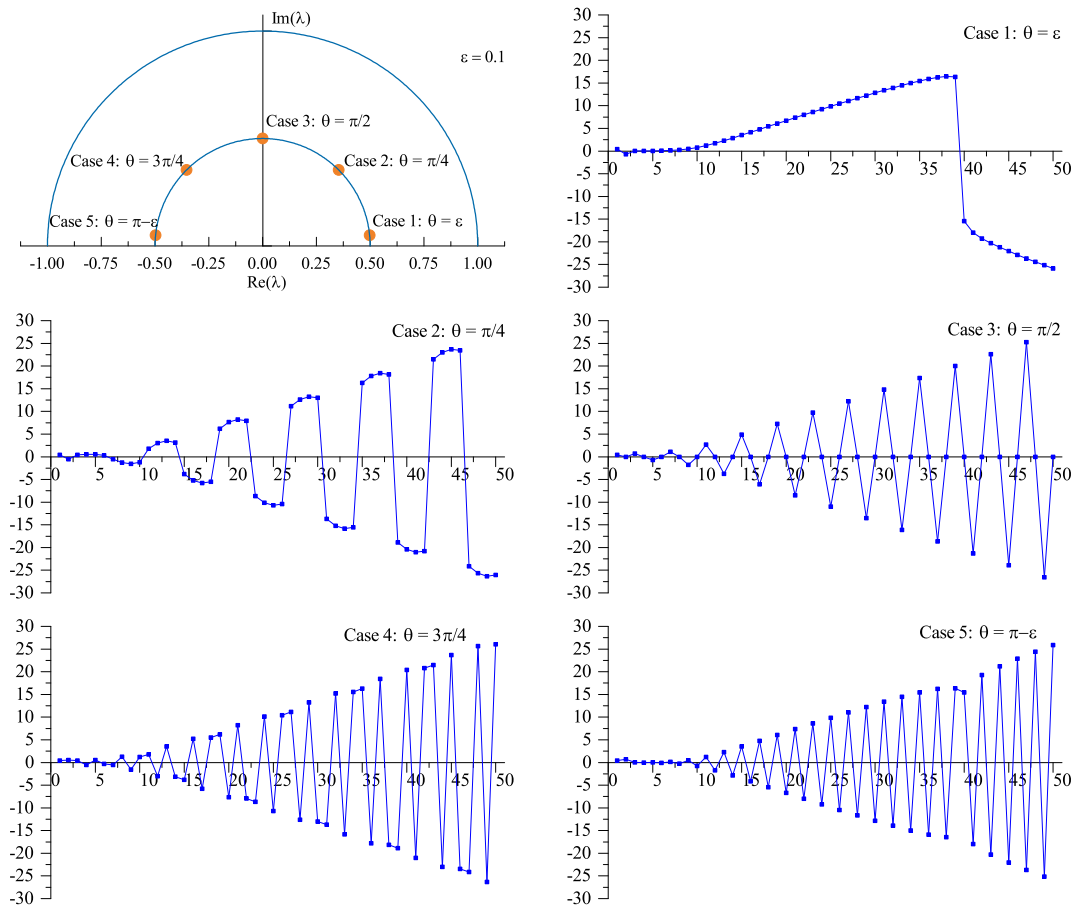


Рисунок 2.2 — Различные типы расходящихся рядов для двумерной модели. Абсцисса – порядок разложения, ординат –  $\text{sign}(P_n) \cdot \log(|P_n| + 1)$ , где  $P_n$  – коэффициент разложения корня дискриминанта (2.27).

коэффициентов в разложении (2.27). Если  $\lambda_1$  находится бесконечно близко к положительной вещественной оси, то коэффициенты разложения – знак-постоянные; если  $\lambda_1$  находится бесконечно близко к отрицательной оси, то коэффициенты разложения – знакпеременные. А если  $\theta = \pi/2$ , коэффициенты ряда только имеют четный степень. В логарифмической шкале абсолютное значение коэффициентов разложения линейно меняется с возрастанием порядка. Также отметим, что в двухуровневой системе собственные значения и векторы (2.21) отличаются знаком, откуда следует, что коэффициенты их разложения также отличаются знаком. Масштабированные коэффициенты разложения до 50-го порядка для пяти выбранных значений  $\theta = \varepsilon, \pi/4, \pi/2, 3\pi/4, \pi - \varepsilon$  ( $\varepsilon = 0,1$ ) представлены на рисунке 2.2.



### 2.3.2 Теорема Каца и теорема Дарбу

В общем случае можно трактовать два собственных решения, соединенные корнями дискриминанта на комплексной плоскости, как ветви многозначной функции, а корень общего дискриминанта – как точку ветвления второго порядка, вокруг чего можно переходить из одной ветви к другой. В зависимости от положения сингулярности разложение дискриминанта показывает различные поведения расходимости. Такими выводами можно не только ограничиваться в рамках двумерной задачи. Во многомерной задаче основной тип сингулярности определяется теоремой Каца. Соответствующее поведение ряда собственного значения, получаемого с помощью теории возмущений [73], контролируется теоремой Дарбу.

**Теорема Каца :** Рассмотрим задачу на собственные значения эрмитовой матрицы  $n \times n$ :

$$H(\lambda)v = Ev$$

где матричные элементы  $H$  – голономные функции от  $\lambda$ . Предположим, что при действительном значении  $\lambda$  собственные значения разные. Пусть  $E_0(\lambda), E_1(\lambda), E_2(\lambda), \dots, E_n(\lambda)$  – собственные значения заданной симметрии (например, с одинаковыми квантовыми числами углового момента) в порядке возрастания их значения. Тогда для каждой пары  $E_j(\lambda), E_k(\lambda)$  существует комплексно-сопряженная пара точек ветвления  $\lambda_{jk}, \lambda_{jk}^*$  с ненулевыми мнимыми частями, которые соединяют функции  $E_j(\lambda)$  и  $E_k(\lambda)$ . В окрестности  $\lambda_{jk}$  функции имеют следующий вид [84]:

$$E_{jk} = \pm \gamma_{jk} \sqrt{\lambda - \lambda_{jk}}, \quad (2.29)$$

где  $E_{jk} = E_j(\lambda_{jk}) = E_k(\lambda_{jk})$ . Более того, имеет место выражение:

$$\gamma_{jk} = 2 \left( \frac{\partial p}{\partial \lambda} / \frac{d^2 p}{dE^2} \right) \Big|_{\lambda=\lambda_{jk}, E=E_{jk}}, \quad (2.30)$$

где  $p(E(\lambda))$  - характеристический полином.

Таким образом, для каждой ветви  $E_j(\lambda)$  имеется  $n$  комплексно-сопряженных точек ветвления второго порядка. Если часть из них находится внутри единичной окружности, то они приводят к расходимости ряда возмущений соответствующего собственного значения  $E_j(\lambda)$ .

Теорема Дарбу [85] утверждает, что поведение асимптотического ряда (в нашем случае, ряд ТВРШ) определяется структурой сингулярности, ближайшей к началу системы координат (т.н. доминантная сингулярность).

**Теорема Дарбу :** Если функция  $f(\lambda)$  имеет алгебраическую сингулярность в точке  $\lambda_j$ , то в окрестности  $\lambda_j$  функция ведет себя согласно функциональной форме:

$$f(\lambda) \sim (1 - \lambda/\lambda_j)^\alpha F(\lambda) + G(\lambda), \quad (2.31)$$

где  $F(\lambda)$  и  $G(\lambda)$  являются функциями, не имеющими сингулярность при  $\lambda \leq \lambda_j$ ;  $\alpha$  определяется типом сингулярной точки  $\lambda_j$ , для точки ветвления второго порядка  $\alpha = 1/2$ . Символ  $\sim$  означает, что левая часть уравнения асимптотически равна степенному ряду в пределе  $\lambda \rightarrow 0$ . Другими словами, коэффициенты разложения функции  $f(\lambda)$  сходятся к коэффициентам разложения  $(1 - \lambda/\lambda_j)^\alpha$  в высоком порядке.

Авторы работы [85] адаптировали вышеописанные две теоремы. Таким образом, функция  $f_j(\lambda)$ , имеющая сопряженные сингулярные точки ветвления  $\lambda_j, \lambda_j^*$ , асимптотически определяется следующим выражением:

$$f_j(\lambda) \sim \frac{1}{2} |F(\lambda_j)| \sum_{k=0}^{\infty} \binom{1/2}{k} (-1)^k \lambda^k |\lambda_j|^{-k} \cos(\Omega - k\theta), \quad (2.32)$$

где

$$\lambda_j = |\lambda_j| e^{i\theta}, \quad F(\lambda_j) = |F(\lambda_j)| e^{i\Omega}, \quad (2.33)$$

являются координатами сингулярности и функции  $F(z)$  в полярной системе координат. Можно отметить, что данная формула имеет подобный вид как (2.27). Отсюда также можно сделать подобные выводы, полученные в двухмерной модели, в том числе о знак-переменных и знак-постоянных коэффициентах.

Если одновременно несколько сингулярных точек влияет на разложение, то можно симулировать такой ряд с помощью формулы:

$$\Phi(\lambda) = \sum_j f_j(\lambda). \quad (2.34)$$

### 2.3.3 Колебательный метод ресуммирования с помощью алгебраических аппроксимантов Паде-Эрмита

В разделе 2.3.2 была проанализирована основная причина, приводящая к расходимости степенного ряда (что соответствует в нашем случае ряду ТВРШ). Отметим, что степенной ряд расходится ввиду того факта, что аналитическое продолжение исходной функции содержит сингулярность на комплексной плоскости, которая ограничивает радиус сходимости ряда Тэйлора. Разумеется, что степенной ряд Тэйлора не описывает существующую сингулярность на комплексной плоскости. Однако, если известно причина расходимости, то можно предложить решение данной проблемы.

На практике используется дополнительная алгебраическая процедура для получения сходящейся суммы расходящегося ряда. Данный метод называется пересуммированием или ресуммированием расходящегося ряда. Довольно известным примером является квартичный ангармонический осциллятор, который имеет аналог в квантовой теории поля (т.н.  $\psi^4$  теории). Его решение имеет сингулярность типа Бендера-Ву (Bender, Wu) и, следовательно, имеет нулевой радиус расходимости [86]. Соответственно, суммирование расходящихся рядов ТВРШ было проведено при помощи так называемого аппроксиманта Паде или ресуммирования Бореля [87; 88], что позволяет получить правильную сумму собственной энергии на основе полученного ряда ТВРШ. В работах [84; 85] обсуждается применимость алгебраических аппроксимантов для ресуммирования рядов электронной теории возмущений Меллера-Плессета. Помимо обработки энергетических рядов ресуммирование может быть использовано для анализа поправок к ангармоническим волновым функциям [89]. В колебательной теории Фрид и Эзра (Fried, Ezra [90]) предложили метод реконструкции для обработки квазивырожденных уровней.

Наибольший интерес для нас представляют работы, в которых ресуммирование расходящихся рядов ТВРШ применяется для исследования задачи об ангармонических колебаниях малоатомных молекул. Среди них можно отметить серию публикаций группы Быкова по поиску резонансных взаимодействий в трёхатомных молекулах с симметрией  $C_{2v}$  и  $C_s$  [91–93] и три работы по формальдегиду [46; 94; 95]. С помощью ресуммирования рядов ТВРШ авторам удалось с высокой точностью воспроизвести вариационные энергии VCI

колебательных состояний и определить многие из ранее экспериментально обнаруженных резонансов.

Метод ресуммирования, использованный в работах Быкова, основывается на обобщенном аппроксиманте Паде-Эрмита [46]. В наиболее общем виде аппроксиманты Паде-Эрмита определяют следующим образом [96]

- (i) Пусть функция  $f(z)$  является аналитической в некоторой окрестности точки, в которой известно её разложение в степенной ряд.
- (ii) Пусть  $g_0, g_1, \dots, g_n$  являются функциями, причём  $\forall i \in 0, \dots, n$   $g_i(f(z))$  аналитичны в окрестности точки их разложения в степенной ряд.
- (iii) Пусть  $A_0, A_1, \dots, A_n \in \mathbb{Z}^+ \cup \{-1\}$  и  $N = \sum_{i=0}^n A_i$ .
- (iv) Пусть  $a_0(z), a_1(z), \dots, a_n(z)$  являются полиномами со степенями  $\deg(a_i(z)) \leq A_i \quad \forall i \in \{0, \dots, n\}$ , причём:

$$\sum_{i=0}^n a_i(z)g_i(f(z)) = O(z^{N+n}) \quad (2.35)$$

Определённые таким образом полиномы  $a_i(z)$  называют формой Паде-Эрмита  $(A_n, A_{n-1}, \dots, A_0)$  системы  $g_i(f(z))$ .

$$\sum_{i=0}^n a_i(z)g_i(y(z)) = 0 \quad (2.36)$$

Аппроксимантом Паде-Эрмита функции  $f(z)$  называют множество решений (2.36), полученное относительно  $y(z)$ . Разновидность аппроксимантов Паде-Эрмита обсуждается в работах [97; 98]. В рамках данной работы представляют интерес алгебраические аппроксиманты, которые могут быть определены, если в (2.36) положить  $g_i(f(z)) = f(z)^i$ , где  $f(z)$  является аппроксимируемой функцией. На практике вместо функции  $f(z)$  используется его степенной ряд, полученный из рекуррентных формул ТВРШ.

В зависимости от строения сингулярной структуры алгебраические аппроксиманты можно выделить в три основные группы:

- 1 Аппроксиманты Тейлора, или ряды Тейлора ( $n = 1, A_1 = 0$ )
- 2 Аппроксиманты Паде ( $n = 1$ )
- 3 Квадратичные, кубические, квартичные и др. аппроксиманты (соотв.  $n = 2, 3, 4, \dots$ )

Отсюда можно видеть, что ряд Тейлора являются одним из вариантов аппроксиманта, однако, он является аналитической функцией и не имеют особых точек.

Аппроксимант Паде представляет собой частное двух полиномов заданных порядков ( $m \geq 0, n \geq 1$ ):

$$P^{[m,n]}(z) = \frac{a_0 + a_1z + a_2z^2 + \dots + a_mz^m}{1 + b_1z + b_2z^2 + \dots + b_nz^n} = P(z)/Q(z). \quad (2.37)$$

Из выражения (2.37) видно, что аппроксимант Паде имеет  $n$  полюсов, соответствующих решениям уравнения  $1 + b_1z + b_2z^2 + \dots + b_nz^n = 0$ . Для построения аппроксиманта Паде необходимо  $m + n + 1$  коэффициентов ряда Тейлора имитируемой функции, поскольку коэффициент при нулевой степени полинома  $Q(z)$  приравнивается к некоторому числу, как правило к единице.

Квадратичный аппроксимант Паде-Эрмита может быть представлен в виде решения квадратного уравнения относительно  $f(z)$ :

$$f(z) = P^{[n,m,k]} = \frac{-Q(z) \pm \sqrt{Q^2(z) - 4R(z)P(z)}}{2R(z)}. \quad (2.38)$$

В выражении (2.38)  $R(z)$ ,  $Q(z)$  и  $P(z)$  являются полиномами со степенями, соответственно,  $n$ ,  $m$  и  $k$ . Важно отметить, что в квадратичном аппроксиманте имеется  $n$  полюсов, которые следуют из корней знаменателя, а также  $\max(2m, n + k)$  точек ветвления, соответствующих корням квадратного дискриминанта  $Q^2(z) - 4R(z)P(z) = 0$ . Это означает, что при помощи квадратичного аппроксиманта можно имитировать функции с сингулярной структурой, а именно, с точками ветвления второго порядка.

Аналогичным образом, кубические и квартичные аппроксиманты также могут быть определены через выражение типа (2.38), как решения уравнений третьей и четвертой степеней. Полученное аналитическое решение имеет громоздкий вид и не представлено в данной работе. Действительно, можно дать более обобщенное определение для аппроксимантов произвольного порядка. Для их определения необходимо решить уравнение следующего вида:

$$P(z) + Q(z)f(z) + R(z)f^2(z) + \dots + S(z)f^n(z) = 0. \quad (2.39)$$

Фундаментальным свойством аппроксимантов второй и более высоких степеней является их многозначность, поскольку уравнение (2.39) для определения аппроксиманта Паде-Эрмита имеет несколько решений. Значения коэффициентов полиномов  $P(z)$ ,  $Q(z)$ ,  $R(z), \dots, S(z)$  в выражении (2.39) должны быть определены при помощи численного решения данного уравнения методом

неопределенных множителей. После этого может быть решена прикладная задача о значениях аппроксимируемой функции при единичном значении параметра  $z$ , выполняющем роль параметра возмущения  $\lambda$  в нашей задаче.

Важной информацией являются координаты точек ветвления исследуемой функции. Очевидно, что точкам ветвления отвечают корни дискриминантов уравнений (2.39). В отличие от задачи поиска аналитического вида корней алгебраического уравнения, которая разрешима для уравнений не выше четвёртой степени, дискриминант полиномиального уравнения  $n$ -ой степени будет полиномом со степенью  $2(n - 1)$ . Это означает, что для практических приложений многозначных алгебраических аппроксимантов необходимы процедуры поиска корней полиномов произвольных степеней с учётом наличия комплексных решений. Данная проблема относится к численному анализу и достаточно хорошо разработана. Наконец, следует добавить, что помимо точек ветвления в сингулярную структуру многозначных аппроксимантов входят полюсы, однако такие точки менее важны для анализа физического смысла решений задачи.

## 2.4 Результаты второй главы

В данной главе:

- рассмотрены метод теории возмущений Релея-Шредингера и его перспектива в теории полиады колебательно-вращательной спектроскопии;
- разработан метод теории возмущений Релея-Шредингера в вырожденном случае;
- проиллюстрирована причина расходимости рядов ТВРШ ввиду наличия колебательного резонанса с помощью двумерной системы;
- рассмотрены теорема Каца, теорема Дарбу и основное определение аппроксиманта Паде-Эрмита.

### Глава 3. Расчёт колебательно-вращательной теории возмущений: на примере молекулы диоксида серы

Результаты были опубликованы в тезисе доклада *Результаты, описанные в данной главе, представлены в тезисе доклада [99]*.

Диоксид серы ( $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ) представляет собой относительно малую тяжелую молекулу, в связи с чем теория возмущений, примененная для данной молекулы, хорошо сходится. Более того, колебательно-вращательные резонансы данной молекулы не сильные, поэтому она является подходящим выбором для тестового расчета в рамках построенных нами теории и программы.

#### 3.1 Метод расчетов, выбор *ab initio* силового поля и оператор дипольного момента

Силовые постоянные, геометрия, гармонические частоты  $\omega_k$ , а также вращательные постоянные  $B_\alpha$  были получены из квантовохимического расчёта на уровне теории MP2/aug-cc-pVQZ с применением аналитических вторых производных электронной энергии. Для расчёта был использован программный пакет Гауссиан09 (Gaussian09, [100]). Далее расчеты квартичных/секстичных силовых полей были проведены 9-точечным методом конечных разностей в программе ANCO [45; 101–105], в которую была добавлена функция для моделирования колебательно-вращательных спектров на основе формализма, описанного в главе 1. Аналогичным образом, было выполнено разложение функции дипольного момента до 3-го порядка.

### 3.1.1 Эффективный гамильтониан и колебательно-вращательные состояния

Для обработки гамильтониана Ватсона было использовано 2, 4 и 6 контактных преобразований, обозначенных как CVPT2, CVPT4 и CVPT6 соответственно. Согласно работе [106] для изолированного состояния  $\nu_2$ , а также для резонирующих состояний  $\nu_1$ ,  $2\nu_2$  и  $\nu_3$  была построена блочно-диагональная матрица. Диагонализация эффективного гамильтониана дает спектр собственных энергий и собственные функции колебательно-вращательных состояний. Отнесение взаимодействующих колебательных состояний выполняется на основе метода, предложенного Кваном (Kwan, [107]), основная идея которого заключается в рассмотрении суммы квадратов коэффициентов разложения по базису гармонических функций. Хорошо известно, что вращательная волновая функция имеет определенную симметрию (т.н., симметрия Ванга [32; 108]). Отнесение квантовых чисел вращательных состояний над колебательным необходимо подтверждаться через симметрию Ванга и их корреляцию с четностью квантовых чисел  $K_a$ ,  $K_c$ . Для сравнения вращательных констант высокого порядка (в том числе основного, трех фундаментальных, а также  $2\nu_2$  состояний) с экспериментально определяемыми значениями, мы используем  $A$ -редуцированный гамильтониан и  $I(r)$  представление. При генерации колебательно-вращательных энергий и переходов  $II(r)$  представление выбирается встроенным алгоритмом программы ANCO. Также важно отметить, что в текущей реализации теории возмущений (метода контактных преобразований) не учитывается симметрия исследуемой молекулы, все необходимые вклады для получения преобразованного гамильтониана в определенном порядке теории возмущений были учтены.

### 3.1.2 Эффективный дипольный момент и интенсивность ИК переходов

Интенсивности колебательно-колебательных переходов рассчитываются по формуле (1.11) (см. также работу [109]). Важно отметить, что вместо



расчёта матричного элемента  $\mu_Z$  мы вычисляем унитарно эквивалентный матричный элемент эффективного оператора дипольного момента. Мы используем два унитарных оператора для преобразования оператора дипольного момента. Критерий для очень слабых интенсивностей составляет  $10^{-3}$  км/моль (приблизительно  $0,166 \cdot 10^{-25}$  см/молекула). Для молекулы диоксида серы (т.е. материнская молекула  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ) переходы из основного колебательного состояния запрещены для нечетных  $K_a + K_c$  из-за статистики ядерных спинов [110]. Интенсивность каждого перехода рассчитывается при комнатной температуре  $T = 296\text{K}$  и, соответственно, статистическая сумма  $Q(T) = 6339,1$  взята из базы данных HITRAN [5]. Колебательно-вращательные переходы трех фундаментальных полос генерируются при помощи энергетических уровней, полученных методом CVPT2 и CVPT4 соответственно, с максимальными квантовыми числами  $J_{max} = 60$ ,  $K_{a,max} = 25$  из основного состояния. На следующем шаге два набора рассчитанных списков линий (лайн-листов) сравниваются с соответствующими переходами с одинаковыми квантовыми числами из базы данных HITRAN [5].

### 3.2 Сравнение расчётных спектроскопических параметров с экспериментальными значениями

Как было упомянуто в параграфе 3.1, мы рассчитали A-редуцированные центробежные деформационные постоянные, усредненные над колебательными уровнями, и сравнили их с экспериментально определенными значениями, взятыми из работы [106; 110–112], а также с теоретическими значениями, рассчитанными ранее с использованием различных программ и силовых полей.

**Основное колебательное состояние.** В таблице 1 представлены расчетные редуцированные квартичные, секстичные и октичные центробежные деформационные постоянные, полученные в рамках CVPT2, CVPT4 и CVPT6, соответственно. Отметим, что включение части или всех вращательных коммутаторов (см. обсуждение в первой главе) приводит к разным результатам на уровне CVPT4. Как было сделано в классической работе Алиева и Ватсона [31], вращательный коммутатор  $[S_1, H_{02}]$ , возникающий в первом контактном преобразовании, трактуется как возмущение второго порядка малости. Следо-

вательно, от него следуют два трехкратных коммутатора с  $H_{02}$  и двукратный коммутатор, ассоциированный с  $S_2$  в преобразованном гамильтониане четвертого порядка малости. При этом необходимо обратить внимание на тот факт, что все вторичные коммутаторы рассматривались как чисто колебательные (см. главу 1). По нашему опыту игнорирование исходного члена  $[S_1, H_{02}]$ , возникающего в первом контактном преобразовании, приводит к некорректной оценке одного из секстичных параметров  $\Phi_{abc}$  (из-за неполного учета Кориолисова вклада, см. формулу (7) в [31]) и, следовательно, к недооценке значения параметра  $h_K$ . Мы обозначаем данный случай (т.е. игнорирование вращательных коммутаторов) как CVPT4(V). В то же время при вычислении всех вращательных коммутаторов в контактном преобразовании мы получили другой, но лучший результат, обозначенный как CVPT4(R). Также важно отметить, что согласно работе Ватсона [35] на CVPT6 уровне все вращательные коммутаторы должны быть включены для получения удовлетворительных значений октичных параметров. Данный случай обозначен как CVPT6(R).

С другой стороны, три набора параметров, полученных в результате работ Вудса (Woods, [113]) и Мартина (Martin, [114]), а также рассчитанных при помощи программного пакета Gaussian09 [100], были представлены в таблице 1. Вудс построил поверхность потенциальной энергии на уровне CCSD(T)/cc-pVQZ и рассчитал спектроскопические параметры по теории возмущений второго порядка [113]. Мартин рассчитал не только параметры в приближении второго порядка малости, но и секстичные центробежные постоянные (т.е. результат 4-го порядка теории возмущений, см. [31]) на основе программы SPECTRO [33] и потенциальной функции, построенной на более точном уровне расчёта [114]. Позже были доступны аналитические вторые производные на MP2 уровне теории и последующий подход VPT2 в пакете программы Гауссиан09 [8; 100]. Поэтому мы также провели расчет VPT2, используя метод MP2/aug-cc-pVQZ с тем же самым квартичным силовым полем. Более того, Ватсон рассчитал октичные центробежные постоянные, используя силовое поле Мартина [35] (см. Таблицу 1). Необходимо отметить, что все вращательные постоянные высокого порядка (от квартичных) были вычислены ранее только в равновесной геометрии с использованием одних и тех же аналитических формул (т.е. формул VPT2 и секстических постоянных [8; 31]).

Из таблицы 1 видно, что почти все наши параметры в результате вычисления на CVPT2 уровне совпадают с результатом полученным в про-

грамме Гауссиан09. Небольшое различие для  $\delta_K$  обусловлено использованной для редукции формулой: вместо равновесных вращательных постоянных  $B_\alpha^e$  использовались колебательно-усредненные  $B_\alpha^v$  постоянные [8]. Далее, наши секстичные параметры на CVPT4(V) уровне согласуются с результатами из работы Мартина и с расчётом в программном пакете. Включение всех вращательных коммутаторов CVPT4(R) приводит к изменению знака параметра  $h_{JK}$  и небольшим вкладам во все остальные параметры. Наконец, наши октичные параметры в высокой степени совпадают с расчётом Ватсона. Такой результат непосредственно подтверждает правильность нашей программной реализации контактных преобразований.

На следующем шаге мы сравнили наш расчет с экспериментальными значениями. С 90-х годов был проведен повторный анализ инфракрасных и микроволновых спектров диоксида серы высокого разрешения Фло и Лафферти ( $\nu_2, \nu_1, 2\nu_2, \nu_3$ ) (Flaud и Lafferty, [111]), Мюллером и Брюнкенем (основное состояние и  $\nu_2$ ) (Muller, [110]) и Улениковым [106; 112]. Включение членов более высокого порядка в модельный гамильтониан и большего количества переходов с высокими значениями  $K_a$  в процедуру подгонки приводит к более точному воспроизведению параметров, которые представлены в таблице 1.

Сравнение трёх наборов экспериментальных и вычисленных значений показывает, что наш расчет методами CVPT4(V) и CVPT4(R) дает более точные  $\Delta_K$  и  $\delta_K$  соответственно, благодаря учету вкладов от колебательного усреднения основного состояния (т.е. учет вкладов от  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}^i$ , аналогичных  $\alpha_\gamma^i$ ). Наши значения для квартичных центробежных постоянных также сходятся к экспериментальным на уровне CVPT6(R) и дают относительную среднюю ошибку (RME) 1,12% по сравнению с результатом Уленикова (в то же время для VPT2 в программе Гауссиан RME составил 4,61%). Несмотря на то, что CVPT4(R) дает иное значение  $h_{JK}$  с отрицательным знаком, секстичные постоянные, полученные на уровне CVPT6(R), сходятся к результату Уленикова и дают RME 4,46% (в то же время при исключении  $H_{JK}$  и  $h_{JK}$  RME составил 8,14% для VPT2 в программе Гауссиан). Наконец без учета  $L_{JK}$  и  $l_{JK}$  наши октичные параметры дают RME 16,71%. Важно отметить, что для расчета октичных параметров в равновесной геометрии требуется лишь квартичное силовое поле. Расчет на уровне CVPT8 будет выполнен для их уточнения с учетом колебательного усреднения с помощью более высококачественного секстичного силового поля.

**Возбужденные колебательные состояния.** Полная реализация метода контактных преобразований позволяет рассчитать не только вращательные постоянные основного колебательного состояния, но и колебательно-возбужденных. В частности уровень расчёта CVPT4 дает колебательную поправку к квартичным центробежным постоянным. В то же время на уровне CVPT6 возникает дополнительная поправка к квантичным центробежным постоянным, а также колебательная поправка к секстичным постоянным. Итоговые значения можно использовать в качестве начального приближения для интерпретации низколежащих колебательных полос. Мы сравнили A-редуцированные вращательные постоянные, вычисленные на уровне CVPT6(R), с постоянными, полученными в группе Уленикова, для состояний  $\nu_2$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  и  $2\nu_2$ , соответственно. Результаты сравнения представлены в Таблице 2.

Несмотря на тот факт, что точность расчёта колебательных энергий ограничена уровнем электронной теории, теория возмущений 6-го порядка дает почти одинаковые относительные погрешности для исследуемых колебательных состояний (т.е. 3,75% для  $\nu_2$ , 4,15% для  $\nu_1$ , 3,53 % для  $\nu_3$ , 3,75% для  $2\nu_2$ ). Относительная средняя ошибка для вращательных постоянных  $B_\alpha$  принимает значение от 2,81% до 2,85%, в то же время для квартичных центробежных постоянных – от 1,14% до 1,36%. Эти значения хорошо сходятся к экспериментальным и их RME находятся на том же самом уровне, что для основного колебательного состояния. Однако для секстичных параметров RME увеличивается (с 3,98% для  $2\nu_2$  до 9,93% для  $\nu_1$ ) из-за менее точной оценки параметров  $H_{JK}$  и  $h_{JK}$ . Ситуация ухудшается для октичных постоянных, оцениваемых только в равновесной геометрии. Необходимо отметить, что оценка для состояния  $2\nu_2$ , связанного с очень слабой полосой в оптическом спектре, дает удовлетворительное приближение до секстических постоянных. Данная полоса не наблюдается в обычных лабораторных условиях. Начальные значения ее вращательных постоянных анализировались по горячей полосе  $2\nu_2 - \nu_2$  [111] или оценивались по  $\nu_2$  [106]. Первый анализ данной полосы был впервые выполнен Улениковым [106], в рамках которого были интерпретированы более 600 колебательно-вращательных переходов.

В конце этого раздела мы хотели, во-первых, отметить замечание Швенке и Хуанга (Schwenke, Huang, [115]) о достоверности подгоночных вращательных параметров высокого порядка диоксида серы. Как было упомянуто в их работе, «ученые иногда утверждают, что не существует «точных» вращательных

констант высокого порядка в эффективном гамильтониане. Исходя из нашего опыта это утверждение не на 100% справедливо для всех констант высокого порядка». По их мнению большинство подогнанных вращательных постоянных «систематичные, надежные и, вероятно, предсказуемые из одного изотополога к другому». Вычисление на уровне VPT2 и VPT4 (что можно видеть из таблицы 1), не позволяет сделать утверждение о их достоверности (например секстичные постоянные  $H_{JK}$  и  $h_{JK}$  имеют неправильный знак). Однако, наш расчёт на уровне CVPT6 непосредственно подтверждает утверждение Шевенке и Хуанга (как для знаков, так и для их абсолютных значений), по крайней мере до приближения шестого порядка.

Во-вторых, нам хотелось прокомментировать качество рассчитанных нами колебательно-усредненных квартичных центробежных постоянных. Как было упомянуто в работе [116], предполагается, что точность, обеспечиваемая теорией на уровне MP2 с трижды или четырежды валентно-расщепленным базисом, достаточна для предсказания квартичных центробежных постоянных. Погрешность для VPT2 метода в основном находится в пределах нескольких процентов (от 1% до 10% для основного состояния) [117]. В то же время наш расчет на MP2/CVPT4(R) уровне улучшил отклонение с 0,1% до 3% и снова подтвердил предположение, сделанное в работе [116]. Однако, следует напомнить, что стартовый уровень точности для диоксида серы по VRTHE стратегии в работе Швенке как минимум на 2 порядка выше расчётной точности [117].

Наконец необходимо отметить, что Ватсон опубликовал аналитические формулы для описания колебательной зависимости квартичных центробежных постоянных  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}^i$  и проверил их на примере трехатомных молекул [34]. Однако, он показал только ошибки возбужденных состояний относительно основного. После тщательной проверки полнота его формулы вызывает сомнения. По нашему мнению необходимо рассчитать не менее 27 (колебательных) коммутаторов, однако, только 13 коммутаторов было рассчитано в его работе.

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

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

1. См. [113].

2. Рассчитано на уровне теории MP2/aug-cc-pVQZ в программе Гауссиан09.

3. См. [35; 114].

4. См. [111].

5. См. [110].

6. См. [106].

Таблица 2 — Расчетные и экспериментально-определенные A-редуцированные центробежно-деформационные постоянные колебательно-возбужденных состояний молекулы диоксида серы  $S^{32}O_2^{16}$

	$\nu_1$			$\nu_2$			$\nu_3$			$2\nu_2$		
	Теор. CVPT6(R)	Эксп. Улеников <sup>a</sup>	RME	Теор. CVPT6(R)	Эксп. Улеников <sup>b</sup>	RME	Теор. CVPT6(R)	Эксп. Улеников <sup>a</sup>	RME	Теор. CVPT6(R)	Эксп. Улеников <sup>a</sup>	RME
$E_v$	1103.8372	1151.6858	4.15%	498.4523	517.8726	3.75%	1313.9836	1362.0603	3.53%	996.3700	1035.1500	3.75%
A	1.9680	2.0284		2.0041	2.0666		1.9476	2.0066		2.0434	2.1077	
B	0.3332	0.3425		0.3349	0.3443		0.3337	0.3430		0.3349	0.3443	
C	0.2842	0.2923	2.82%	0.2849	0.2930	2.84%	0.2842	0.2923	2.81%	0.2843	0.2925	2.85%
$10^6 * \Delta_J$	0.2225	0.2193		0.2237	0.2210		0.2250	0.2234		0.2243	0.2216	
$10^6 * \Delta_{JK}$	-3.9351	-3.9052		-4.0582	-4.0713		-3.9007	-3.9212		-4.2301	-4.2550	
$10^6 * \Delta_K$	85.6205	87.7853		93.0215	95.8135		82.7821	84.8702		102.6225	106.3102	
$10^6 * \delta_J$	0.0570	0.0568		0.0576	0.0571		0.0580	0.0572		0.0580	0.0574	
$10^6 * \delta_K$	0.8406	0.8463	1.14%	1.0295	1.0354	1.20%	0.8461	0.8542	1.21%	1.2308	1.2385	1.36%
$10^{12} * H_J$	0.3858	0.3711		0.3881	0.3790		0.3956	0.3831		0.3903	0.3733	
$10^{12} * H_{JK}$	1.4026	1.1603		4.4299	4.3610		1.4080	1.1603		7.7617	7.9840	
$10^{12} * H_{KJ}$	-661.3817	-656.7380		-738.8298	-756.3200		-641.5943	-651.5550		-831.0199	-864.4971	
$10^{12} * H_K$	12321.5129	12726.1400		14323.0665	15377.3000		11740.1884	12029.8400		16660.6181	18291.8000	
$10^{12} * h_J$	0.1871	0.1845		0.1888	0.1826		0.1919	0.1849		0.1900	0.1835	
$10^{12} * h_{JK}$	-0.3357	-0.2430		-0.7588	-0.6330		-0.2173	-0.2430		-1.3066	-1.3097	
$10^{12} * h_K$	560.9015	567.9872	9.93%	729.5303	751.7700	5.62%	557.3187	577.2890	6.63%	917.6415	954.9630	3.98%
$10^{17} * L_J$	-0.1254	-0.1104		-0.1254	-0.1608		-0.1253	-0.1017		-0.1254	-0.0957	
$10^{17} * L_{JK}$	0.6011	-0.9951		1.4785	2.8400		1.2757	-0.9951		2.4525	-7.1900	
$10^{13} * L_{JK}$	-0.0963	-0.1104		-0.1106	-0.1651		-0.0922	-0.1097		-0.1284	-0.1993	
$10^{12} * L_{KJ}$	0.1577	0.1868		0.1616	0.2385		0.1566	0.1750		0.1664	0.2966	
$10^{11} * L_K$	-0.2168	-0.2714		-0.2171	-0.4024		-0.2168	-0.2494		-0.2174	-0.4789	
$10^{18} * l_J$	-0.6251	-0.6076		-0.6251	-0.5040		-0.6248	0.6076		-0.6251	-0.6919	
$10^{17} * l_{JK}$	-0.1470			-0.0550	-4.5700		0.3054			0.0253	-0.2400	
$10^{14} * l_{KJ}$	0.3174	0.2849		0.4500	0.6240		0.3570	0.2544		0.5933	0.2730	
$10^{12} * l_K$	-0.2341	0.3250	35.48% <sup>c</sup>	-0.2637	-0.4857	32.99% <sup>c</sup>	-0.2192	-0.3151	19.49% <sup>c</sup>	-0.3019	-0.5895	48.69% <sup>c</sup>

а. См. [106].

б. См. [112].

с.  $L_{JK}$  и  $l_{JK}$  были исключены.

### 3.3 Сравнительный анализ расчётных и экспериментальных спектров

На основе расчета, проведенного нами на уровне CVPT2 с применением рассчитанного на уровне MP2 электронной теории квартичного силового поля были воспроизведены три фундаментальных частоты  $1103,87 \text{ см}^{-1}$ ,  $498,61 \text{ см}^{-1}$  и  $1313,61 \text{ см}^{-1}$  для  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$ , соответственно, которые совпали с результатом MP2/VPT2, полученным в программе Гауссиан09. С другой стороны были взяты из базы данных Хитрана (NITRAN, [5]) центры трех фундаментальные колебательных полос. Важно отметить, что из-за статистики ядерных спинов чисто колебательные переходы в молекуле  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$  запрещены. Соответственно были взяты переходы с наиболее низким вращательным возбуждением:

- $1149,39 \text{ см}^{-1}$  ( $1_{11}$  основного состояния  $\rightarrow 0_{00}$  колебательного состояния  $\nu_1$ );
- $515,55 \text{ см}^{-1}$  ( $1_{11}$  основного состояния  $\rightarrow 0_{00}$  колебательного состояния  $\nu_2$ );
- $1360,78 \text{ см}^{-1}$  ( $2_{02}$  основного состояния  $\rightarrow 1_{01}$  колебательного состояния  $\nu_3$ ).

В то же время полученные нами на уровне CVPT2 значения центров фундаментальных полос составили:  $1101,62 \text{ см}^{-1}$ ,  $496,36 \text{ см}^{-1}$  и  $1312,36 \text{ см}^{-1}$ . На уровне CVPT4, соответственно, значения частот составили:  $1101,77 \text{ см}^{-1}$ ,  $496,22 \text{ см}^{-1}$  и  $1312,74 \text{ см}^{-1}$  для  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$ , соответственно.

Несмотря на относительно большие отклонения ( $20 - 50 \text{ см}^{-1}$ ) центров полос между данными из базы Хитрана и нашими расчетами, мы можем сместить все расчетные полосы на значения этих отклонений и затем проанализировать погрешность расчётных колебательно-вращательных переходов. На рисунке 3.1 (а-с, слева) представлены списки линий из базы данных Хитрана (синие) и вычисленные нами на уровне CVPT4 (красные). С правой стороны сверху вниз представлены три диаграммы, содержащие расхождение волновых чисел перехода по сравнению с базой Хитрана на уровнях CVPT2/CVPT4, а также относительную ошибку интенсивности соответствующего перехода (с использованием положения линии Хитрана) для  $\nu_2$ ,  $\nu_1$  и  $\nu_3$ , соответственно. Еще раз отметим, что отнесение вращательных квантовых чисел должно быть проверено при помощи корреляции между симметрией Ванга ( $O^\pm$ ,  $E^\pm$ ) и четностью  $K_a$ ,



$K_c$  квантовых чисел, особенно для высоких значений  $K_a$  [118]. Для  $II(r)$  представления  $ee$  и  $oo$  соответствуют  $E^+$ ,  $E^-$  если  $J$  принимает четное значение, в то же время они соответствуют  $E^-$ ,  $E^+$  если  $J$  принимает нечетное значение [32].

Для  $\nu_2$  полосы наши расчёты на уровне CVPT2/CVPT4 генерируют 3272/3268 переходов, из которых 3243/3232 были сопоставлены с базой данных Хитрана. Ошибочное сопоставление возникает из-за неправильного отнесения квантовых чисел  $K_a$ ,  $K_c$  и, соответственно, вместе с ними "сопоставленные" переходы с неверными квантовыми числами  $K_a$ ,  $K_c$  должны быть исключены из набора данных. Важно отметить, что 3054 перехода, сгенерированных CVPT2/CVPT4 с наивысшим значением  $K_a = 15$  из основного состояния, имеют однозначное соответствие с переходами базы данных Хитрана. Небольшая часть энергетических уровней начиная с  $K_a = 16$  теряет соотношение между четностью  $K_a$ ,  $K_c$  и симметрией  $O^\pm$ ,  $E^\pm$ , однако это приводит только к небольшому количеству (менее 1%) неправильно отнесенных переходов, поскольку наибольшее значение  $K_a$  в нашем списке линий равно 25.

После смещения всей полосы на значения 19,1920/19,3366  $\text{см}^{-1}$  (т.е. на ошибку центра полосы на CVPT2/CVPT4 уровне, соответственно) была вычислена ошибка волновых чисел ( $\nu_{\text{CVPT}} - \nu_{\text{HITRAN}}$ ), представленная на рисунке 3.1 (а) (первая и вторая диаграммы с правой стороны). Отсюда можно видеть, что ошибка возрастает почти линейно с увеличением волнового числа. Такое поведение сохраняется в диапазоне от 480 до 600  $\text{см}^{-1}$  и соответствующая ошибка меняется от -4 до 2  $\text{см}^{-1}$  на CVPT2 уровне. Следует отметить, что нелинейное увеличение погрешности в двух пределах данной полосы отражает недостаточную сходимость ряда теории возмущений. В то же время на CVPT4 уровне не только был расширен радиус сходимости (т.е. линейная прогрессия ошибки относительно волнового числа), но и была снижена ошибка волнового числа между соответствующими предсказанными и экспериментальными переходами. Далее была вычислена относительная ошибка ( $(I_{\text{CVPT}} - I_{\text{HITRAN}})/I_{\text{HITRAN}} * 100\%$ ) для каждой пары составленных переходов. Относительные ошибки большинства переходов от 450-500  $\text{см}^{-1}$  составляет около 0%, однако, с увеличением волнового числа они увеличиваются. Дальше необходимо отметить, что интенсивности переходов  $P$ -ветви хорошо оцениваются по рассчитанному на уровне MP2 дипольному моменту, в то же время интенсивности большинства переходов в  $R$ -ветви (особенно, для слабых переходов) превышают экспериментальные значения.

Подобный анализ был также проведен для  $\nu_1$  и  $\nu_3$  полос (рис. 3.1 (b-c)). Для полосы  $\nu_3$  с помощью CVPT2/CVPT4 было вычислено 2855/2861 переходов, из которых 2722/2761 были сопоставлены с базой данных Хитрана. Неверные отнесения происходят только для вращательных уровней с  $K_a \geq 17$  и, соответственно, все 2199 переходов с  $K_a \leq 15$  были соотнесены с базой данных. Однако, для  $\nu_1$  полосы было больше случаев рассогласования и неправильного отнесения квантовых чисел из-за появления резонанса. 2871/2867 переходов были рассчитаны с помощью CVPT2/CVPT4, из которых только 2354/2351 были соотнесены с базой данных. Следует отметить, что на рисунке 3.1 (b, справа) показаны только правильно-сопоставленные данные.

В самом деле, стоит уделить больше внимания на линейную прогрессию ошибки волнового числа. Чтобы более подробно и наглядно проиллюстрировать такую зависимость, на рисунке 3.2 показаны две подветви  $\nu_2$  полосы и соответствующие ошибки волновых чисел (где ось  $x$  – волновое число Хитрана). На первом графике представлены три типа перехода:

1.  $J_{0,J} \rightarrow J + 1_{1,J+1} (J = 0, 2, \dots, 58)$ ;
2.  $J_{0,J} \rightarrow J_{1,J-1} (J = 2, 4, \dots, 46)$ ;
3.  $J_{0,J} \rightarrow J - 1_{1,J-1} (J = 2, 4, \dots, 60)$ .

На втором графике были показаны все переходы с  $K_a = 1$  из основного колебательного состояния. Видно, что в наборе данных действительно существует линейная зависимость ошибки от волнового числа и, следовательно, линейная аппроксимация может применяться для анализа подветвей с разными квантовыми числами  $K_a$ .

В заключение мы еще раз ссылаемся на работу Швенке в 2014 году [119], где они провели *ab initio* расчёт ИК-интенсивности, используя программу VTET и поверхность дипольного момента на MP2 уровне электронной теории. Отметим, что вместо относительной ошибки, используемой в нашей работе, для анализа интенсивностей перехода Швенке использовал  $\delta$ -отклонение. Однако, разница между двумя способами незначительная. Как было отмечено,  $\delta$ -отклонение интенсивности составляет 20% для полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$ . Такая особенность также наблюдается в нашем расчете (см. рис. 3.1 (b-c)).

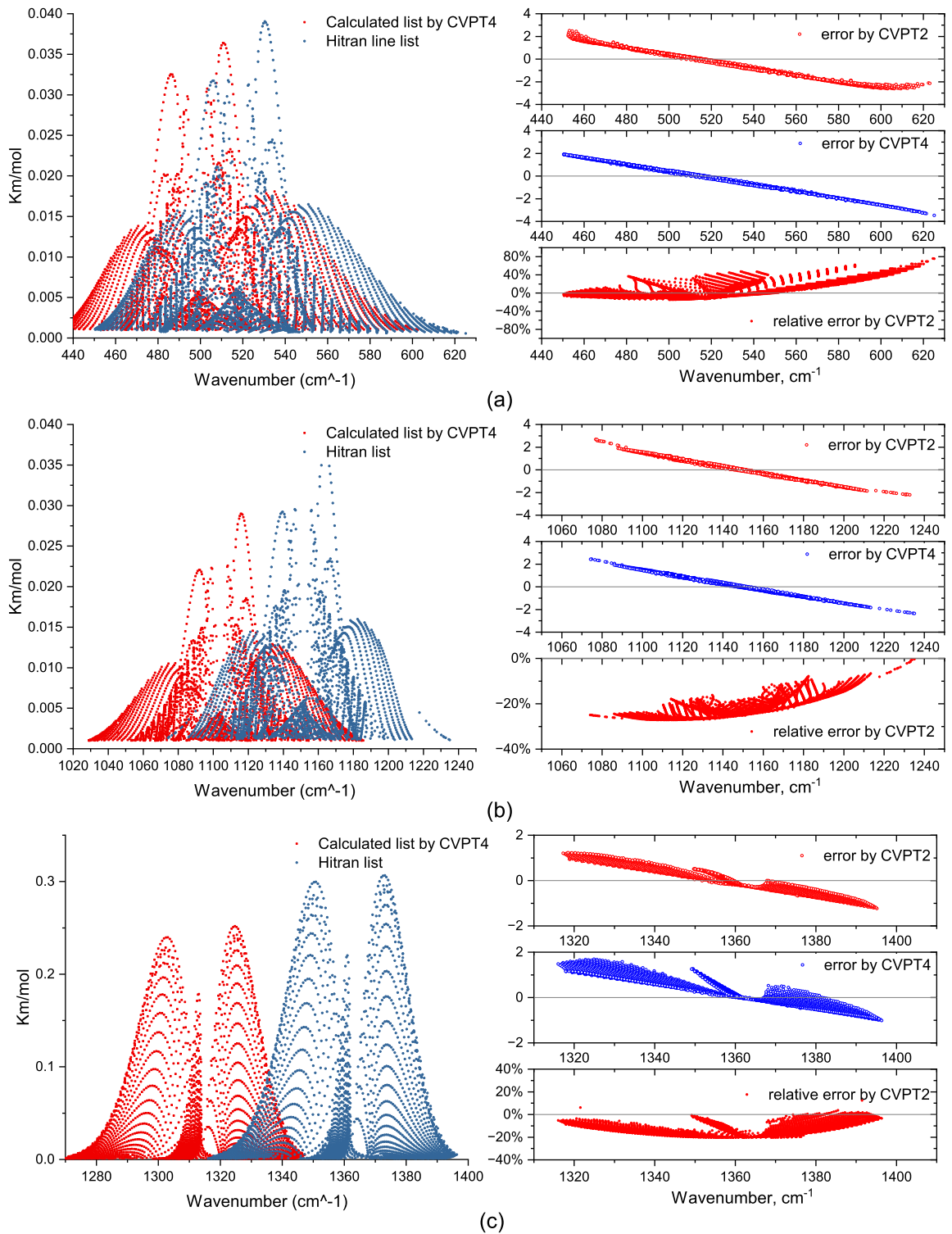


Рисунок 3.1 — Списки линий, рассчитанные на CVPT4 уровне и взятые из базы данных Хитрана (слева); Погрешности волновых чисел колебательно-вращательных переходов на CVPT2/CVPT4 уровнях, и относительные ошибки для интенсивности переходов (справа) для  $\nu_2$  полосы (а),  $\nu_1$  полосы (б) и  $\nu_3$  полосы (с), соответственно.

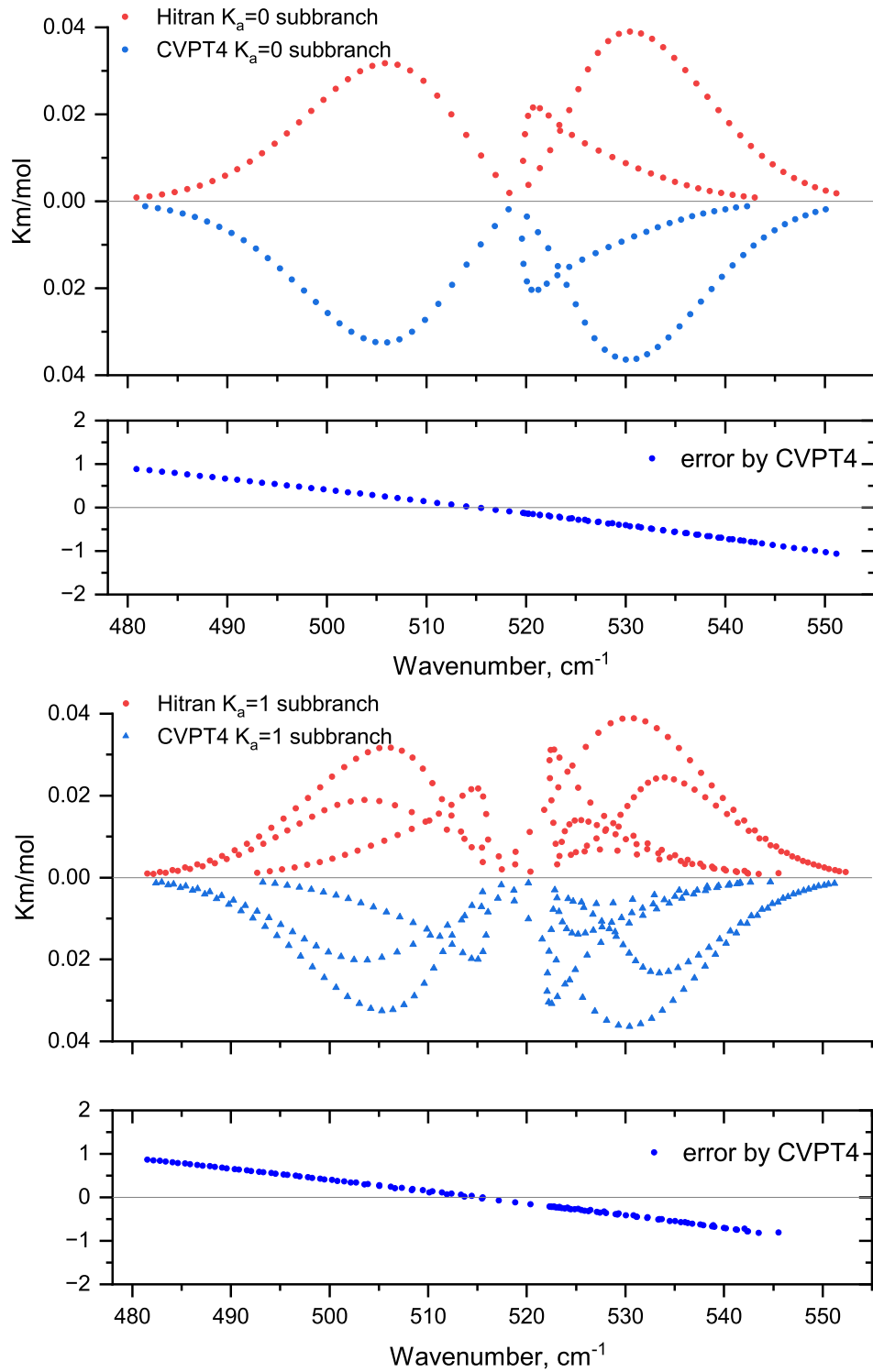


Рисунок 3.2 — Две подветви (красные – из Хитрана, синие – на CVPT4 уровне)  $\nu_2$  полосы с квантовым числом  $K_a = 0$  (вверху) и  $K_a = 1$  (внизу), а также соответствующая погрешность волновых чисел.

### 3.4 Результаты третьей главы

В данной главе:

- проведены расчёты теории возмущений (метода контактных преобразований) на основе построенных *ab initio* локальных поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента;
- вычислены эффективные спектроскопические постоянные как для основного, так и для возбужденных колебательных состояний;
- проведено сравнение полученных спектроскопических постоянных с теоретическими и экспериментальными значениями, опубликованными в литературе;
- вычислены волновые числа и интенсивности колебательно-вращательных переходов;
- проведено сравнение полос переходов с экспериментальными данными;

## Глава 4. Применение колебательной теории ресуммирования к исследованию резонансной структуры линейной молекулы: ацетилен

### 4.1 Программа расчёта алгебраических аппроксимантов Паде-Эрмита

*Результаты, описанные в данном разделе, представлены в работах [74; 76; 120]<sup>4</sup>*

Как было отмечено выше, подходящим выбором порядка аппроксиманта является диагональный вариант, при котором показатели степени (их «порядок» в нашей терминологии) всех полиномов  $P(z), Q(z), R(z), \dots, S(z)$  одинаковы. Рассмотрим теперь вопрос о численных методах их определения. Очевидным подходом для расчета аппроксимантов Паде и Паде-Эрмита второй, а также и более высоких степеней, является решение системы линейных уравнений.

Для этой цели раскроем скобки в основном уравнении (2.39) (возьмем для определенности диагональный аппроксимант второй степени, обозначенный как  $[n, n, n]$ )

$$R_n(z)f^2(z) + Q_n(z)f(z) + P_n(z) = 0, \quad (4.1)$$

---

<sup>4</sup>При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [72] Chang X., Dobrolyubov E. O., Krasnoshchekov S. V. Fundamental studies of vibrational resonance phenomena by multivalued resummation of divergent Rayleigh-Schrödinger perturbation theory series: deciphering polyad structures of three H<sub>2</sub><sup>16</sup>O isotopologues // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – Vol. 24, № 11. – P. 6655–6675. [74] Krasnoshchekov S. V., Egor O. D., Chang X. Hypoflorous acid (HOF): A molecule with a rare (1, -2, -1) vibrational resonance and (8,3,2) polyad structure revealed by padé-hermite resummation of divergent Rayleigh-Schrödinger perturbation theory series // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2021. – Vol. 268. – P. 107620. [81] Краснощеков С. В., Добролюбов Е. О., Чан С. Фундаментальный анализ сингулярных и резонансных явлений в колебательных полиадах молекулы дифторсилилена // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128, № 12. – С. 1795–1805. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 50%.

где используются численные коэффициенты аппроксимируемого ряда до степени  $3n + 2$  и неизвестные коэффициенты аппроксимирующих полиномов  $P(z), Q(z), R(z)$ . В итоге получится  $3n + 2$  линейных уравнений, число которых равно числу неизвестных коэффициентов. Эта система может быть решена стандартными средствами линейной алгебры. Принципиальной проблемой такого подхода является потенциальная высокая степень численной неустойчивости, поскольку проводится большое число сложений слагаемых, существенно различающихся по порядку величины. Напомним, что для компилируемых языков программирования (Си, Фортран и др.) максимальной стандартной длиной мантиссы является 16-байтное число (десятичная дробь) с плавающей точкой (т.е. `Real(Kind=16)` на языке Фортрана), у которого примерно 34 значащих десятичных цифр при диапазоне экспоненты  $10^{-4931} \dots 10^{+4931}$  (113 бит мантиссы и 15 бит экспоненты в стандарте IEEE 754). Такая длина мантиссы может быть достаточна для решения прикладных задач ресуммирования коротких рядов (10–20 членов) с не очень высокими степенями коэффициентов. Однако, ресуммирование более длинных и/или быстро расходящихся рядов требует использования существующих пакетов арифметики повышенной точности [121]. Необходимость большого объема дополнительного программирования, очевидно, является лимитирующим фактором для широкого использования техники ресуммирования в различных физических теориях. Указанный подход был успешно реализован в серии публикации в группе Быкова [46; 122] и диссертации Дучко (2017) [47], где заявленная точность расчетов составила 150 значащих цифр.

Удобной альтернативной возможностью расчета аппроксимантов Паде-Эрмита является использование специализированных сред аналитического программирования и расчетов, таких как Maplesoft Maple™ [123], Wolfram Mathematica™ [124], и ряда других. Использование таких систем существенно упрощает программирование и, главным образом, расчеты с расширенной арифметикой любой заданной точности. Более того, необходимо учитывать адаптацию расчета не только аппроксимантов, но и самих рядов возмущений. Недостатком работы с такими системами являются необходимость в программном интерфейсе для передачи входных данных и результатов, относительно низкая скорость работы и ограничения при масштабировании задачи на большие порядки аппроксимантов. Таким образом, существует объективная потребность в реализации алгоритмов расчета аппроксимантов на

компилируемых языках (Си, Фортран), что позволило бы их интегрировать непосредственно в прикладные пакеты, проводящие расчеты коэффициентов расходящихся рядов.

Хотя определение вида аппроксимантов путем составления и решения системы линейных уравнений является простой и достаточно надежной техникой при проведении вычислений с большим числом значащих цифр [46; 47], разработана группа специализированных методов, основанных на применении рекуррентных формул, позволяющих построить иерархию аппроксимантов от тривиального до требуемого [125; 126]. Подробный способ расчета аппроксимантов Паде-Эрмита был рассмотрен в работе [127] и является обобщением алгоритма, предложенного ранее в работах [125; 126]. Отличительной особенностью данной работы является возможность одновременной обработки нескольких расходящихся рядов. Предложенный в работе алгоритм легко адаптирован для задачи обработки одного ряда, что демонстрирует универсальность применения этого подхода. Алгоритм последовательно рассчитывает иерархию аппроксимантов:

$$(0_1, 0_2, \dots, 0_k), (1_1, 0_2, \dots, 0_k), \dots, (m_1, m_2, \dots, m_k), (m_1+1, m_2, \dots, m_k), \dots, (n_1, n_2, \dots, n_k),$$

где  $k$  соответствует порядку аппроксимантов, в то же время индексы  $n_i$  обозначают степени аппроксимирующих полиномов. Необходимое число шагов рассчитывается по формуле

$$(k + 1) \times (n + 1) - 2$$

Как было отмечено в разделе 2.3.3, многозначный характер и точки ветвления собственных значений колебательных состояний, контролируемый комплексным параметром возмущения  $\lambda$ , симулируется при помощи корней дискриминанта используемого аппроксиманта Паде-Эрмита на комплексной плоскости. Однако важно отметить, что для определения корректной суммы ряда достаточно знать вид аппроксиманта, а задача нахождения точек ветвления (т.е. корни дискриминанта) требует дополнительных алгоритмов поиска корней дискриминантов, которые также являются полиномами высоких степеней. Для диагонального аппроксиманта степени  $N$  и порядка  $n$  степень дискриминанта будет весьма высокой,  $2 * n * (N - 1)$ . Поиск действительных и комплексных корней дискриминантов должен проводиться с помощью специализированных алгоритмов, например ZRHQR [128–130].



Необходимо отметить, что рекуррентная иерархическая схема расчета алгебраических аппроксимантов Паде-Эрмита была реализована в работе [127] на языке Maple (version 5). В связи с необходимостью анализа рядов колебательной теории возмущений в данной работе реализован алгоритм расчета алгебраических аппроксимантов Паде-Эрмита на компилируемом языке программирования Fortran'95. После тщательного изучения теории ТВРШ и алгебраических аппроксимантов созданы нами две программы: RSPT и Pade, назначенные соответственно для расчёта рядов ТВРШ колебательных состояний высокого порядка (обычно выше 100 в зависимости от поведения их расходимости) и для расчёта алгебраических аппроксимантов Паде-Эрмита до кватертичного порядка включительно. Как отмечалось ранее, для обработки как и рядов теории возмущения Релея-Шрёдингера высоких порядков, так и метода ресуммирования при помощи алгебраического аппроксиманта Паде-Эрмита, требуется применение длинной арифметики. В связи с данным обстоятельством в обеих программах был интегрирован пакет арифметики повышенной точности FMLIB 1.4, разработанный Смитом (Smith) для языка Fortran 95 [121].

Разработанный нами программный комплекс был успешно применен для исследования ряда трехатомных молекул, в том числе дифторсилилен ( $\text{SiF}_2$  [120]), фторноватистая кислота ( $\text{HOF}$  [76]), а также изотопологи молекулы воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{HDO}$ , см. [74]). Высококчувствительность данного подхода позволяет нам исследовать как хорошо известные резонансы, обнаруженные ранее в ходе эксперимента, так и менее известные резонансы, возникающие в высоковозбужденной области ИК-спектра (т.н. межполиадный резонанс, разбивающий обычную полиадную структуру). В работе [120] была изучена сингулярная структура нижних колебательных состояний молекулы дифторсилилена (до четырех квантов суммарного возбуждения) путем рядов ТВРШ высоких порядков и кватертичных аппроксимантов Паде-Эрмита с сочетанием квантово-механически кватертичной поверхностью потенциальной энергии на уровне MP2/cc-pVTZ. В работе [76] аналогичным образом была изучена сингулярная структура колебательных состояний молекулы фторноватистой кислоты. Помимо хорошо известных резонансов Ферми и Дарлинг-Деннисона в этой молекуле, с помощью данного подхода был обнаружен резонанс третьего порядка  $(0, 2, - 3)$ , откуда следует полиадное квантовое число  $P = 8\nu_1 + 3\nu_2 + 2\nu_3$ , которое конкурирует с хорошо известной полиадной структурой  $P = 5\nu_1 + 2\nu_2 + 1\nu_3$ . В работе [74] с помощью предложенного подхода впер-

вые теоретически изучен межполиадный резонанс молекулы воды  $(0,5, - 2)$ , который ранее только обнаружен в высоковозбужденной области спектра водяного пара [68].

Данный программный комплекс был разработан далее для изучения линейной молекулы [75] на основе теории, описанной в разделе 2.2.2. Для молекулы диоксида углерода также воспроизведен межполиадный резонанс  $(3,0, - 2)$ , обнаруженный ранее в работе [69–71]. Однако, для четырехатомных молекул необходимо применить теорию возмущений Релея-Шредингера высокого порядка в вырожденном случае, представленную в главе 2. В данной главе проведено исследование резонансной структуры линейной молекулы ацетилена ( $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ ) на основе *ab initio* квартичного силового поля и разработанной техники ресуммирования.

## 4.2 Квартичное силовое поле и анализ теории возмущений второго порядка (VPT2)

*Ab initio* силовое поле ацетилена  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ , предоставляющее наилучшую оценку гармонических частот и описание ангармонизма, было рассчитано на уровне квантовохимической теории связанных кластеров CCSD(T) в исследовании Мартина (Martin) и его сотрудников [114]. Качество силового поля протестировано нами при помощи воспроизведения фундаментальных частот с использованием численной теории возмущений второго порядка (VPT2) с изоморфным колебательным гамильтонианом, описанным в разделе 1.1, в программе аналитического вычисления Wolfram Mathematica [124].

Средняя абсолютная ошибка, представленная в исследовании Мартина [82; 114; 131]  $1,96 \text{ см}^{-1}$ , была успешно воспроизведена по сравнению с экспериментальными значениями (см. таблицу 3), что утверждает правильность нашей численной реализации и качество силового поля.

Таблица 3 — Гармонические и рассчитанные фундаментальные частоты  $(\omega_k, \nu_k)$  молекулы ацетилена  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$

Моды	Симметрия	$\omega_k, \text{см}^{-1}$	$\nu_k,$ VPT2 <sup>a</sup> , $\text{см}^{-1}$	VCI <sup>b</sup> , $\text{см}^{-1}$	Наблюдаемые, $\text{см}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_2, \text{D}_{\infty h}^{\text{d}}$					
$\nu_1$	$\Sigma_g^+$	3506.86	3371.02	3514.47	3372.85
$\nu_2$	$\Sigma_g^+$	2011.17	1975.06	1997.37	1974.32
$\nu_3$	$\Sigma_u^+$	3414.35	3286.85	3430.27	3281.90
$\nu_4$	$\Pi_g$	621.69	612.22	569.11	612.87
$\nu_5$	$\Pi_u$	748.62	731.97	689.68	730.36

<sup>a</sup> Описание метода представлено в тексте.

<sup>b</sup> Выбор базисных функций описан в разделе 4.3.

<sup>d</sup> Квартичное силовое поле было взято из работы [114]. Резонансы не учитываются.

### 4.3 Расчет рядов теории возмущений и алгебраических аппроксимантов Паде-Эрмита

#### 4.3.1 Расчёт рядов ТВРШ высокого порядка

Как было отмечено в работе [46], значение ресуммирования ряда ТВРШ сходится к одному из собственных значений, полученных линейным вариационным методом (т.е., численной диагонализацией матрицы, VCI) при помощи того же набора базисных функций. Следовательно, необходимо использовать единый базисный набор как для получения рядов ТВРШ, так и для вариационного (VCI) расчета.

В отличие от традиционного подхода мы работаем в декартовом представлении, используя произведение функций гармонических осцилляторов в качестве базиса. По этой причине проекционное преобразование в подпространство Сэйвица необходимо выполнено для уменьшения размера матрицы гамильтониана (т.е., матрицы VCI). Энергии, полученные из вариационного расчёта, будут дальше рассматриваться как «точные» значения для анализа

надежности метода ресуммирования колебательных состояний. Однако нужно отметить, что в зависимости от качества силового поля отклонение собственных энергий, воспроизведенных при помощи вариационного расчета (VCI), от наблюдаемых значений может быть значительным (см. таблицу 3).

В дальнейшем следует обратить определенное внимание на адекватность и надежность *ab initio* квартичного силового поля молекулы ацетилена. Движение большой амплитуды валентной связи C-H, как правило, не может достаточно точно описываться с помощью квартичного силового поля. Необходимо отметить, что фундаментальные частоты, воспроизведенные с использованием теории возмущений второго порядка (т.е. VPT2, см. [32]) в высокой степени согласуются с экспериментальными данными. Однако, при этом нет известных резонансов были учтены (особенно для  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$  мод, которые имеют высокую возбужденную энергию и участвуют в сложных резонансах). Упомянутые недостатки не были учтены в работе Мартина. В нашей работе было замечено, что включение базисных функций, гармоническая энергия которых выше  $8300 \text{ см}^{-1}$ , приводит к резкому падению точности расчета VCI по сравнению с экспериментом, что соответствует проблеме экстраполяционной способности используемого квартичного силового поля. В связи с данным фактором в нашем расчете количество сгенерированных базисных функций молекулы ацетилена было ограничено условием полиадного квантового числа  $P \leq 11$ , где  $P = 5\nu_1 + 3\nu_2 + 5\nu_3 + \nu_4 + \nu_5$  [65; 131]. Данное условие порождает 2507 декартовых гармонических функций, 240 функций из которых образует подпространство, удовлетворяющее условию Сайвеца  $l = 0$  (см. (1.8) в 1.1 и раздел 2.2.2). Максимальная гармоническая энергия данного набора функций составила около  $8200 \text{ см}^{-1}$  относительно энергии нулевого колебания (Zero Point Vibrational Energy, ZPVE). Колебательные состояния, гармоническая энергия которых была не больше  $7200 \text{ см}^{-1}$  относительно ZPVE, были исследованы в нашей работе. Такое ограничение позволяет нам рассматривать колебательные состояния с максимально двумя квантами возбуждения по  $\nu_1$  и  $\nu_3$  модам. Для всех исследуемых колебательных состояний ряды ТВРШ были рассчитаны до 210-го порядка.

### 4.3.2 Расчёт алгебраических аппроксимантов Паде-Эрмита

В данной работе расчет целевого ряда ТВРШ и соответствующих аппроксиманта Паде-Эрмита был проведен с 400 десятичными знаками. Для ресуммирования рядов ТВРШ колебательных состояний молекулы ацетилена использовался диагональный квартичный аппроксимаант Паде-Эрмита 30-го порядка (Diagonal quartic Padé-Hermite approximant [74]). Доступность аппроксимантов высоких степеней позволяет изучить как и устойчивость точек ветвления ( $\sigma_i$ ) с повышением степени аппроксимантов, так и точность совпадения положений точек ветвления для резонирующих состояний ( $\delta_i$ ). Утверждение стабильных точек ветвления произведено исходя из их устойчивости до максимального порядка аппроксимантов. (т.е. условие изменения расстояния между точками комплексной плоскости не больше  $10^{-8}$ ,  $\sigma_i = |\lambda_i^{[n-1]}| - |\lambda_i^{[n]}| < 10^{-8}$ ). Две устойчивые точки считаются совпадающими, если расстояние между ними меньше  $10^{-8}$ .

### 4.4 Точность ресуммирования расходящихся рядов ТВРШ

Мы изучили 165 колебательных состояний молекулы ацетилен  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  до  $7200 \text{ см}^{-1}$  относительно ZPVE. Выбранные энергетические уровни  $\text{C}_2\text{H}_2$ , рассчитанные колебательным методом ресуммирования при помощи аппроксиманта Паде-Эрмита, а также их абсолютные ошибки по сравнению с расчётом VCI, представлены в таблице 4. Из таблицы 4 можно увидеть, что как невырожденные, так и вырожденные колебательные состояния, были пересуммированы с высокой точностью (особенно, для низковозбужденных колебательных состояний).

Для молекулы ацетилена все исследованные ряды ТВРШ демонстрируют быструю расходимость, следовательно, они были ресуммированы с помощью квартичного аппроксимаанта Паде-Эрмита 30-го порядка. Отметим, что невырожденное основное колебательное состояние показало быструю расходимость. Его пересуммирование с помощью аппроксимаанта Паде-Эрмита предоставляет абсолютную ошибку  $8 \cdot 10^{-34} \text{ см}^{-1}$  по сравнению с результатом VCI. Аналогичная

точность была получена также для первой двукратной вырожденной пары, т.е., 3-го и 4-го состояний, что предоставляет правильное описание колебательного l-удвоения между ними. Более того, удовлетворительные результаты были получены для ресуммирования трехкратных вырожденных состояний (т.е., 10-ое, 11-ое и 12-ое в таблице 4), одно из которых дает ошибку в порядке  $10^{-29}$   $\text{см}^{-1}$ , а для остальных двух состояний – ошибка около  $10^{-6}$   $\text{см}^{-1}$ . Полученный результат непосредственно демонстрирует правильность нашей формулы ТВРШ в случае вырождения.

Однако необходимо отметить, что точность метода ресуммирования значительно падает при возрастании энергии возбуждения. Например, для 32-го состояния погрешность между расчетом VCI и методом ресуммированием достигает  $18,57$   $\text{см}^{-1}$  (см. таблицу 4). Подобная ситуация наблюдалась также в работах [46; 74; 76]. Такое обстоятельство объясняется неполным моделированием сингулярностей через аппроксиманты 30-ого порядка. Однако недостаточная точность ресуммирования, однако, не влияет на другие характеристики, полученные из анализа поведения рядов ТВРШ и соответствующего аппроксиманта (в том числе антизнаковое поведение рядов ТВРШ и расположение (стабильных) точек ветвления резонирующих колебательных состояний). Это будет обсуждено и иллюстрировано в следующем разделе.

#### 4.5 Анализ сингулярных точек и соответствующих типов колебательных резонансов

*Результаты, описанные в данном разделе, сформулированы в работе [75]*

5

---

<sup>5</sup>При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [73] Chang X., Dobrolyubov E. O., Krasnoshchekov S. V. Vibrational resonance analysis of linear molecules using resummation of divergent rayleigh–schrodinger perturbation theory series // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2023. – Vol. 288. – P. 122071. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, вклад соискателя составляет 75%.

Исследование природы ангармонических резонансов молекулы ацетилена на основе эмпирического анализа колебательных спектров или теории возмущений имеет довольно долгую историю [72; 81; 82; 131–136]. Согласно работе Германа (Herman, см. [131]), ангармонические колебательные резонансы молекулы ацетилена  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  были сгруппированы в 4 категории: изгибный резонансы Дарлинга-Деннисона (bending Darling-Dennison coupling,  $K_{44/55}$ ), растяженный резонанс Дарлинга-Деннисона (stretching Darling-Dennison coupling,  $K_{11/33}$ ), растяженно-изгибные резонансы (stretch-bend resonances,  $K_{3/245}$ ,  $K_{1/255}$ ,  $K_{1/244}$ ,  $K_{33/1244}$ ,  $K_{14/35}$ ) и колебательное  $l$ -удвоение ( $r_{45}$ ). Отметим, что мы используем обозначения, введенные в работе Германа, где количество повтора целого числа соответствует числу возбуждения соответствующей нормальной моды. Помимо выше перечисленных типов, резонанс  $K_{34/15}$  был предложен в работе [137] по методу колебательной полиады Кельмана (Kellman, [65]). Более того, в последней работе Германа [72] были введены два межполиадных резонанса  $K_{2/55}$  и  $K_{3/4555}$ . Все перечисленные типы резонансов будут дальше рассматриваться.

В таблице 4 представлены точки Каца, связанные резонирующие состояния и идентифицированные типы резонансов соответствующего колебательного состояния до 6-й полиады. Необходимо отметить, что молекула ацетилена обладает шестью колебательными степенями свободы и, в связи с этим, сложную резонансную структуру, что приводит к аномально большому количеству сингулярных точек. Поэтому в результате нашего расчета получены многочисленные типы резонансов. На наш взгляд, тип потенциального резонанса, выведенного из анализа совпадения точки Каца колебательных состояний, следует считать достоверным, если существует хотя бы одна доминирующая точка Каца, которая свяжет состояния по предложенному типу резонанса и приводит к антизнаковому поведению соответствующих рядов ТВРШ.

На рисунке 4.1 представлены избранные ряды ТВРШ резонирующих колебательных состояний в логарифмическом масштабе до 100-го порядка, которые демонстрируют антизнаковые поведения. Напомним, что знак-постоянное/переменное и периодическое поведение ряда ТВРШ зависит от фазового угла доминирующей сингулярности по теореме Дарбу (см. раздел 2.3). Все представленные ряды ТВРШ демонстрируют идеальное соответствие между координатой их доминирующей сингулярности, смоделированной с помощью

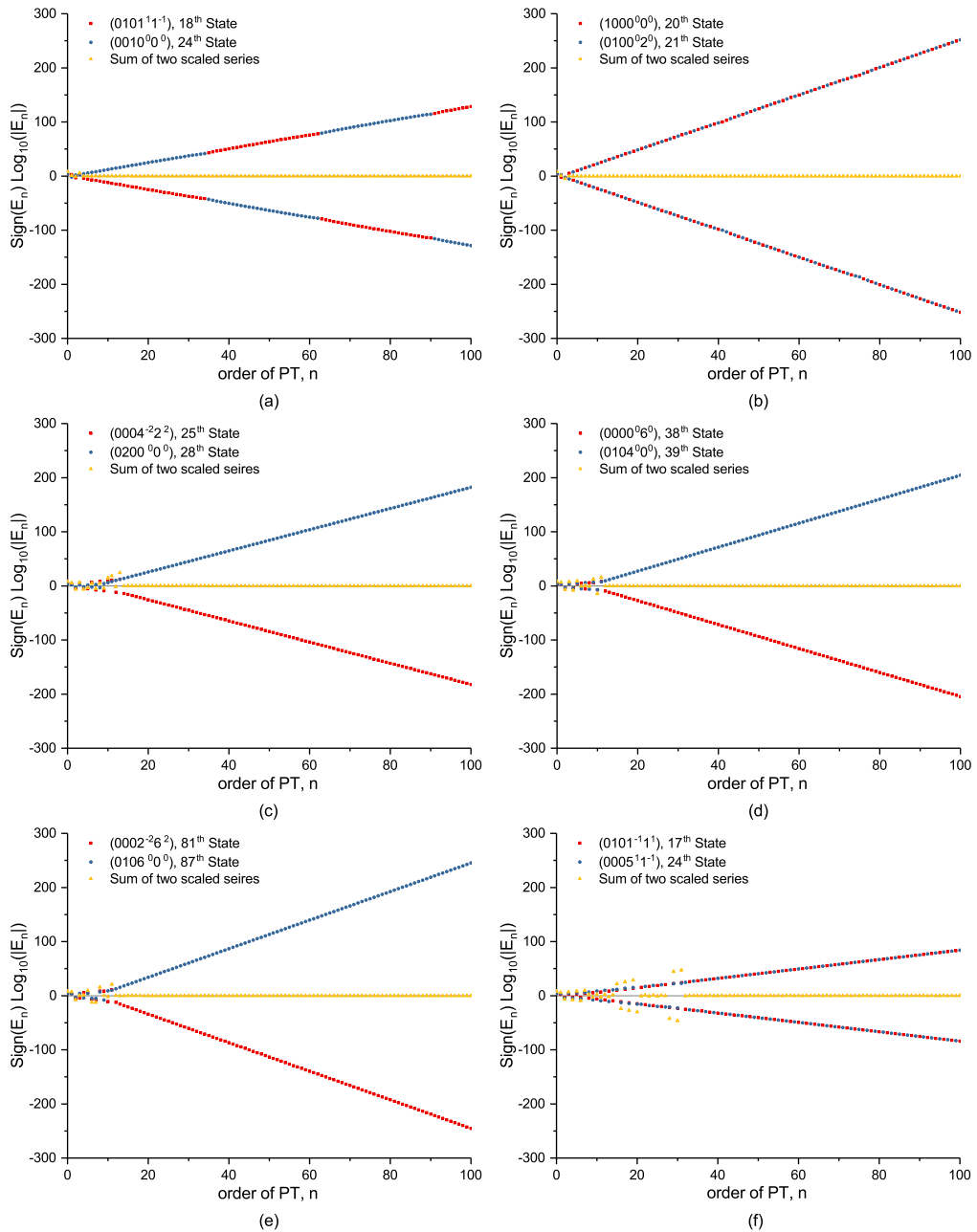


Рисунок 4.1 — Антисигнатурный ряд Рэляя–Шрёдингера резонирующих состояний для молекулы ацетилена: (а) резонанс  $K_{3/245}$ , (б) резонанс  $K_{1/255}$ , (в) новый резонанс  $K_{22/444455}$ , (г)-(д) резонанс  $K_{24444/555555} = K_{2/55} + 2K_{44/55}$ , (е) новый резонанс  $K_{2/4444}$ . Абсцисс соответствует порядку ТВРШ, ординат –  $\text{sign}(E_n) \log_{10}(|E_n|)$ .

квартичного ашпроксиманта (см. также таблицу 4) и их знак-постоянным/переменным поведением.

**Изгибные резонансы Дарлинга-Деннисона:** Резонанс  $K_{44/55}$  был предложен Пливой [82] в 1972 году. Позже он был предложен в высоковозбужденных изгибных уровнях в изотопологе  $^{12}\text{C}_2\text{D}_2$  Хьюэт с соавторами (Huet, [133]) в 1991 году, а также в  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  Филдом и его коллегами (Field, [138])



в 1993 году. Изгибный резонансы Дарлинг-Деннисона первого рода возникает между колебательными состояниями с условием  $\Delta\nu_4 = \pm 2$ ,  $\Delta\nu_5 = \mp 2$  и  $\Delta l_4 = \Delta l_5 = 0$ . В нашем расчете она наблюдается между состояниями  $(0,0,0,2^0,0^0)$  и  $(0,0,0,0^0,2^0)$  для точки Каца  $\lambda_i = (-0,2358, 0,0151i)$ ,  $|\lambda_i| = 0,2362$ .

Изгибный резонансы Дарлинг-Деннисона второго рода имеет место между состояниями с изменением квантовых чисел:  $\Delta\nu_4 = \pm 2$ ,  $\Delta\nu_5 = \mp 2$  и  $\Delta l_4 = \pm 2$ ,  $\Delta l_5 = \mp 2$ . Соответствующее совпадение точки Каца впервые было найдено между состояниями  $(0,0,0,3^{-1}, 1^1)$  и  $(0,0,0,1^1, 3^{-1})$  в точке  $\lambda_i = (-0,2547, 0,2877i)$ ,  $|\lambda_i| = 0,3842$  внутри единичной окружности. Дополнительные ветви двух пар состояний совпадают с другой основной ветвью с погрешностью около  $0,1 \text{ см}^{-1}$ .

**Растяженный резонанс Дарлинг-Деннисона:** Резонанс  $K_{11/33}$  был предложен Миллсом (Mills, см. [132]) в 1985 году и использован Хьюэт [134] в 1989 году. Данный резонанс возникает между состояниями обертона первой и третьей мод  $(2,0,0,0^0,0^0)$  и  $(0,0,2,0^0,0^0)$ . Поскольку эти состояния значительно возбуждены, их ресуммирование с помощью кватричного аппроксиманта Паде-Эрмита 30-го порядка не дает точного совпадения со значениями VCI. Однако, имеет место приблизительное совпадение доминирующих сингулярных точек между состояниями  $2\nu_1$  и  $2\nu_3$  соответственно:  $\lambda_i = (-0,02796, 10^{-8}i)$ ,  $|\lambda_i| = 0,02796$  и  $\lambda_i = (-0,02802, 10^{-9}i)$ ,  $|\lambda_i| = 0,02802$ .

Мы считаем, что повышение точности ресуммирования (например, с использованием аппроксиманта более высокой степени) могло бы значительно улучшить уровень совпадения между этими двумя точками. Также следует отметить, что точки расположены практически на отрицательной оси, что свидетельствует о достаточно сильной ангармоничности валентного колебания С-Н [46].

**Растяженно-изгибные резонансы:** Резонанс  $K_{3/245}$  был впервые проанализирован Лафферти (Lafferty, см. [139]) в 1964 году. Данный резонанс перемешивает волновые функции фундаментального состояния  $\nu_3$  и комбинационного состояния  $\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$  и, следовательно, перераспределяет интенсивность соответствующих полос. Теоретический расчет соответствующего резонансного параметра был выполнен Борро, Миллсом и Вентути (Borro, Mills и Venuti, [81]) с использованием VPT2.

Экспериментальное наблюдение данного резонанса подтверждается нашим расчетом. Действительно, точки Каца соответствующих состояний

$(0,0,1,0^0,0^0)$  и  $(0,1,0,1^1,1^{-1})$  совпадает в  $\lambda_i = (0,0487, 0,0052i)$ , где модуль точки равен  $|\lambda_i| = 0,0490$ . Общая точка Каца является доминирующей для обоих состояний, и следовательно, их ряды ТВРШ демонстрируют регулярное антизнаковое поведение (см. рис.4.1 (а)). Более того, их дополнительные ветви совпадают с отклонением около  $10^{-4}$  см $^{-1}$ . Мы также отметили, состояние  $\nu_3$  имеет несколько дополнительных сингулярных точек, одна из которых совпадает с состоянием  $(0,0,0,1^{-1},3^1)$ . Данная точка будет обсуждена ниже.

В качестве другого примера, резонанс  $K_{3/245}$  также проявляется между высоковозбужденными состояниями  $(0,1,0,1^1,3^{-1})$  и  $(0,0,1,0^0,2^0)$  через общую точку Каца  $\lambda_i = (0,0283, 0,0783i)$ ,  $|\lambda_i| = 0,0832$ . Данная точка Каца контролирует ряды обоих состояний и приводит к их антизнаковому характеру. Кроме того, она также соединяется с состоянием  $(1,0,0,1^{-1},1^1)$ , порождая другие типы резонансов  $K_{1/255}$  и  $K_{14/35}$ , которые следует обсудить.

Резонанс  $K_{1/255}$  был трактован как относительно слабый резонанс между фундаментальным состоянием  $\nu_1$  и комбинационным состоянием  $\nu_2 + 2\nu_5$  в  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ . Однако, он представляет собой более сильный резонанс в изотопологе  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  (см. работу [140]). Данный резонанс был включен в эффективный гамильтониан между состояниями с изменением квантовых чисел  $\Delta\nu_1 = \pm 1$ ,  $\Delta\nu_2 = \mp 1$ ,  $\Delta\nu_5 = \mp 2$  и  $\Delta l_4 = \Delta l_5 = 0$  в работе Германа [135] в 1994 году. Аналитическая формула резонансного параметра, выраженная через коэффициенты кватричного силового поля, была приведена в [81].

Соответствующее совпадение точки Каца для данного резонанса между состояниями  $(1,0,0,0^0,0^0)$  и  $(0,1,0,0^0,2^0)$  подтверждается нашим расчетом с доминирующей точкой в  $\lambda_i = (-0,0028, 0,0003i)$ ,  $|\lambda_i| = 0,0028$ . Антизнаковое поведение соответствующих рядов ТВРШ было продемонстрировано на рис.4.1, (b). Совпадение альтернативной ветвей для обоих состояний с отклонением около  $0,1$  см $^{-1}$ . Положение доминирующей точки Каца близко к началу координат и довольно стабильно ( $\sigma = 10^{-155}$ ), что соответствует довольно сильному резонансу.

Состояние  $\nu_1$  также связано через другие точки Каца, например, с состоянием  $(0,0,0,6^0,0^0)$  при  $\lambda_i = (-0,0613, 5 \cdot 10^{-6}i)$ , с состояниями  $(0,0,0,6^0,0^0)$  и  $(0,1,0,0^0,2^0)$  при  $\lambda_i = (-0,0703, 7 \cdot 10^{-6}i)$  и с  $(0,0,0,4^{-2},2^2)$  при  $\lambda_i = (-0,1036, 0,0001i)$ , которые будут обсуждены ниже.

Резонанс  $K_{14/35}$  был введен Германом при исследовании высоковозбужденной области  $\nu_1 + \nu_3$  в  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  [131; 135] для описания взаимодействия между

состояниями  $(1,1,0,1,1)$  и  $(0,1,1,0^0,2^0)$ . В нашем расчете наблюдается совпадение точек Каца соответствующего резонанса между состояниями с минимальным возбуждением  $(1,0,0,2^0,0^0)$  и  $(0,0,1,1^{-1},1^1)$  при  $\lambda_i = (-0,0324, 0,0691i)$ ,  $|\lambda_i| = 0,0763$ . Между этими двумя состояниями не наблюдаются антизнаковое поведение и совпадение альтернативных ветвей аппроксимантов, так как для состояния  $(1,0,0,2^0,0^0)$  существует точка Каца, расположенная ближе к началу системы координат и соответствующая более сильному резонансу  $K_{1/255}$ , связанная его с состоянием  $(0,1,0,2^0,2^0)$  при  $\lambda_i = (-0,0009, 2 \cdot 10^{-5}i)$ ,  $|\lambda_i| = 0,0009$ . Между этими двумя состояниями было обнаружено антизнаковое поведение.

Также был обнаружен резонанс типа  $K_{14/35}$  между состояниями  $(1,1,0,1^1,1^{-1})$  и  $(0,1,1,0^0,2^0)$  в нашем расчете в точке  $\lambda_i = (0,0337, 0,0770i)$ ,  $|\lambda_i| = 0,0841$ . Однако данный тип резонанса  $K_{14/35}$  всегда слабее других и не доминирует ни в одном из рядов ТВРШ в нашем расчете.

Резонанс  $K_{1/244}$  был обнаружен в моногалогенацетилене  $\text{HCCF}$  и  $\text{HCCCl}$  между фундаментальным состоянием  $\nu_1$  и комбинационным состоянием  $\nu_2 + 2\nu_4$ . Данный резонанс был включен в эффективный гамильтониан  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  как слабый резонанс [135]. Резонанс высокого порядка  $K_{33/1244}$  был введен Смитом и Винн (Smith и Winn [136]) в 1988 году на основе исследования Нильсена и его сотрудников. Резонанс  $K_{34/15}$  был предложен в монографии [137]. Все три упомянутые резонанса не поддерживаются нашим анализом для  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ .

**Межполиадные резонансы:** Два межполиадных резонанса,  $K_{2/55}$  и  $K_{3/4555}$ , были предложены Германом и его коллегами [72] в 2011 году. Резонанс  $K_{2/55}$  связывает состояния  $(0,0,1,3,3)$ ,  $(0,1,1,3,1)$ ,  $K_{3/4555}$  связывает состояния  $(0,0,1,1,5)$ ,  $(0,0,2,0,2)$  состояния, принадлежащие в 10-ой и 11-ой полиадах, соответственно.

Энергии упомянутых состояний превышают диапазон нашего расчета. Однако, в нашем расчете два резонанса неоднократно встречаются. Например, резонанс  $K_{2/55}$  наблюдается между состояниями  $(0,1,0,0^0,0^0)$  и  $(0,0,0,0^0,2^0)$ , соединенный точкой Каца  $\lambda_i = (0,3118, 0,9211i)$ ,  $|\lambda_i| = 0,9725$ . Данная точка достаточно близко находится к единичной окружности на комплексной плоскости, что соответствует слабому резонансу между этими состояниями. Антизнаковое поведение не возникло, так как состояние  $2\nu_5$  находится в сильном резонансе с  $2\nu_4$ . Однако, существует совпадение дополнительных ветвей между  $(0,1,0,0^0,0^0)$  и  $(0,0,0,0^0,2^0)$  с погрешностью на порядке  $0,1 \text{ см}^{-1}$ .

Резонанс  $K_{3/4555}$  впервые был обнаружен в нашем расчёте между состояниями  $(0,0,0,1^{-1},3^1)$  и  $(0,0,1,0^0,0^0)$ . Соответствующая точка Каца находится в  $\lambda_i = (0,3209, 0,3634i)$ ,  $|\lambda_i| = 0,4849$ . По той же причине, как в предыдущем случае, антизнаковое поведение и совпадение дополнительных ветвей не обнаружено между ними.

Оба межполиадных резонанса усиливаются с возрастанием энергии возбуждения. Однако, как относительно-слабые резонансы, для них не существует состояний, ряды ТВРШ которых данные резонансы доминируют.

**Новый резонанс:** Наш дальнейший анализ точек Каца демонстрирует три новых резонанса, подтвержденных антизнаковым поведением соответствующих рядов ТВРШ.

Во-первых, мы отметили, что существует комплексный растяженно-изгибный резонанс  $K_{22/444455}$ , многократно встречающийся в нашем расчете. Данный резонанс сохраняет полиадный вектор  $P = 5\nu_1 + 3\nu_2 + 5\nu_3 + \nu_4 + \nu_5$  молекулы ацетилена. Однако, он составлен не в виде линейной комбинации других классических резонансов, а суммой межполиадных резонансов  $K_{2/55}$  и  $K_{2/4444}$ . Данный резонанс первый раз появляется между рядами ТВРШ состояний  $(0,0,0,4^{-2},2^2)$  и  $(0,2,0,0^0,0^0)$ , антизнаковый характер соответствующих рядов представлен на рисунке 4.1 (с). Аналогичный резонанс был также обнаружен в 6-ой и 8-ой полиадах (см. 4).

Более того, мы также обнаружили два новых интерполиадных резонанса:  $K_{2/4444}$  и  $K_{24444/555555}$ , которые неоднократно продемонстрированы в таблице 4. Резонанс  $K_{24444/555555}$  может быть составлен в виде линейной комбинации межполиадного резонанса  $K_{2/55}$  и изгибного резонанса Дарлинга-Деннисона  $K_{44/55}$ . Данный резонанс связывает колебательные состояния с большим количеством колебательных квантов, однако, он достаточно сильный, чтобы привести к антизнаковому поведению, например, между  $(0,0,0,0^0,6^0)$  и  $(0,1,0,4^0,0^0)$  (см. рис.4.1 (d)). В качестве дополнительного примера, он также доминирует в состояниях  $(0,0,0,2^{-2},6^2)$  и  $(0,1,0,6^0,0^0)$  (см. рис. 4.1 (e)).

$K_{2/4444}$  впервые встречается между  $\nu_2$  и  $4\nu_4$  как относительно слабый резонанс. Он также возникает в состоянии  $\nu_1$ , конкурируя с резонансом  $K_{1/255}$ . Данный резонанс впервые становится доминирующим для состояний  $(0,1,0,1^{-1},1^1)$  и  $(0,0,0,5^1,1^{-1})$ , что приводит к антизнаковому поведению, показанному на рис. 4.1 (f). Более того, из таблицы 4 видно, что большое количество состояний связано линейными комбинациями  $K_{2/4444}$  с другими классическими

резонансами. По этой причине мы считаем, что  $K_{2/4444}$  можно рассматривать как независимый межполиадный резонанс.

## 4.6 Результаты четвёртой главы

В данной главе

- рассмотрен численный метод построения аппроксиманта Паде-Эрмита;
- проведены расчёты теории возмущений Релея-Шредингера и их суммирование для колебательных состояний молекулы ацетилена;
- проведен сингулярный анализ рядов ТВРШ и показано соответствие между точками Каца и колебательными резонансами молекулы ацетилена;
- теоретически обоснованы и обнаружены межполиадные резонансы, предложенные ранее на основе спектрального анализа в работе [72].

Описание построенной программы было подробно обсуждено в статье [74]. Основным результатом, полученным в данной главе, был опубликован в статье [75].

Таблица 4 — Ресуммирование расходящихся рядов ТВРШ колебательных состояний молекулы  $C_2H_2$ , координаты точки Каца и приведенные типы резонансов с помощи кватричного аппроксиманта Паде-Эрмита ( $P = 5\nu_1 + 3\nu_2 + 5\nu_3 + \nu_4 + \nu_5$ , polyads 0-6)

No.	Полиада, Состояние, ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4^{l_4}, \nu_5^{l_5}$ )	Колебательная энергия, $cm^{-1}$	Абсолютная погреш- ность, $cm^{-1}$	Координата точки Каца, ( $Re\lambda_i, Im\lambda_i$ )	Модуль, $ \lambda_i $	Стабильность, $\sigma_i$	Партнерное состо- яние	Тип резо- нанса
P = 0								
1	(0, 0, 0, 0 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	5766.34	$8 \cdot 10^{-34}$	-	-	-	-	-
P = 2								
2	(0, 0, 0, 2 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	6996.06	$6 \cdot 10^{-25}$	(-0.2358, 0.0151)	0.2362	$1 \cdot 10^{-08}$	(0, 0, 0, 0 <sup>0</sup> , 2 <sup>0</sup> )	$K_{44/55}$
				(-0.3848, 0.5290)	0.6541	$6 \cdot 10^{-13}$	(0, 0, 0, 0 <sup>0</sup> , 2 <sup>0</sup> )	$K_{44/55}$
3	(0, 0, 0, 1 <sup>-1</sup> , 1 <sup>1</sup> )	7075.50	$1 \cdot 10^{-29}$	-	-	-	-	-
4	(0, 0, 0, 1 <sup>1</sup> , 1 <sup>-1</sup> )	7116.12	$1 \cdot 10^{-29}$	-	-	-	-	-
5	(0, 0, 0, 0 <sup>0</sup> , 2 <sup>0</sup> )	7217.98	$4 \cdot 10^{-24}$	(-0.2358, 0.0151)	0.2362	$4 \cdot 10^{-21}$	(0, 0, 0, 2 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{44/55}$
				(-0.3848, 0.5290)	0.6541	$2 \cdot 10^{-10}$	(0, 0, 0, 2 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{44/55}$
				( 0.3118, 0.9211)	0.9725	$4 \cdot 10^{-10}$	(0, 1, 0, 0 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{2/55}$
P = 3								
6	(0, 1, 0, 0 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	7763.71	$5 \cdot 10^{-31}$	(-0.1657, 0.0004)	0.1657	$2 \cdot 10^{-37}$	(0, 0, 0, 4 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{2/4444}$ (Новый)
				( 0.3118, 0.9211)	0.9725	$4 \cdot 10^{-14}$	(0, 0, 0, 0 <sup>0</sup> , 2 <sup>0</sup> )	$K_{2/55}$
P = 4								
7	(0, 0, 0, 4 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	8420.89	$2 \cdot 10^{-12}$	(-0.1657, 0.0004)	0.1657	$2 \cdot 10^{-13}$	(0, 1, 0, 0 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{2/4444}$
				(-0.1654, 0.0575)	0.1751	$1 \cdot 10^{-18}$	(0, 0, 0, 2 <sup>0</sup> , 2 <sup>0</sup> )	$K_{44/55}$
8	(0, 0, 0, 3 <sup>-1</sup> , 1 <sup>1</sup> )	8489.70	$1 \cdot 10^{-20}$	(-0.2547, 0.2877)	0.3842	$1 \cdot 10^{-12}$	(0, 0, 0, 1 <sup>1</sup> , 3 <sup>-1</sup> )	$K_{44/55}$
9	(0, 0, 0, 3 <sup>1</sup> , 1 <sup>-1</sup> )	8488.92	$3 \cdot 10^{-12}$	(-0.1903, 0.0703)	0.2028	$6 \cdot 10^{-11}$	(0, 0, 0, 1 <sup>-1</sup> , 3 <sup>1</sup> )	$K_{44/55}$
				(-0.1743, 0.2184)	0.2794	$1 \cdot 10^{-14}$	(0, 0, 0, 1 <sup>-1</sup> , 3 <sup>1</sup> )	$K_{44/55}$

Таблица 4 – Продолжение

№.	Полиада, Состояние, ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4^l, \nu_5^l$ )	Колебательная энергия, $\text{см}^{-1}$	Абсолютная погреш- ность, $\text{см}^{-1}$	Координата точки Каца, ( $\text{Re}\lambda_i, \text{Im}\lambda_i$ )	Модуль, $ \lambda_i $	Стабильность, $\sigma_i$	Партнерное состо- яние	Тип резо- нанса
10	(0, 0, 0, 2 <sup>-2</sup> , 2 <sup>2</sup> )	8536.05	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-
11	(0, 0, 0, 2 <sup>0</sup> , 2 <sup>0</sup> )	8634.54	$5 \cdot 10^{-6}$	(-0.1654, 0.0575) ( 0.0313, 0.4226)	0.1751 0.4238	$3 \cdot 10^{-18}$ $2 \cdot 10^{-11}$	(0, 0, 0, 4 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> ) (0, 0, 0, 0 <sup>0</sup> , 4 <sup>0</sup> )	$K_{44/55}$ $K_{44/55}$
12	(0, 0, 0, 2 <sup>2</sup> , 2 <sup>-2</sup> )	8552.20	$2 \cdot 10^{-29}$	-	-	-	-	-
13	(0, 0, 0, 1 <sup>-1</sup> , 3 <sup>1</sup> )	8730.79	$6 \cdot 10^{-8}$	(-0.1903, 0.0703) (-0.1743, 0.2184) ( 0.3209, 0.3634)	0.2028 0.2794 0.4848	$1 \cdot 10^{-16}$ $2 \cdot 10^{-14}$ $2 \cdot 10^{-12}$	(0, 0, 0, 3 <sup>1</sup> , 1 <sup>-1</sup> ) (0, 0, 0, 3 <sup>1</sup> , 1 <sup>-1</sup> ) (0, 0, 1, 0 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{44/55}$ $K_{44/55}$ $K_{3/4555}$
14	(0, 0, 0, 1 <sup>1</sup> , 3 <sup>-1</sup> )	8697.88	$1 \cdot 10^{-29}$	(-0.2547, 0.2877) ( 0.2594, 0.6172)	0.3842 0.6695	$1 \cdot 10^{-12}$ $2 \cdot 10^{-11}$	(0, 0, 0, 3 <sup>-1</sup> , 1 <sup>1</sup> ) (0, 1, 0, 1 <sup>-1</sup> , 1 <sup>1</sup> )	$K_{44/55}$ $K_{2/55}$
15	(0, 0, 0, 0 <sup>0</sup> , 4 <sup>0</sup> )	8837.78	$2 \cdot 10^{-7}$	( 0.0313, 0.4226) ( 0.3012, 0.3718)	0.4238 0.4785	$5 \cdot 10^{-11}$ $1 \cdot 10^{-08}$	(0, 0, 0, 2 <sup>0</sup> , 2 <sup>0</sup> ) (0, 1, 0, 2 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{44/55}$ $K_{44/55} + K_{2/55}$
	P = 5							
16	(0, 1, 0, 2 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	9093.86	$3 \cdot 10^{-9}$	(-0.1200, 0.0004) ( 0.3012, 0.3718)	0.1200 0.4785	$1 \cdot 10^{-35}$ $1 \cdot 10^{-11}$	(0, 0, 0, 6 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> ) (0, 0, 0, 0 <sup>0</sup> , 4 <sup>0</sup> )	$K_{2/4444}$ $K_{44/55} + K_{2/55}$
17	(0, 1, 0, 1 <sup>-1</sup> , 1 <sup>1</sup> )	9227.13	$5 \cdot 10^{-6}$	(-0.1357, 0.0004) (-0.2303, 0.0004) ( 0.2594, 0.6172)	0.1357 0.2303 0.6695	$7 \cdot 10^{-37}$ $6 \cdot 10^{-16}$ $2 \cdot 10^{-16}$	(0, 0, 0, 5 <sup>1</sup> , 1 <sup>-1</sup> ) (0, 0, 0, 3 <sup>-3</sup> , 3 <sup>3</sup> ) (0, 0, 0, 1 <sup>1</sup> , 3 <sup>-1</sup> )	$K_{2/4444}$ $K_{2/4444} + K_{44/55}$ $K_{2/55}$
18	(0, 1, 0, 1 <sup>1</sup> , 1 <sup>-1</sup> )	9208.43	$1 \cdot 10^{-29}$	( 0.0487, 0.0055) (-0.0900, 4 · 10 <sup>-5</sup> ) (-0.1074, 0.0003) (-0.1518, 0.0005) (-0.2064, 0.0003)	0.0490 0.0900 0.1074 0.1518 0.2064	$6 \cdot 10^{-75}$ $7 \cdot 10^{-10}$ $4 \cdot 10^{-33}$ $8 \cdot 10^{-21}$ $1 \cdot 10^{-10}$	(0, 0, 1, 0 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> ) (0, 0, 0, 5 <sup>-1</sup> , 1 <sup>1</sup> ) (0, 0, 1, 0, 0, 0, 0) (0, 0, 0, 5 <sup>-1</sup> , 1 <sup>1</sup> ) (0, 0, 0, 3 <sup>3</sup> , 3 <sup>-3</sup> ) (0, 0, 0, 3 <sup>1</sup> , 3 <sup>-1</sup> )	$K_{3/245}$ $K_{2/4444}$ $K_{3/245}$ $K_{2/4444}$ $K_{2/4444} + K_{44/55}$ $K_{2/4444} + K_{44/55}$

Таблица 4 – Продолжение

№.	Полиада, Состояние, ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4^l, \nu_5^l$ )	Колебательная энергия, $\text{см}^{-1}$	Абсолютная погреш- ность, $\text{см}^{-1}$	Координата точки Каца, ( $\text{Re}\lambda_i, \text{Im}\lambda_i$ )	Модуль, $ \lambda_i $	Стабильность, $\sigma_i$	Партнерное состо- яние	Тип резо- нанса
19	(0, 0, 1, 0 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	9196.62	$3 \cdot 10^{-24}$	(0.0487, 0.0055)	0.0490	$1 \cdot 10^{-71}$	(0, 1, 0, 1 <sup>1</sup> , 1 <sup>-1</sup> )	$K_{3/245}$
				(-0.0900, $4 \cdot 10^{-5}$ )	0.0900	$3 \cdot 10^{-36}$	(0, 0, 0, 5 <sup>-1</sup> , 1 <sup>1</sup> )	$K_{2/4444}$
				(0.1280, 0.0001)	0.1280	$8 \cdot 10^{-23}$	(0, 1, 0, 1 <sup>1</sup> , 1 <sup>-1</sup> )	$K_{3/245}$
				(0.1696, 0.0001)	0.1696	$3 \cdot 10^{-14}$	(0, 0, 0, 3 <sup>3</sup> , 3 <sup>-3</sup> )	$K_{2/4444} + K_{44/55}$
				(0.3209, 0.3634)	0.4848	$8 \cdot 10^{-14}$	(0, 0, 0, 3 <sup>1</sup> , 3 <sup>-1</sup> )	$K_{2/4444} + K_{44/55}$
20	(1, 0, 0, 0 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	9280.82	$6 \cdot 10^{-4}$	(-0.0028, 0.0003)	0.0028	$2 \cdot 10^{-155}$	(0, 0, 0, 1 <sup>-1</sup> , 3 <sup>1</sup> )	$K_{3/4555}$
				(-0.0613, $5 \cdot 10^{-6}$ )	0.0613	$8 \cdot 10^{-35}$	(0, 1, 0, 0 <sup>0</sup> , 2 <sup>0</sup> )	$K_{1/255}$
				(-0.0703, $7 \cdot 10^{-6}$ )	0.0703	$2 \cdot 10^{-16}$	(0, 1, 0, 0 <sup>0</sup> , 2 <sup>0</sup> )	$K_{1/255}$
				(-0.0936, 0.0001)	0.0936	$2 \cdot 10^{-25}$	(0, 0, 0, 6 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{1/255} + K_{2/4444} + K_{44/55}$
				(-0.1387, $3 \cdot 10^{-5}$ )	0.1387	$2 \cdot 10^{-9}$	(0, 1, 0, 0 <sup>0</sup> , 2 <sup>0</sup> )	$K_{1/255}$
				(-0.0028, 0.0003)	0.0028	$3 \cdot 10^{-157}$	(0, 0, 0, 6 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{1/255} + K_{2/4444} + K_{44/55}$
				(-0.0613, $5 \cdot 10^{-6}$ )	0.0613	$2 \cdot 10^{-17}$	(0, 1, 0, 0 <sup>0</sup> , 2 <sup>0</sup> )	$K_{1/255}$
21	(0, 1, 0, 0 <sup>0</sup> , 2 <sup>0</sup> )	9339.77	$1 \cdot 10^{-6}$	(-0.0703, $7 \cdot 10^{-6}$ )	0.0703	$7 \cdot 10^{-34}$	(0, 1, 0, 0 <sup>0</sup> , 2 <sup>0</sup> )	$K_{1/255}$
				(-0.0936, 0.0001)	0.0936	$6 \cdot 10^{-14}$	(0, 0, 0, 4 <sup>-2</sup> , 2 <sup>2</sup> )	$K_{1/255} + K_{2/4444}$
				(-0.1387, $3 \cdot 10^{-5}$ )	0.1387	$2 \cdot 10^{-9}$	(0, 0, 0, 4 <sup>2</sup> , 2 <sup>-2</sup> )	$K_{1/255} + K_{2/4444}$
				(-0.0028, 0.0003)	0.0028	$3 \cdot 10^{-157}$	(1, 0, 0, 0 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{1/255}$
				(-0.0613, $5 \cdot 10^{-6}$ )	0.0613	$2 \cdot 10^{-17}$	(1, 0, 0, 0 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{1/255}$
22	(0, 0, 0, 6 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	10038.12	$2 \cdot 10^{-5}$	(-0.0703, $7 \cdot 10^{-6}$ )	0.0703	$7 \cdot 10^{-34}$	(0, 0, 0, 6 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{2/4444} + K_{44/55}$
				(-0.0936, 0.0001)	0.0936	$6 \cdot 10^{-14}$	(1, 0, 0, 0 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{1/255}$
				(-0.1387, $3 \cdot 10^{-5}$ )	0.1387	$2 \cdot 10^{-9}$	(0, 0, 0, 6 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{2/4444} + K_{44/55}$
				(-0.0028, 0.0003)	0.0028	$3 \cdot 10^{-157}$	(1, 0, 0, 0 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{1/255}$
				(-0.0613, $5 \cdot 10^{-6}$ )	0.0613	$2 \cdot 10^{-17}$	(0, 0, 0, 4 <sup>-2</sup> , 2 <sup>2</sup> )	$K_{1/255} + K_{2/4444}$



Таблица 4 – Продолжение

№	Полиада, Состояние, ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4^l, \nu_5^l$ )	Колебательная энергия, $\text{см}^{-1}$	Абсолютная погреш- ность, $\text{см}^{-1}$	Координата точки Каца, ( $\text{Re}\lambda_i, \text{Im}\lambda_i$ )	Модуль, $ \lambda_i $	Стабильность, $\sigma_i$	Партнерное состо- яние	Тип резо- нанса			
				(-0.0703, $7 \cdot 10^{-6}$ )	0.0703	$3 \cdot 10^{-27}$	(0, 1, 0, $0^0, 2^0$ )	$K_{2/4444} + K_{44/55}$			
							(0, 1, 0, $0^0, 2^0$ )	$K_{2/4444} + K_{44/55}$			
							(1, 0, 0, $0^0, 0^0$ )	$K_{2/4444} + K_{44/55} + K_{1/255}$			
							(0, 1, 0, $2^0, 0^0$ )	$K_{2/4444}$			
							(0, 0, 0, $4^{-2}, 2^2$ )	$K_{44/55}$			
23	(0, 0, 0, $5^{-1}, 1^1$ )	10135.28	$1 \cdot 10^{-3}$	(0.1446, $1 \cdot 10^{-7}$ )	0.1446	$1 \cdot 10^{-25}$	(0, 2, 0, $0^0, 0^0$ )	$K_{22/444455} + K_{44/55}$ (Новый)			
							(-0.0900, $4 \cdot 10^{-5}$ )	0.0900	$1 \cdot 10^{-24}$	(0, 0, 1, $0^0, 0^0$ )	$K_{2/4444}$
										(0, 1, 0, $1^1, 1^{-1}$ )	$K_{3/245}$
										(0, 1, 0, $1^1, 1^{-1}$ )	$K_{2/4444}$
										(0, 0, 0, $3^3, 3^{-3}$ )	$K_{44/55}$
24	(0, 0, 0, $5^1, 1^{-1}$ )	10081.90	$8 \cdot 10^{-10}$	(-0.1357, 0.0004)	0.1357	$1 \cdot 10^{-21}$	(0, 1, 0, $1^{-1}, 1^1$ )	$K_{2/4444}$			
										(0, 0, 0, $3^{-1}, 3^1$ )	$K_{44/55}$
										(0, 0, 0, $3^{-3}, 3^3$ )	$K_{44/55}$
										(0, 2, 0, $0^0, 0^0$ )	$K_{22/444455}$ (Новый)
										(-0.0936, 0.0001)	0.0936
25	(0, 0, 0, $4^{-2}, 2^2$ )	10310.54	$2 \cdot 10^{-3}$	(0.0111, $6 \cdot 10^{-10}$ )	0.0111	$2 \cdot 10^{-92}$	(0, 1, 0, $0^0, 2^0$ )	$K_{2/4444}$			
										(0, 0, 0, $6^0, 0^0$ )	$K_{44/55}$
										(0, 0, 0, $2^{-2}, 4^2$ )	$K_{44/55}$
										(0, 0, 0, $2^{-2}, 4^2$ )	$K_{44/55}$
										(0, 0, 0, $2^2, 4^2$ )	$K_{44/55}$
26	(0, 0, 0, $4^0, 2^0$ )	10159.89	$4 \cdot 10^{-10}$	(-0.1380, 0.1155)	0.1799	$5 \cdot 10^{-15}$	(0, 0, 0, $2^2, 4^2$ )	$K_{44/55}$			
										(0, 0, 0, $2^2, 4^2$ )	$K_{44/55}$
										(0, 0, 0, $2^2, 4^2$ )	$K_{44/55}$
										(0, 0, 0, $2^2, 4^2$ )	$K_{44/55}$
										(0, 0, 0, $2^2, 4^2$ )	$K_{44/55}$
27	(0, 0, 0, $4^2, 2^{-2}$ )	10145.38	$6 \cdot 10^{-6}$	(-0.1387, $3 \cdot 10^{-5}$ )	0.1387	$2 \cdot 10^{-11}$	(1, 0, 0, $0^0, 0^0$ )	$K_{1/255} + K_{2/4444}$			

Таблица 4 – Продолжение

№.	Полиада, Состояние, ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4^l, \nu_5^l$ )	Колебательная энергия, $\text{см}^{-1}$	Абсолютная погреш- ность, $\text{см}^{-1}$	Координата точки Каца, ( $\text{Re}\lambda_i, \text{Im}\lambda_i$ )	Модуль, $ \lambda_i $	Стабильность, $\sigma_i$	Партнерное состо- яние	Тип резо- нанса
28	(0, 2, 0, 0 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	9832.52	$2 \cdot 10^{-11}$	(-0.1428, 0.0130)	0.1434	$6 \cdot 10^{-16}$	(0, 0, 0, 2 <sup>-2</sup> , 4 <sup>2</sup> )	$K_{44/55}$
				(0.1837, $2 \cdot 10^{-9}$ )	0.1837	$2 \cdot 10^{-88}$	(0, 2, 0, 0 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{22/444455}$
				(0.0111, $6 \cdot 10^{-10}$ )	0.0111	$2 \cdot 10^{-93}$	(0, 0, 0, 4 <sup>-2</sup> , 2 <sup>2</sup> )	$K_{22/444455}$
				(-0.0546, $8 \cdot 10^{-8}$ )	0.0546	$1 \cdot 10^{-16}$	(0, 0, 0, 2 <sup>-2</sup> , 4 <sup>2</sup> )	$K_{22/444455} + K_{44/55}$
29	(0, 0, 0, 3 <sup>-3</sup> , 3 <sup>3</sup> )	10219.61	$5 \cdot 10^{-8}$	(0.1446, $1 \cdot 10^{-7}$ )	0.1446	$7 \cdot 10^{-33}$	(0, 0, 0, 6 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{22/444455} + K_{44/55}$
				(0.1837, $2 \cdot 10^{-9}$ )	0.1837	$1 \cdot 10^{-78}$	(0, 0, 0, 4 <sup>2</sup> , 2 <sup>-2</sup> )	$K_{22/444455}$
				(-0.2303, 0.0004)	0.2303	$1 \cdot 10^{-11}$	(0, 0, 0, 3 <sup>-3</sup> , 3 <sup>3</sup> )	$K_{2/4444} + K_{44/55}$
				(-0.0309, 0.3421)	0.3435	$3 \cdot 10^{-11}$	(0, 0, 0, 5 <sup>1</sup> , 1 <sup>-1</sup> )	$K_{44/55}$
30	(0, 0, 0, 3 <sup>-1</sup> , 3 <sup>1</sup> )	10333.75	$9 \cdot 10^{-4}$	(-0.1438, 0.0802)	0.1647	$2 \cdot 10^{-15}$	(0, 0, 0, 5 <sup>1</sup> , 1 <sup>-1</sup> )	$K_{44/55}$
				(-0.0092, 0.2859)	0.2861	$2 \cdot 10^{-11}$	(0, 0, 0, 1 <sup>-1</sup> , 5 <sup>1</sup> )	$K_{44/55}$
31	(0, 0, 0, 3 <sup>1</sup> , 3 <sup>-1</sup> )	10217.26	$3 \cdot 10^{-4}$	(0.1696, 0.0001)	0.1696	$9 \cdot 10^{-14}$	(0, 0, 1, 0 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{2/4444} + K_{44/55}$
				(-0.2064, 0.0003)	0.2064	$1 \cdot 10^{-8}$	(0, 1, 0, 1 <sup>1</sup> , 1 <sup>-1</sup> )	$K_{2/4444} + K_{44/55}$
32	(0, 0, 0, 3 <sup>3</sup> , 3 <sup>-3</sup> )	10414.81	$2 \cdot 10^{+2}$	(0.1280, 0.0001)	0.1280	$5 \cdot 10^{-14}$	(0, 0, 1, 0 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{2/4444} + K_{44/55}$
				(-0.0997, 0.0811)	0.1285	$1 \cdot 10^{-16}$	(0, 0, 0, 5 <sup>-1</sup> , 1 <sup>1</sup> )	$K_{44/55}$
				(-0.1518, 0.0005)	0.1518	$1 \cdot 10^{-8}$	(0, 1, 0, 1 <sup>1</sup> , 1 <sup>-1</sup> )	$K_{2/4444} + K_{44/55}$
				(-0.0156, 0.2065)	0.2070	$4 \cdot 10^{-12}$	(0, 0, 0, 1 <sup>1</sup> , 5 <sup>-1</sup> )	$K_{44/55}$
33	(0, 0, 0, 2 <sup>-2</sup> , 4 <sup>2</sup> )	10549.75	$1 \cdot 10^{+1}$	(-0.0546, $8 \cdot 10^{-8}$ )	0.0546	$2 \cdot 10^{-39}$	(0, 2, 0, 0 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{22/444455} + K_{44/55}$
				(-0.1428, 0.0130)	0.1434	$1 \cdot 10^{-9}$	(0, 0, 0, 4 <sup>2</sup> , 2 <sup>-2</sup> )	$K_{44/55}$
				(-0.1003, 0.1049)	0.1451	$1 \cdot 10^{-12}$	(0, 0, 0, 4 <sup>-2</sup> , 2 <sup>2</sup> )	$K_{44/55}$
				(-0.0751, 0.1982)	0.2119	$2 \cdot 10^{-9}$	(0, 0, 0, 4 <sup>-2</sup> , 2 <sup>2</sup> )	$K_{44/55}$
				(0.0618, 0.2481)	0.2556	$6 \cdot 10^{-9}$	(0, 0, 0, 0 <sup>0</sup> , 6 <sup>0</sup> )	$K_{44/55}$
34	(0, 0, 0, 2 <sup>0</sup> , 4 <sup>0</sup> )	10363.91	$2 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-	-
35	(0, 0, 0, 2 <sup>2</sup> , 4 <sup>-2</sup> )	10426.63	$1 \cdot 10^{-3}$	(-0.1380, 0.1155)	0.1799	$1 \cdot 10^{-9}$	(0, 0, 0, 4 <sup>0</sup> , 2 <sup>0</sup> )	$K_{44/55}$

Таблица 4 – Продолжение

No.	Полиада, Состояние, ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4^l, \nu_5^l$ )	Колебательная энергия, $\text{см}^{-1}$	Абсолютная погреш- ность, $\text{см}^{-1}$	Координата точки Каца, ( $\text{Re}\lambda_i, \text{Im}\lambda_i$ )	Модуль, $ \lambda_i $	Стабильность, $\sigma_i$	Партнерное состо- яние	Тип резо- нанса
36	(0, 0, 0, 1 <sup>-1</sup> , 5 <sup>1</sup> )	10495.36	$2 \cdot 10^{-3}$	(-0.1324, 0.1226)	0.1804	$2 \cdot 10^{-19}$	(0, 0, 0, 4 <sup>0</sup> , 2 <sup>0</sup> )	$K_{44/55}$
				(-0.0973, 0.2529)	0.2709	$4 \cdot 10^{-12}$	(0, 0, 0, 4 <sup>0</sup> , 2 <sup>0</sup> )	$K_{44/55}$
				( 0.1551, 0.3769)	0.4075	$2 \cdot 10^{-8}$	(0, 1, 0, 2 <sup>-2</sup> , 2 <sup>2</sup> )	$K_{2/55}$
				( 0.3827, 0.1781)	0.4221	$2 \cdot 10^{-12}$	(0, 0, 1, 1 <sup>1</sup> , 1 <sup>-1</sup> )	$K_{3/4555}$
				( 0.5430, 0.1455)	0.5624	$8 \cdot 10^{-9}$	(0, 0, 1, 1 <sup>1</sup> , 1 <sup>-1</sup> )	$K_{3/4555}$
37	(0, 0, 0, 1 <sup>1</sup> , 5 <sup>-1</sup> )	10624.37	$1 \cdot 10^{+2}$	(-0.0092, 0.2859)	0.2861	$8 \cdot 10^{-13}$	(0, 0, 0, 3 <sup>-1</sup> , 3 <sup>1</sup> )	$K_{44/55}$
				( 0.2069, 0.2784)	0.3469	$1 \cdot 10^{-8}$	(0, 1, 0, 3 <sup>1</sup> , 1 <sup>-1</sup> )	$K_{44/55}$
38	(0, 0, 0, 0 <sup>0</sup> , 6 <sup>0</sup> )	10821.96	$1 \cdot 10^{+2}$	( 0.1245, 0.0004)	0.1245	$1 \cdot 10^{-29}$	(0, 0, 1, 2 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{34/555}$
				(-0.0156, 0.2065)	0.2070	$5 \cdot 10^{-14}$	(0, 0, 0, 3 <sup>3</sup> , 3 <sup>-3</sup> )	$K_{44/55}$
				( 0.0061, $1 \cdot 10^{-11}$ )	0.0061	$1 \cdot 10^{-111}$	(0, 1, 0, 4 <sup>0</sup> , 0 <sup>0</sup> )	$K_{2/55} + 2K_{44/55}$ (Новый)
				( 0.0618, 0.2481)	0.2556	$8 \cdot 10^{-10}$	(0, 0, 0, 2 <sup>-2</sup> , 4 <sup>2</sup> )	$K_{44/55}$

## Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Разработан математический аппарат на основе нормально-упорядоченных операторов угловых моментов и  $D$  функции Вигнера, позволяющий эффективно реализовывать метод контактных преобразований (КП) гамильтониана Ватсона и оператора дипольного момента полужестких молекул типа асимметричного волчка.
2. Разработан алгоритм для эффективной реализации КП и моделирования колебательно-вращательных спектров, а также предсказания параметров эффективного гамильтониана вплоть до шестого порядка теории возмущений.
3. Разработана рекуррентная формула теории возмущений Релея-Шредингера в наличии вырождения, позволяющая получить ряды теории возмущений произвольного порядка для линейных молекул, молекул типа симметричного и сферического волчка.
4. Проиллюстрировано поведение расходимости рядов ТВРШ в зависимости от положения сингулярной точки на комплексной плоскости с помощью предложенной двумерной системы.
5. На примере трехатомной молекулы диоксида серы было предсказаны редуцированные вращательные параметры эффективных гамильтониана вплоть до октичных включительно для трех фундаментальных полос и слабой полосы  $2\nu_2$  при помощи разработанного математического аппарата и эффективного алгоритма для реализации метода контактных преобразований. При этом использование неэмпирических молекулярных постоянных на MP2/aug-cc-pVQZ уровне обеспечивает соответствие с экспериментальными данными со средними относительными отклонениями не хуже 1.5% для квартичных, 10% для секстичных и 30% для октичных постоянных. Моделированы списки линий диоксида серы  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$  в соответственных частотных интервалах. Полученные списки линий были проанализированы сравнением с использованием данных из международной базы Хитрана.
6. Были исследованы поведение рядов ТВРШ и сингулярная структура колебательных состояний линейной молекулы ацетилена  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  с

использованием неэмпирического квартичного силового поля. С помощью разработанного метода теоретически подтверждена резонансная структура линейной молекулы ацетилена, определенная ранее в ходе эксперимента, и предсказаны межполиадные резонансы, возникающие в высоковозбужденной области ИК-спектра молекулы ацетилена.

Разработанные методы возмущений (колебательный метод ресуммирования и метод контактных преобразований) имеют многочисленные приложения как в теории, так и в поддержке практических исследований. В первую очередь, разработанная программная реализация на основе метода контактных преобразований предоставляет надежное и гибкое обеспечение для рассмотрения инфракрасного/микроволнового спектров высокого разрешения. Полученные спектроскопические постоянные и списки линий служат как поддержкой начальной интерпретации экспериментального спектра (например, дополнением при анализе опущенных спектральных переходов), так и верификацией подогнанных и расчетных моделей гамильтониана. Разработанный математический аппарат предоставляет универсальный способ исследования молекул типа асимметричного волчка, потому что реализация метода контактных преобразований с его использованием не требует явного учета симметрии конкретных молекул. Разный порядок теории возмущений, реализованный в программном обеспечении, представляет систематическую вычислительную стратегию для моделирования колебательно-вращательных спектров и предсказания параметров эффективного гамильтониана на разном уровне приближения. Разработанный колебательный метод ресуммирования представляет новый и универсальный способ определения резонансную структуру молекул, по которой может построить достоверный блок-диагональный (эффективный) гамильтониан при помощи контактных преобразований.

Разработанные в рамках излагаемой работы методы рекомендуются к применению в ряде физико-химических задач. Информация, полученная в результате теоретического анализа ИК-спектроскопии высокого разрешения, предоставляет систематизированное знание ядерного движения, что позволяет провести качественную и количественную идентификацию как материнских молекул, так и их изотопологов. Точное решение уравнения Шредингера, описывающее внутреннее движение молекул, позволяет рассматривать внутреннюю сумму по состояниям газофазных молекул (следовательно, рассматривать термодинамические свойства газофазных сред) и дальнейший динамический

процесс, связанный с перераспределением энергии (т.н. внутри-молекулярная колебательная динамика). В результате решения обратной спектроскопической задачи также можно определить точные геометрические параметры молекул. Высококачественная информация, полученная в результате интерпретации спектра высокого разрешения, также необходимо для построения высокоточной поверхности потенциальной энергии и дипольного момента и для дистанционного исследования атмосфер земли, межзвездной среды и экзопланета.

В заключение автор выражает благодарность и большую признательность научному руководителю, доктору физико-математических наук, Краснощек С. В. за поддержку, помощь, обсуждение результатов и научное руководство в ходе аспирантской учебы. Автор также выражает благодарность доктору химических наук Немухину А. В., доктору физико-математических наук Хреновой М. Г. за помощь, оказанную при работе над диссертацией, доктору физико-математических наук Ляховичу С. Л., доктору физико-математических наук Уленикову О. Н., доктору физико-математических наук Бехтеревой Е. С., доктору физико-математических наук Перевалову В. И. за ценные советы и консультации в ходе выполнения полевых исследований, руководителю иностранного отдела химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Белоусовой М. Е. и коллективу работников лаборатории квантовой химии и молекулярного моделирования кафедры физической химии за помощь в проведении полевых работ. Отдельная благодарность моей маме и жене за понимание, неоценимую помощь, поддержку на всех этапах работы над диссертацией.

## Список литературы

1. *Sigrist M. W.* High-resolution Infrared Laser Spectroscopy and Gas Sensing Applications // Handbook of High-resolution Spectroscopy. — John Wiley Sons, Ltd, 2011.
2. *Rey M., Nikitin A. V., Tyuterev V. G.* Convergence of normal mode variational calculations of methane spectra: Theoretical linelist in the icosad range computed from potential energy and dipole moment surfaces // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2015. — Vol. 164. — P. 207—220.
3. *Thompson C. D., Robertson E. G., McNaughton D.* Reading between the lines: Exposing underlying features of high resolution infrared spectra ( $\text{CHClF}_2$ ) // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2003. — Vol. 5, no. 10. — P. 1996—2000.
4. *Rey M., Nikitin A. V., Tyuterev V. G.* Complete nuclear motion Hamiltonian in the irreducible normal mode tensor operator formalism for the methane molecule // The Journal of Chemical Physics. — 2012. — June. — Vol. 136, no. 24.
5. *Gordon I.* [et al.]. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2022. — Vol. 277. — P. 107949.
6. *Snels M., Horká-Zelenková V., Hollenstein H., Quack M.* High-Resolution FTIR and Diode Laser Spectroscopy of Supersonic Jets // Handbook of High-resolution Spectroscopy. — John Wiley Sons, Ltd, 2011.
7. *Puzzarini C., Bloino J., Tasinato N., Barone V.* Accuracy and Interpretability: The Devil and the Holy Grail. New Routes across Old Boundaries in Computational Spectroscopy // Chemical Reviews. — 2019. — Vol. 119, no. 13. — P. 8131—8191.
8. *Barone V.* Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach // The Journal of Chemical Physics. — 2005. — Vol. 122, no. 1. — P. 014108.

9. *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. — Vol. 16, no. 5. — P. 1759—1787.
10. *Tennyson J., Kostin M. A., Barletta P., Harris G. J., Polyansky O. L., Ramanlal J., Zobov N. F.* DVR3D: a program suite for the calculation of rotation-vibration spectra of triatomic molecules // *Computer Physics Communications.* — 2004. — Vol. 163, no. 2. — P. 85—116.
11. *Schwenke D. W.* Variational Calculations of Rovibrational Energy Levels and Transition Intensities for Tetratomic Molecules // *The Journal of Physical Chemistry.* — 1996. — Vol. 100, no. 8. — P. 2867—2884.
12. *Yurchenko S. N., Thiel W., Jensen P.* Theoretical ROVibrational Energies (TROVE): A robust numerical approach to the calculation of rovibrational energies for polyatomic molecules // *Journal of Molecular Spectroscopy.* — 2007. — Vol. 245, no. 2. — P. 126—140.
13. *Erfort S., Tschöpe M., Rauhut G.* Toward a fully automated calculation of rovibrational infrared intensities for semi-rigid polyatomic molecules // *The Journal of Chemical Physics.* — 2020. — Vol. 152, no. 24. — P. 244104.
14. *Bowman J. M.* *Vibrational Dynamics of Molecules.* — World Scientific, 2022.
15. *Махнев В. Ю.* Высокоточные квантовохимические расчеты спектров молекулярной системы HCN/HNC : дис. ... канд. / Махнев Владимир Юрьевич. — Нижний Новгород : Институт прикладной физики РАН, 2021. — С. 130.
16. *Rao K. N., Mathews C. Weldon .* *Molecular spectroscopy: modern research* / edited by K. Narahari Rao and C. Weldon Mathews. — Academic Press New York, 1972.
17. *Mendolicchio M., Bloino J., Barone V.* General Perturb-Then-Diagonalize Model for the Vibrational Frequencies and Intensities of Molecules Belonging to Abelian and Non-Abelian Symmetry Groups // *Journal of Chemical Theory and Computation.* — 2021. — Vol. 17, no. 7. — P. 4332—4358.
18. *Van Vleck J. H.* On  $\sigma$ -Type Doubling and Electron Spin in the Spectra of Diatomic Molecules // *Phys. Rev.* — 1929. — Apr. — Vol. 33, no. 4. — P. 467—506.



19. *Wilson E. B., Howard J. B.* The Vibration-Rotation Energy Levels of Polyatomic Molecules I. Mathematical Theory of Semirigid Asymmetrical Top Molecules // The Journal of Chemical Physics. — 1936. — Vol. 4, no. 4. — P. 260—268.
20. *Shaffer W. H., Nielsen H. H., Thomas L. H.* The Rotation-Vibration Energies of Tetrahedrally Symmetric Pentatomic Molecules. I // Phys. Rev. — 1939. — Nov. — Vol. 56, no. 9. — P. 895—907.
21. *Goldsmith M., Amat G., Nielsen H. H.* Higher Order Rotation-Vibration Energies of Polyatomic Molecules. I // The Journal of Chemical Physics. — 1956. — Vol. 24, no. 6. — P. 1178—1182.
22. *Amat G., Goldsmith M., Nielsen H. H.* Higher Order Rotation-Vibration Energies of Polyatomic Molecules. II // The Journal of Chemical Physics. — 1957. — Vol. 27, no. 4. — P. 838—844.
23. *Amat G., Nielsen H. H.* Higher Order Rotation-Vibration Energies of Polyatomic Molecules. III // The Journal of Chemical Physics. — 1957. — Vol. 27, no. 4. — P. 845—850.
24. *Amat G., Nielsen H. H.* Higher Order Rotation-Vibration Energies of Polyatomic Molecules. IV // The Journal of Chemical Physics. — 1958. — Vol. 29, no. 3. — P. 665—672.
25. *Primas H.* Generalized Perturbation Theory in Operator Form // Rev. Mod. Phys. — 1963. — July. — Vol. 35, no. 3. — P. 710—711.
26. *Birss F. W., Choi J. H.* Contact Transformation and Its Application to the Vibrational Hamiltonian // Phys. Rev. A. — 1970. — Oct. — Vol. 2, no. 4. — P. 1228—1238.
27. *Макушкин Ю. С., Тютерева В. Г.* Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. — Новосибирск : АН СССР. Сиб. отд-ние. Ин-т оптики атмосферы, 1984. — 239 с.
28. *Watson J. K. G.* Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric-Top Molecules // The Journal of Chemical Physics. — 1967. — Vol. 46, no. 5. — P. 1935—1949.
29. *Watson J. K. G.* Determination of Centrifugal-Distortion Coefficients of Asymmetric-Top Molecules. II. Dreizler, Dendl, and Rudolph's Results // The Journal of Chemical Physics. — 1968. — Vol. 48, no. 1. — P. 181—185.

30. *Watson J. K. G.* Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric-Top Molecules. III. Sextic Coefficients // *The Journal of Chemical Physics*. — 1968. — Vol. 48, no. 10. — P. 4517—4524.
31. *Aliev M., Watson J. K.* Calculated sextic centrifugal distortion constants of polyatomic molecules // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1976. — Vol. 61, no. 1. — P. 29—52.
32. *Papoušek D., Aliev M. R.* *Molecular vibrational-rotational spectra*. — Netherlands : Elsevier Scientific, 1982.
33. *Gaw J., Willetts A., Green W. H., Handy N.* Spectro: a Program for the Derivation of Spectroscopic Constants from Provided Quartic Force Fields and Cubic Dipole Fields // *Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics*. — 1991. — P. 169.
34. *Watson J. K.* The vibrational dependence of quartic centrifugal distortion // *Journal of Molecular Structure*. — 2005. — Vol. 742, no. 1. — P. 91—98.
35. *Watson J. K.* Calculated octic centrifugal distortion coefficients of non-linear molecules // *Journal of Molecular Structure*. — 2006. — Vol. 795, no. 1. — P. 263—270.
36. *Gong J. Z., Matthews D. A., Changala P. B., Stanton J. F.* Fourth-order vibrational perturbation theory with the Watson Hamiltonian: Report of working equations and preliminary results // *The Journal of Chemical Physics*. — 2018. — Vol. 149, no. 11. — P. 114102.
37. *Sibert E. L.* Theoretical studies of vibrationally excited polyatomic molecules using canonical Van Vleck perturbation theory // *The Journal of Chemical Physics*. — 1988. — Vol. 88, no. 7. — P. 4378—4390.
38. *McCoy A. B., III E. L. S.* An algebraic approach to calculating rotation-vibration spectra of polyatomic molecules // *Molecular Physics*. — 1992. — Vol. 77, no. 4. — P. 697—708.
39. *Lamouroux J., Tashkun S. A., Tyuterev V. 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 // *Chemical Physics Letters*. — 2008. — Vol. 452, no. 1. — P. 225—231.

40. *Tyuterev V., Tashkun S., Rey M., Kochanov R., Nikitin A., Delahaye T.* Accurate Spectroscopic Models for Methane Polyads Derived from a Potential Energy Surface Using High-Order Contact Transformations // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2013. — Vol. 117, no. 50. — P. 13779—13805.
41. *Matthews D. A., Stanton J. F.* Quantitative analysis of Fermi resonances by harmonic derivatives of perturbation theory corrections // *Molecular Physics*. — 2009. — Vol. 107, no. 3. — P. 213—222.
42. *Martin J. M. L., Lee T. J., Taylor P. R., François J.-P.* The anharmonic force field of ethylene, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, by means of accurate ab initio calculations // *The Journal of Chemical Physics*. — 1995. — Vol. 103, no. 7. — P. 2589—2602.
43. *Kuhler K. M., Truhlar D. G., Isaacson A. D.* General method for removing resonance singularities in quantum mechanical perturbation theory // *The Journal of Chemical Physics*. — 1996. — Vol. 104, no. 12. — P. 4664—4671.
44. *Yang Q., Mendolicchio M., Barone V., Bloino J.* Accuracy and Reliability in the Simulation of Vibrational Spectra: A Comprehensive Benchmark of Energies and Intensities Issuing From Generalized Vibrational Perturbation Theory to Second Order (GVPT2) // *Frontiers in Astronomy and Space Sciences*. — 2021. — Vol. 8.
45. *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 // *The Journal of Chemical Physics*. — 2014. — Vol. 141, no. 23. — P. 234114.
46. *Duchko A. N., Bykov A. D.* Resummation of divergent perturbation series: Application to the vibrational states of H<sub>2</sub>CO molecule // *The Journal of Chemical Physics*. — 2015. — Vol. 143, no. 15. — P. 154102.
47. *Дучко А. Н.* Численное исследование аналитических свойств колебательной и колебательно-вращательной энергии молекул : дис. . . . канд. / Дучко Андрей Николаевич. — Томск : Институт оптики атмосферы СО РАН, 2017. — С. 144.
48. *Wilson E. B., Decius J. C., Cross P. C., Sundheim B. R.* *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. — 1955.

49. *Watson J. K.* Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian // *Molecular Physics*. — 1968. — Vol. 15, no. 5. — P. 479—490.
50. *Watson J. K.* The vibration-rotation Hamiltonian of linear molecules // *Molecular Physics*. — 1970. — Vol. 19, no. 4. — P. 465—487.
51. *Eckart C.* Some Studies Concerning Rotating Axes and Polyatomic Molecules // *Phys. Rev.* — 1935. — Apr. — Vol. 47, no. 7. — P. 552—558.
52. *Oka T.* Vibration—Rotation Interaction in Symmetric-Top Molecules and the Splitting between A1 and A2 Levels // *The Journal of Chemical Physics*. — 1967. — Vol. 47, no. 12. — P. 5410—5426.
53. *Sibert E. L.* VANVLEK: An algebraic manipulation program for canonical Van Vleck perturbation theory // *Computer Physics Communications*. — 1988. — Vol. 51, no. 1. — P. 149—160.
54. *Hall B. C.* Lie Groups, Lie Algebras, and Representations: An Elementary Introduction. — Springer, 2003. — (Graduate Texts in Mathematics №222).
55. *Jørgensen F., Pedersen T., Chedin A.* A projector formulation for the Van Vleck transformation // *Molecular Physics*. — 1975. — Vol. 30, no. 5. — P. 1377—1395.
56. *Cheglov A. E., Ulenikov O. N., Zhilyakov A. S., Cherepanov V. N., Makushkin Y. S., Malikova A. B.* On the determination of spectroscopic constants as functions of intramolecular parameters // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. — 1989. — Vol. 22, no. 7. — P. 997.
57. *Krasnoshchekov S. V., Chang X.* Ladder operators for Morse oscillator and a perturbed vibrational problem // *International Reviews in Physical Chemistry*. — 2019. — Vol. 38, no. 1. — P. 63—113.
58. *Chang X., Krasnoshchekov S. V., Pupyshv V. I., Millionshchikov D. V.* Normal ordering of the  $su(1, 1)$  ladder operators for the quasi-number states of the Morse oscillator // *Physics Letters A*. — 2020. — Vol. 384, no. 19. — P. 126493.
59. *Chang X., Millionshchikov D. V., Efremov I. M., Krasnoshchekov S. V.* Normal ordering of the angular momentum cylindrical ladder operators and their products with Wigner  $D_{0,1}$  functions // *The Journal of Chemical Physics*. — 2023. — Vol. 158, no. 10. — P. 104802.

60. *Wigner E.* Group Theory and its Appln. to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra (expanded). — Academic Press, 1959.
61. *Edmonds A. R.* Angular Momentum in Quantum Mechanics. — Princeton, N.J., Princeton University Press, 1957. — (Princeton Landmarks in Mathematics and Physics; Investigations in Physics, 49).
62. *Varshalovich D. A., Moskalev A. N., Khersonskii V. K.* Quantum Theory of Angular Momentum. — World Scientific, 1988.
63. *Albert S., Hollenstein H., Quack M., Willeke M.* Rovibrational analysis of the  $\nu_4, 2\nu_6$  Fermi resonance band of CH<sub>3</sub>ClF<sub>2</sub> by means of a polyad Hamiltonian involving the vibrational levels  $\nu_4$ ,  $2\nu_6, \nu_6 + \nu_9$  and  $2\nu_9$ , and comparison with ab initio calculations // Molecular Physics. — 2006. — Vol. 104, no. 16/17. — P. 2719—2735.
64. *Herman M., Perry D. S.* Molecular spectroscopy and dynamics: a polyad-based perspective // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2013. — Vol. 15, no. 25. — P. 9970—9993.
65. *Kellman M. E.* Approximate constants of motion for vibrational spectra of many-oscillator systems with multiple anharmonic resonances // The Journal of Chemical Physics. — 1990. — Vol. 93, no. 9. — P. 6630—6635.
66. *Kellman M. E., Chen G.* Approximate constants of motion and energy transfer pathways in highly excited acetylene // The Journal of Chemical Physics. — 1991. — Vol. 95, no. 11. — P. 8671—8672.
67. *Kellman M. E., Tyng V.* The Dance of Molecules: New Dynamical Perspectives on Highly Excited Molecular Vibrations // Accounts of Chemical Research. — 2007. — Vol. 40, no. 4. — P. 243—250.
68. *Bykov A., Naumenko O., Sinitsa L., Voronin B., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Lanquetin R.* High-Order Resonances in the Water Molecule // Journal of Molecular Spectroscopy. — 2001. — Vol. 205, no. 1. — P. 1—8.
69. *Lyulin O., Karlovets E., Jacquemart D., Lu Y., Liu A., Perevalov V.* Infrared spectroscopy of <sup>17</sup>O- and <sup>18</sup>O-enriched carbon dioxide in the 1700-8300 cm<sup>-1</sup> wavenumber region // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2012. — Vol. 113, no. 17. — P. 2167—2181.

70. *Perevalov B., Kassi S., Perevalov V., Tashkun S., Campargue A.* High sensitivity CW-CRDS spectroscopy of  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  between 5851 and  $7045\text{cm}^{-1}$ : Line positions analysis and critical review of the current databases // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 2008. — Vol. 252, no. 2. — P. 143—159.
71. *Perevalov B., Perevalov V., Campargue A.* A (nearly) complete experimental linelist for  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$  and  $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  by high-sensitivity CW-CRDS spectroscopy between 5851 and  $7045\text{cm}^{-1}$  // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2008. — Vol. 109, no. 14. — P. 2437—2462.
72. *Amyay B., Herman M., Fayt A., Campargue A., Kassi S.* Acetylene,  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ : Refined analysis of CRDS spectra around  $1.52\mu\text{m}$  // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 2011. — Vol. 267, no. 1. — P. 80—91.
73. *Fernandez F. M.* Introduction to perturbation theory in quantum mechanics. — New York : CRC press, 2000. — 269 p.
74. *Chang X., Dobrolyubov E. O., Krasnoshchekov S. V.* Fundamental studies of vibrational resonance phenomena by multivalued resummation of the divergent Rayleigh–Schrödinger perturbation theory series: deciphering polyad structures of three  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  isotopologues // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2022. — Vol. 24, issue 11. — P. 6655—6675.
75. *Chang X., Dobrolyubov E. O., Krasnoshchekov S. V.* Vibrational resonance analysis of linear molecules using resummation of divergent Rayleigh–Schrödinger perturbation theory series // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. — 2023. — Vol. 288. — P. 122071.
76. *Krasnoshchekov S. V., Dobrolyubov E. O., Chang X.* Hypofluorous acid (HOF): A molecule with a rare (1,-2,-1) vibrational resonance and (8,3,2) polyad structure revealed by Padé-Hermite resummation of divergent Rayleigh-Schrödinger perturbation theory series // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2021. — Vol. 268. — P. 107620.
77. *McCartin B. J.* Rayleigh-Schrödinger perturbation theory: Pseudoinverse formulation. — Hikari Limited Bulgaria, 2009.

78. *Amat G., Nielsen H. H.* Vibrational l-type doubling and l-type resonance in linear polyatomic molecules // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1958. — Vol. 2, no. 1. — P. 152—162.
79. *Hirschfelder J. O.* Formal Rayleigh-Schrödinger perturbation theory for both degenerate and non-degenerate energy states // *International Journal of Quantum Chemistry*. — 1969. — Vol. 3, no. 5. — P. 731—748.
80. *Löwdin P.-O.* Studies in perturbation theory: Part I. An elementary iteration-variation procedure for solving the Schrödinger equation by partitioning technique // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1963. — Vol. 10, no. 1. — P. 12—33.
81. *Borro A. F., Mills I. M., Venuti E.* Quartic anharmonic resonances in acetylenes and haloacetylenes // *The Journal of Chemical Physics*. — 1995. — Vol. 102, no. 10. — P. 3938—3944.
82. *Plíva J.* Molecular constants for the bending modes of acetylene  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1972. — Vol. 44, no. 1. — P. 165—182.
83. *Olsen J., Jørgensen P., Helgaker T., Christiansen O.* Divergence in Møller-Plesset theory: A simple explanation based on a two-state model // *The Journal of Chemical Physics*. — 2000. — Vol. 112, no. 22. — P. 9736—9748.
84. *Goodson D. Z.* Resummation methods // *WIREs Computational Molecular Science*. — 2012. — Vol. 2, no. 5. — P. 743—761.
85. *Sergeev A. V., Goodson D. Z.* Singularities of Møller-Plesset energy functions // *The Journal of Chemical Physics*. — 2006. — Vol. 124, no. 9. — P. 094111.
86. *Bender C. M., Wu T. T.* Anharmonic Oscillator // *Phys. Rev.* — 1969. — Aug. — Vol. 184, no. 5. — P. 1231—1260.
87. *Simon B.* Large orders and summability of eigenvalue perturbation theory: A mathematical overview // *International Journal of Quantum Chemistry*. — 1982. — Vol. 21, no. 1. — P. 3—25.
88. *Carl M. Bender S. A. O.* ( *Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers I: Asymptotic Methods and Perturbation Theory*. — 1st ed. — Springer-Verlag New York, 1999.

89. *Núñez M. A.* Summation of perturbation series of eigenvalues and eigenfunctions of anharmonic oscillators // *Phys. Rev. E.* — 2003. — Vol. 68, no. 1. — P. 016703.
90. *Fried L. E., Ezra G. S.* Avoided crossings and resummation of nearly resonant molecular vibrations: Reconstruction of an effective secular equation // *The Journal of Chemical Physics.* — 1989. — Vol. 90, no. 11. — P. 6378—6390.
91. *Bykov A., Kalinin K.* Calculation of vibrational energy levels of triatomic molecules with the  $C_{2v}$  and  $C_s$  symmetries by summing divergent series of the Rayleigh-Schrödinger perturbation theory // *Opt. Spectrosc.* — 2012. — Vol. 112. — P. 420—430.
92. *Bykov A., Kalinin K., Duchko A.* Calculation of vibrational HDO energy levels: Analysis of perturbation theory series // *Opt. Spectrosc.* — 2013. — Vol. 114. — P. 359—367.
93. *Bykov A., Duchko A., Kalinin K.* Calculation of the energy levels of excited vibrational states of the HD16O molecule by summing divergent series of the Rayleigh-Schrödinger perturbation theory. The shift of zero-order levels // *Opt. Spectrosc.* — 2014. — Vol. 116. — P. 557—563.
94. *Bykov A.* Resummation of the Rayleigh-Schrödinger perturbation series. Vibrational energy levels of the H<sub>2</sub>S molecule. // *Molecular Physics.* — 2021. — Vol. 119, no. 9. — e1886362.
95. *Bykov A., Duchko A.* Classification of vibrational resonances in the energy spectrum of the formaldehyde molecule and Katz's branch points // *Opt. Spectrosc.* — 2016. — Vol. 120. — P. 669—679.
96. *Paszkowski S.* Recurrence Relations in Padé-Hermite Approximation // *J. Comput. Appl. Math.* — 1987. — Vol. 19, no. 1. — P. 99—107.
97. *Baker G. A., Lubinsky D. S.* Convergence Theorems for Rows of Differential and Algebraic Hermite-Padé' Approximations // *J. Comput. Appl. Math.* — 1987. — Vol. 18, no. 1. — P. 29—52.
98. *Baker G. A., Graves-Morris P. R.* Results on Sequences of Hermite-Padé', Integral Approximants // *J. Comput. Appl. Math.* — 1993. — Aug. — Vol. 47, no. 2. — P. 241—252.



99. *Xuanhao Chang K. S. V.* Ab Initio Solution of the Vibration-Rotation Problem with Watson Hamiltonian by Van Vleck Operator Perturbation Theory // The 26th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy PRAHA2022. — 2022.
100. *Frisch M.* [et al.]. GAUSSIAN09. Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA. — 2009. — Gaussian Inc. Wallingford CT.
101. *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 // The Journal of Physical Chemistry A. — 2012. — Vol. 116, no. 14. — P. 3691—3709.
102. *Krasnoshchekov S. V., Stepanov N. F.* Polyad quantum numbers and multiple resonances in anharmonic vibrational studies of polyatomic molecules // The Journal of Chemical Physics. — 2013. — Vol. 139, no. 18. — P. 184101.
103. *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 // The Journal of Physical Chemistry A. — 2013. — Feb. — Vol. 117, no. 14. — P. 3041—3056.
104. *Krasnoshchekov S. V., Stepanov N. F.* Nonempirical Anharmonic Vibrational Perturbation Theory Applied to Biomolecules: Free-Base Porphin // The Journal of Physical Chemistry A. — 2015. — Vol. 119, no. 9. — P. 1616—1627.
105. *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 // The Journal of Physical Chemistry A. — 2015. — Vol. 119, no. 43. — P. 10706—10723.
106. *Ulenikov O., Onopenko G., Gromova O., Bekhtereva E., Horneman V.-M.* Re-analysis of the (100), (001), and (020) rotational structure of SO<sub>2</sub> on the basis of high resolution FTIR spectra // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2013. — Vol. 130. — P. 220—232.

107. *Kwan Y. Y.* The interacting states of an asymmetric top molecule XY<sub>2</sub> of the group  $C_{2v}$ : Application to five interacting states (101), (021), (120), (200), and (002) of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1978. — Vol. 71, no. 1. — P. 260—280.
108. *Wang S. C.* On the Asymmetrical Top in Quantum Mechanics // *Phys. Rev.* — 1929. — July. — Vol. 34, no. 2. — P. 243—252.
109. *Flaud J., Camy-Peyret C.* Vibration-rotation intensities in H<sub>2</sub>O-type molecules application to the  $2\nu_2$ ,  $\nu_1$ , and  $\nu_3$  bands of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1975. — Vol. 55, no. 1. — P. 278—310.
110. *Müller H. S., Brünken S.* Accurate rotational spectroscopy of sulfur dioxide, SO<sub>2</sub>, in its ground vibrational and first excited bending states,  $\nu_2=0, 1$ , up to 2THz // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 2005. — Vol. 232, no. 2. — P. 213—222.
111. *Flaud J., Perrin A., Salah L., Lafferty W., Guelachvili G.* A Reanalysis of the (010), (020), (100), and (001) Rotational Levels of <sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub> // *Journal of Molecular Spectroscopy*. — 1993. — Vol. 160, no. 1. — P. 272—278.
112. *Ulenikov O., Bekhtereva E., Gromova O., Quack M., Mellau G., Sydow C., Bauerecker S.* Extended analysis of the high resolution FTIR spectrum of <sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub> in the region of the  $\nu_2$  band: Line positions, strengths, and pressure broadening widths // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2018. — Vol. 210. — P. 141—155.
113. *Pak Y., Woods R. C.* Coupled cluster calculations of the potential energy surfaces and spectroscopic constants of SiF<sub>2</sub>, PF<sup>+2</sup>, SO<sub>2</sub>, PO<sup>2</sup>, and ClO<sup>+2</sup> // *The Journal of Chemical Physics*. — 1996. — Vol. 104, no. 14. — P. 5547—5554.
114. *Martin J. M. L., Lee T. J., Taylor P. R.* A purely ab initio spectroscopic quality quartic force field for acetylene // *The Journal of Chemical Physics*. — 1998. — Vol. 108, no. 2. — P. 676—691.
115. *Huang X., Schwenke D. W., Lee T. J.* Quantitative validation of Ames IR intensity and new line lists for <sup>32/33/34</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>32</sup>S<sup>18</sup>O<sub>2</sub> and <sup>16</sup>O<sup>32</sup>S<sup>18</sup>O // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2019. — Vol. 225. — P. 327—336.

116. *Puzzarini C., Stanton J. F., Gauss J.* Quantum-chemical calculation of spectroscopic parameters for rotational spectroscopy // International Reviews in Physical Chemistry. — 2010. — Vol. 29, no. 2. — P. 273—367.
117. *Huang X., Schwenke D. W., Lee T. J.* Isotopologue consistency of semi-empirically computed infrared line lists and further improvement for rare isotopologues: CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> case studies // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2019. — Vol. 230. — P. 222—246.
118. *Tóbiás R., Furtenbacher T., Császár A. G., Naumenko O. V., Tennyson J., Flaud J.-M., Kumar P., Poirier B.* Critical evaluation of measured rotational-vibrational transitions of four sulphur isotopologues of S<sub>16</sub>O<sub>2</sub> // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2018. — Vol. 208. — P. 152—163.
119. *Fortenberry R. C., Huang X., Schwenke D. W., Lee T. J.* Limited rotational and rovibrational line lists computed with highly accurate quartic force fields and ab initio dipole surfaces // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 2014. — Vol. 119. — P. 76—83.
120. *Krasnoshchekov S. V., Dobrolyubov E. O., Chang X.* Fundamental analysis of singular and resonance phenomena in vibrational polyads of the difluorosilylene molecule // Optics and spectroscopy. — 2020. — Vol. 12. — P. 1795.
121. *Smith D.* FM Multiple-Precision Software Package. — 2021. — eprint: <https://dmsmith.lmu.build/>.
122. *Duchko A. N., Bykov A. D.* Multivalued property of Rayleigh–Schrödinger perturbation series for vibrational energy levels of molecules // Physica Scripta. — 2019. — Aug. — Vol. 94, no. 10. — P. 105403.
123. Maplesoft, a division of Waterloo Maple Inc., Waterloo, Ontario. Maple 2022. — 2022. — URL: <https://www.maplesoft.com/products/maple/>.
124. Wolfram Research, Inc.. Mathematica, Version 13.2. — 2022. — URL: <https://www.wolfram.com/mathematica> ; Champaign, IL, 2022.
125. *Sergeev A. V., Goodson D. Z.* Summation of asymptotic expansions of multiple-valued functions using algebraic approximants: Application to anharmonic oscillators // Journal of Physics A: Mathematical and General. — 1998. — May. — Vol. 31, no. 18. — P. 4301.

126. *Sergeyev A.* A recursive algorithm for Padé-Hermite approximations // USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics. — 1986. — Vol. 26, no. 2. — P. 17—22.
127. *Feil T., Homeier H.* Programs for the approximation of real and imaginary single- and multi-valued functions by means of Hermite-Padé-approximants // Computer Physics Communications. — 2004. — Vol. 158, no. 2. — P. 124—135.
128. *Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., Flannery B. P.* Numerical Recipes in Fortran 77: the Art of Scientific Computing. Second Edition. — Cambridge University Press, 1992. — P. 1—973.
129. *Petković M. S.* The self-validated method for polynomial zeros of high efficiency // Journal of Computational and Applied Mathematics. — 2009. — Vol. 233, no. 4. — P. 1175—1186.
130. *Jenkins M. A., Traub J. F.* A Three-Stage Algorithm for Real Polynomials Using Quadratic Iteration // SIAM Journal on Numerical Analysis. — 1970. — Dec. — Vol. 7, no. 4. — P. 545—566.
131. *Temsamani M. A., Herman M.* The vibrational energy levels in acetylene  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ : Towards a regular pattern at higher energies // The Journal of Chemical Physics. — 1995. — Vol. 102, no. 16. — P. 6371—6384.
132. *Mills I., Robiette A.* On the relationship of normal modes to local modes in molecular vibrations // Molecular Physics. — 1985. — Vol. 56, no. 4. — P. 743—765.
133. *Huet T. R., Herman M., Johns J. W. C.* The bending vibrational levels in  $\text{C}_2\text{D}_2$  ( $X^1\Sigma^+g$ ) // The Journal of Chemical Physics. — 1991. — Vol. 94, no. 5. — P. 3407—3414.
134. *Herman M., Huet T., Vervloet M.* Spectroscopy and vibrational couplings in the  $3\nu_3$  region of acetylene // Molecular Physics. — 1989. — Vol. 66, no. 2. — P. 333—353.
135. *Kou Q., Guelachvili G., Temsamani M. A., Herman M.* The absorption spectrum of  $\text{C}_2\text{H}_2$  around  $\nu_1 + \nu_3$ : energy standards in the  $1.5\mu\text{m}$  region and vibrational clustering // Canadian Journal of Physics. — 1994. — Vol. 72, no. 11/12. — P. 1241—1250.

136. *Smith B. C., Winn J. S.* The C-H overtone spectra of acetylene: Bend/stretch interactions below 10000 cm<sup>-1</sup> // *The Journal of Chemical Physics.* — 1988. — Vol. 89, no. 8. — P. 4638—4645.
137. *Field R. W., Baraban J. H., Lipoff S. H., Beck A. R.* Effective Hamiltonians for Electronic Fine Structure and Polyatomic Vibrations // *Handbook of High-resolution Spectroscopy.* — John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
138. *Jonas D. M., Solina S. A. B., Rajaram B., Silbey R. J., Field R. W., Yamanouchi K., Tsuchiya S.* Intramolecular vibrational redistribution of energy in the stimulated emission pumping spectrum of acetylene // *The Journal of Chemical Physics.* — 1993. — Vol. 99, no. 10. — P. 7350—7370.
139. *Lafferty W. J., Thibault R. J.* High resolution infrared spectra of C<sub>2</sub><sup>12</sup>H<sub>2</sub>, C<sup>12</sup>C<sup>13</sup>H<sub>2</sub>, and C<sub>2</sub><sup>13</sup>H<sub>2</sub> // *Journal of Molecular Spectroscopy.* — 1964. — Vol. 14, no. 1. — P. 79—96.
140. *Dilonardo G., Ferracuti P., Fusina L., Venuti E.* Vibration-Rotation Spectra of <sup>13</sup>C-Containing Acetylene: The  $\nu_1/\nu_2 + 2\nu_5$  Fermi Dyad // *Journal of Molecular Spectroscopy.* — 1994. — Vol. 164, no. 1. — P. 219—232.

## Список рисунков

- 2.1 Сравнение ошибок для разных моделей гамильтониана . . . . . 43
- 2.2 Различные типы расходящихся рядов для двумерной модели.  
 Абсцисса – порядок разложения, ординат –  $\text{sign}(P_n) \cdot \log(|P_n| + 1)$ ,  
 где  $P_n$  – коэффициент разложения корня дискриминанта (2.27). . . . . 56
- 3.1 Списки линий, рассчитанные на CVPT4 уровне и взятые из базы данных Хитрана (слева); Погрешности волновых чисел колебательно-вращательных переходов на CVPT2/CVPT4 уровнях, и относительные ошибки для интенсивности переходов (справа) для  $\nu_2$  полосы (а),  $\nu_1$  полосы (б) и  $\nu_3$  полосы (с), соответственно. . . . . 75
- 3.2 Две подветви (красные – из Хитрана, синие – на CVPT4 уровне)  $\nu_2$  полосы с квантовым числом  $K_a = 0$  (вверху) и  $K_a = 1$  (внизу), а также соответствующая погрешность волновых чисел. . . . . 76
- 4.1 Антисимметричный ряд Рэлея–Шрёдингера резонирующих состояний для молекулы ацетилена: (а) резонанс  $K_{3/245}$ , (б) резонанс  $K_{1/255}$ , (в) новый резонанс  $K_{22/444455}$ , (г)-(д) резонанс  $K_{24444/555555} = K_{2/55} + 2K_{44/55}$ , (е) новый резонанс  $K_{2/4444}$ . Абсцисса соответствует порядку ТВРШ, ординат –  $\text{sign}(E_n) \log_{10}(|E_n|)$ . . . . . 88

## Список таблиц

1	Расчетные и экспериментально-определенные А-редуцированные центробежно-деформационные постоянные основного колебательного состояния молекулы диоксида серы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ . . . . .	70
2	Расчетные и экспериментально-определенные А-редуцированные центробежно-деформационные постоянные колебательно-возбужденных состояний молекулы диоксида серы $\text{S}^{32}\text{O}_2^{16}$ . . . . .	71
3	Гармонические и рассчитанные фундаментальные частоты $(\omega_k, \nu_k)$ молекулы ацетилена $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ . . . . .	83
4	Ресуммирование расходящихся рядов ТВРШ колебательных состояний молекулы $\text{C}_2\text{H}_2$ , координаты точки Каца и приведенные типы резонансов с помощи кватричного аппроксиманта Паде-Эрмита ( $P = 5\nu_1 + 3\nu_2 + 5\nu_3 + \nu_4 + \nu_5$ , polyads 0-6) . . . . .	94