

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGH-RUS-2023)

УДК 539.192+539.194

НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕДУЦИРОВАННЫХ КВАРТИЧНЫХ,
СЕКСТИЧНЫХ И ОКТИЧНЫХ ПОСТОЯННЫХ ЭФФЕКТИВНЫХ
КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ГАМИЛЬТониАНОВ НА ОСНОВЕ
ОПЕРАТОРНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ¹

© 2024 г. И. М. Ефремов^{a, b}, Д. В. Миллионщиков^{c, d}, С. В. Краснощеков^{a, *}

^aМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет,
119899, Москва, Россия

^bИнститут биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук, 119334, Москва, Россия

^cМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Механико-Математический факультет,
119899, Москва, Россия

^dСеверо-Западный центр математических исследований имени Софьи Ковалевской,
Псковский государственный университет, Псков, Россия

* e-mail: sergeyk@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 11.10.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

Сверхсложные колебательно-вращательные спектры свободных малоатомных молекул, содержащие десятки и сотни тысяч наблюдаемых линий в микроволновом и инфракрасном диапазоне, удобно описывать моделями на основе наборов эффективных колебательно-вращательных гамильтонианов, параметризованных небольшим числом спектроскопических редуцированных квартичных, секстичных и октичных постоянных. Эти величины, как правило, находят путем решения обратных задач, сочетая поэтапную интерпретацию спектра с подгонкой параметров. Для равновесных ядерных конфигураций квартичные и секстичные постоянные могут рутинно вычисляться по аналитическим формулам, в то время как определение колебательно возбужденных, а также октичных постоянных сталкивается со значительными сложностями теоретического и расчетного характера. В данном исследовании предлагается теоретический метод и описаны вычислительные алгоритмы для расчета редуцированных параметров эффективных гамильтонианов в четвертом и шестом порядках операторной теории возмущений. Показано, что в четвертом квартичные, а в шестом секстичные постоянные лучше согласуются с экспериментом. Получаемые в шестом порядке октичные постоянные могут использоваться для проверки или уточнения при решении обратной задачи. Теоретические результаты проиллюстрированы на примере расчета двух изотопологов молекулы SO₂.

Ключевые слова: колебательно-вращательная спектроскопия, эффективный гамильтониан, операторная теория возмущений, нормальное упорядочение операторов, октичные постоянные центробежного искажения

DOI: 10.31857/S0044453724050106, EDN: PJSWLL

ВВЕДЕНИЕ

Классическая квантовая теория колебательно-вращательных состояний и переходов свободных малых полужестких молекул в последние годы все более востребована по мере усовершенствования электронных методов расчета поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента, равно как и за счет роста числа важных

практических приложений. Хранение интерпретированных колебательно-вращательных спектров во многих существующих базах данных [1–4] необходимо, например, для мониторинга состава атмосферы Земли, медицинских приложений, аналитической химии, а также удаленного изучения состава и свойств астрофизических объектов, в том числе экзопланет. В значительной степени этот грандиозный проект опирается на результаты кропотливого решения частных задач экспериментального изучения малых фрагментов микроволновых (МВ)

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

и инфракрасных (ИК) спектров свободных молекул в газовой фазе [5]. Сложность и объем задач этого научного направления также обусловлена наличием нескольких изотопических разновидностей многих основных химических элементов (водород (H, D), углерод (^{12}C , ^{13}C), кислород (^{16}O , ^{18}O), сера (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S), хлор (^{35}Cl , ^{37}Cl) и др.).

В данной работе рассмотрена одна из фундаментальных задач указанного научного направления, а именно, неэмпирическое предсказание вращательных редуцированных спектроскопических констант эффективных гамильтонианов для описания резонансно невозмущенных колебательных состояний асимметричных волчков (*A*-редукция Ватсона) [6–10]. В зависимости от суммарной четной степени вращательных операторов они могут быть квартичными (четвертая степень по J), секстичными, октичными и более высоких степеней. Их число для каждой степени равно $n+1$, т.е. существует пять квартичных параметров $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$ и т.д. Традиционным подходом для прямого определения аналитического вида эффективных гамильтонианов является теория возмущений (ТВ) [11], а полученные константы могут быть уточнены в процессе интерпретации колебательно-вращательных спектров и подгонки предсказанного спектра к экспериментальному при заданном виде эффективного гамильтониана, параметризованного постоянными центробежного искажения до определенной степени (например, включая октичные члены). Следует отметить, что сложность аналитического вывода формул, выражающих редуцированные постоянные через константы центробежного искажения (например, $\tau_{\alpha\beta\gamma}$, $\phi_{\alpha\beta\gamma}$) резко возрастает при переходе от второго порядка ТВ к четвертому, в то время как аналитическое решение прямой задачи в шестом порядке для получения октичных постоянных было получено Ватсоном сравнительно недавно (2006) с использованием полуклассической теории и скобок Пуассона [10]. Более того, теоретические формулы для расчета редуцированных постоянных центробежного искажения относятся к равновесной конфигурации молекулы, в то время как наблюдаемые величины характеризуют вращательные свойства колебательно возбужденных состояний, в том числе основное колебательное состояние с нулевыми квантовыми числами. Дополнительную сложность вносит тот факт, что вычисление вращательных коммутаторов является сложной задачей и приходится пренебрегать малыми вкладами [8].

Существующая колебательно-вращательная операторная теория возмущений Ван Флека [12–16], основанная на серии контактных преобразований по колебательным, а затем вращательным операторам является подходящим теоретическим инструментом для решения глобальной задачи решения соответствующего уравнения Шрёдингера, однако

для ее успешной реализации необходимо выбрать подходящий метод вычисления вращательных коммутаторов. Ниже, в основной части настоящей работы, дан небольшой обзор различных вариантов выбора вращательного базиса (базиса универсальной обертывающей алгебры Ли $U(\mathfrak{su}(2))$) для формализма операторов углового момента (например, J^2, J_x, J_y, J_z) и существующих методов расчета вращательных (анти-) коммутаторов на основе техник нормального упорядочения операторов, реализуемых с помощью различных комбинаторных методов и специальных комбинаторных функций. Мы покажем, что полученные ранее универсальные аналитические формулы для нормального упорядочения вращательных операторов для одного из базисов, приведенных к лестничному представлению [17], эффективно решают проблему вычисления вращательных (анти-) коммутаторов, возникающих в контексте данных задач вращательной редукции. Указанный подход поддается удобной алгоритмизации и может быть реализован в виде компьютерного кода, подходящего для решения задач высокой степени сложности, требующих аналитических манипуляций с операторными полиномами, содержащими значительное число членов.

В настоящей работе представлены результаты практической реализации колебательной теории возмущений в шестом порядке и вращательной редукции в третьем порядке, основанные на универсальном использовании нормально упорядоченного вращательного базиса $J_z^a J_+^b J_-^c$. Данный подход позволяет проводить расчеты вплоть до октичных постоянных эффективных гамильтонианов, что и является основной целью данной работы. Кроме того, изучено влияние поправок в более высоких порядках теории возмущений на квартичные и секстичные постоянные.

Использование в данной работе в качестве отправной точки колебательно-вращательного гамильтониана Ватсона с параметрами молекулярной структуры и потенциальной энергии, вычисленными с использованием квантово-химического метода высокого уровня CCSD(T)/cc-pV(Q+d)Z, позволяет рассчитывать на хорошую корреляцию между предсказанными неэмпирически и экспериментальными параметрами эффективных гамильтонианов. Для численной проверки проведенной теоретической разработки и созданного программного обеспечения были использованы существующие экспериментальные данные по двум изотопам диоксида серы ($^{32}\text{SO}_2$ и $^{32}\text{S}_{18}\text{O}_2$), которые обладают малыми эффектами динамической жесткости, что обеспечивает сходимость эффективного гамильтониана.

Структура основной части работы такова. В теоретической части рассмотрен вид колебательно-вращательного гамильтониана, проанализированы преимущества и недостатки различных

вариантов вращательных базисов, а затем рассмотрены основные теоретические положения сначала колебательной, а затем вращательной теории возмущений (редукции). Теоретический раздел завершается рассмотрением метода определения аналитического и численного вида параметров эффективного гамильтониана. В методическом разделе описан использованный метод расчета равновесной геометрии и секстичной поверхности потенциальной энергии, затем представлен функционал оригинального пакета высокопроизводительной компьютерной алгебры операторов углового момента WATSON, и наконец, приведены основные спецификации программного пакета ANCO, который интегрирует весь необходимый функционал для расчета численных значений наборов параметров эффективного гамильтониана. В обсуждении результатов проводится сравнение предсказанных значений спектроскопических параметров с экспериментальными данными, а в заключении разделе сформулированы выводы.

ТЕОРИЯ МЕТОДА

Гамильтониан. В настоящем исследовании использован колебательно-вращательный гамильтониан Ватсона [11, 18]

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{vr} = & \frac{1}{2} \sum_k \omega_k \hat{p}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} (\hat{J}_\alpha - \hat{\pi}_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_\beta - \hat{\pi}_\beta) + \\ & + V(q) - \frac{1}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}. \end{aligned} \quad (1)$$

в котором обратный тензор инерции раскладывается до суммарной четвертой степени по колебательным операторам ($\mu_{\alpha\beta} \approx q^4$), а потенциальная энергия раскладывается до шестой степени по колебательным переменным – безразмерным нормальным модам, $V(q) \approx q^6$. Остальные обозначения в (1) имеют обычный смысл [11].

Выбор колебательного и вращательного базисов. Естественным вариантом вращательного базиса является выбор на основе декартовых компонент оператора углового момента, при этом базисные операторы конструируются с учетом их требуемой эрмитовости или анти-эрмитовости, с этой целью также добавлен численный множитель:

$$J_{abc}^{(xyz)} = D(a, b, c) (J_x^a J_y^b J_z^c + J_z^c J_y^b J_x^a). \quad (2)$$

Этот вариант базисных операторов широко использовался как в оригинальных работах Ватсона [6–8], так и в более поздних исследованиях Тютеева с сотр. [19–21].

Альтернативным вариантом базиса является конструкция на основе антикоммутирующего

с использованием анти-коммутирующего с операторами рождения/уничтожения и коммутирующим множителем в виде оператора Казимира:

$$J_{abc}^{(\pm 2)} = D(a, b, c) J_z^{2a} [J_z^b, (J_+^c + J_-^c)]_+. \quad (3)$$

Базисные функции такого типа традиционно используются для построения редуцированных эффективных гамильтонианов. Еще одним возможным вариантом выбора вращательного базиса является т.н. *R*-базис, для которого были выведены и опубликованы формулы для расчета (анти-) коммутаторов [19].

Каждый из описанных выше операторных базисов имеет определенные достоинства и недостатки, но в общем можно резюмировать, что с вычислительной точки зрения они являются либо громоздкими, либо для них отсутствуют или не опубликованы аналитические формулы для разложения их произведений по базисным операторам. В связи с необходимостью проведения высокопроизводительных расчетов нами был использован универсальный базис, скомпонованный из операторов рождения и уничтожения [17]:

$$J_{abc}^{(z\pm)} = J_z^a J_+^b J_-^c. \quad (4)$$

Этот базис весьма удобен для вычисления матричных элементов и расчета коммутаторов, поскольку для него выведена формула нормального упорядочения [17]. Необходимость расчета произведений операторов вида (4) возникает как при проведении колебательных, так и вращательных контактных преобразований. Действительно, в общем случае отдельные слагаемые молекулярного гамильтониана содержат произведения колебательных и вращательных операторов, поэтому в коммутаторах возникают удвоенные произведения операторов вида (4) и произведения нормально упорядоченных колебательных бозонных операторов рождения-уничтожения, которые далее вновь преобразуются к нормальному виду (здесь для упрощения включены только одномодовые колебательные операторы):

$$\begin{aligned} & [J_z^c J_+^d J_-^e (a_j^\dagger)^k a_j^l, J_z^f J_+^g J_-^h (a_j^\dagger)^m a_j^n]_{\pm} = \\ & = J_z^c J_+^d J_-^e J_z^f J_+^g J_-^h (a_j^\dagger)^k a_j^l (a_j^\dagger)^m a_j^n \pm \\ & \pm J_z^f J_+^g J_-^h J_z^c J_+^d J_-^e (a_j^\dagger)^m a_j^n (a_j^\dagger)^k a_j^l = \\ & = \sum_i D_i^\pm J_z^{\alpha_i} J_+^{\beta_i} J_-^{\gamma_i} (a_j^\dagger)^{\delta_i} a_j^{\varepsilon_i}. \end{aligned} \quad (4a)$$

Колебательная теория возмущений. Исходный колебательно-вращательный оператор гамильтониана *H* в рамках канонической теории возмущений Ван Флека *n*-ного порядка (CVPT(*n*)) подвергается *K* унитарным (также используется термин

«контактным») преобразованиям $U = U_K \dots U_2 U_1$, которые пошагово приводят его к требуемому виду:

$$\widehat{H} = U H U^{-1} = U_K \dots U_2 U_1 H U_1^{-1} U_2^{-1} \dots U_K^{-1}. \quad (5)$$

Последовательность этих преобразований по колебательным операторам выбирается таким образом, чтобы результирующий оператор коммутировал с оператором нулевого порядка H_0 , что дает возможность определить собственные значения нового оператора используя волновые функции H_0 . Это условие достигается путем обеспечения коммутруемости обоих операторов: $[\widehat{H}, H_0] = 0$. Поскольку исходный гамильтониан (1) содержит члены разного порядка малости, для получения физически значимого решения последовательность унитарных преобразований (5) строится с использованием параметра возмущений, при этом гамильтониан разлагает по степеням параметра λ ,

$$H(\lambda) = H_0 + \sum_{k=1}^K \lambda^k H_k. \quad (6)$$

параметр λ также вводят под экспоненту, отвечающую за унитарные преобразования, $U_k(\lambda) = \exp(i\lambda^k S_k)$. Далее, используя обычную технику теории возмущений, можно получить следующее общее выражение для гамильтониана $\widehat{H}_k^{(K)}$ порядка малости k , подвергнутого K последовательным унитарным преобразованиям [22–24],

$$\begin{aligned} \widehat{H}_k^{(K)} &= \widehat{H}_k^{(K-1)} + \\ &+ \sum_{m=0}^{l-1} \frac{i^{l-m}}{(l-m)!} \underbrace{[S_K, [S_K, \dots [S_K, \widehat{H}_{k+m+L}^{(K-1)}] \dots]}_{l-m}, \quad (7) \\ l &= \frac{k-L}{K}, L = \text{mod}(k, K). \end{aligned}$$

Окончательный вид преобразованного гамильтониана $\widehat{H}_k^{(K)}$ получается суммированием,

$$\widehat{H}^{(K)} = H_0 + \sum_{k=1}^K \widehat{H}_k^{(K)}. \quad (8)$$

Генераторы унитарных преобразований могут быть тривиально найдены при переходе к представлению вторичного квантования [14],

$$q = 2^{-1/2}(a^\dagger + a), p = 2^{-1/2}i(a^\dagger - a). \quad (9)$$

Разбиение гамильтониана по порядкам удобно проводить с помощью схемы Нильсена–Амата, в рамках которой порядок малости определяется суммой степеней колебательных и вращательных операторов. При работе с колебательно-вращательным гамильтонианом на первом этапе (до редук-

ции) унитарные преобразования проводятся только по колебательным операторам, при этом возникает неопределенность отнесения оператора жесткого ротатора к формально нулевому порядку (его степень равна степени гармонического осциллятора), поскольку с физической точки зрения вращательные уровни на порядок меньше колебательных. Различные соображения и варианты компоновки коммутаторов для решения этой задачи рассматривались, например, в работах [16, 24–27]. Как было показано в диссертации [28], корректным вариантом схемы CVPT(n) является добавление жесткого ротатора к возмущению первого порядка во всех коммутаторах, при этом генератор первого унитарного преобразования рассчитывается без такой добавки. Следует отметить, что в колебательной теории возмущений физически значимыми являются только четные порядки, при этом интересующие нас члены, отвечающие квартичным постоянным центробежного искажения, появляются во втором порядке, секстичные — в четвертом, а октичные — в шестом. Получаемые эффективные гамильтонианы помимо чисто вращательных операторов также содержат аналогичные члены с колебательными операторными множителями, которые необходимо предварительно проинтегрировать при расчете колебательно усредненных состояний.

Вращательная теория возмущений (редукция). Теория вращательной редукции была разработана Ватсоном в серии работ, начиная с 60-х годов XX века [6–10]. Целью редукции является уменьшение числа параметров во вращательных эффективных гамильтонианах, получаемых в рамках теории возмущений, до физически значимого независимого набора, который может быть однозначно восстановлен по экспериментальным данным ввиду отсутствия линейных зависимостей между уточняемыми параметрами. В настоящей работе мы ограничим рассмотрение широким классом молекул орторомбического класса точечных групп симметрии, который включает распространенные типы симметрии C_{2v} , D_{2h} и другие. Как было показано Ватсоном [8], вращательные гамильтонианы для молекул более низкой симметрии могут быть приведены к орторомбической форме с помощью дополнительного начального преобразования. При условии полносимметричности прямого произведения $\Gamma(J_x^a) \times \Gamma(J_y^b) \times \Gamma(J_z^c)$ для молекул орторомбической симметрии (C_{2v} , D_{2h} , D_2) секстичный вращательный гамильтониан имеет вид [8]:

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{rot}^{(6)} &= \sum_{\alpha} B_{\alpha} J_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} T_{\alpha\beta} J_{\alpha}^2 J_{\beta}^2 + \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha\alpha\alpha} J_{\alpha}^6 + \\ &+ \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \Phi_{\alpha\alpha\beta} (J_{\alpha}^4 J_{\beta}^2 + J_{\beta}^2 J_{\alpha}^4) + \\ &+ \Phi_{xyz} (J_x^2 J_y^2 J_z^2 + J_z^2 J_y^2 J_x^2). \end{aligned} \quad (10)$$

Аналогично можно построить октичные и дектичные гамильтонианы с нередуцированными постоянными центробежного искажения $\Theta_{\alpha\beta\gamma\delta}$, $X_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}$, но получаемые выражения имеют более громоздкий вид и здесь не приводятся.

Вращательная операторная теория возмущений строится аналогичным образом с использованием формулы (7) и в третьем порядке получается такая система уравнений:

$$\tilde{H}_{rot} = \tilde{H}_2 + \tilde{H}_4 + \tilde{H}_6 + \tilde{H}_8 + \dots, \quad (11)$$

где члены разного порядка малости имеют следующий преобразованный вид:

$$\tilde{H}_2 = H_2, \quad (12a)$$

$$\tilde{H}_4 = H_4 + i[H_2, S_3], \quad (12b)$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_6 = H_6 + i[H_4, S_3] - \frac{1}{2}[[H_2, S_3], S_3] + \\ + i[H_2, S_5], \end{aligned} \quad (12c)$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_8 = H_8 + i[H_6, S_3] - \frac{1}{6}i[[[H_2, S_3], S_3], S_3] - \\ - \frac{1}{2}[[H_4, S_3], S_3] + i[(H_4 + i[H_2, S_3]), S_5] + \\ + i[H_2, S_7]. \end{aligned} \quad (12d)$$

Генератор первого унитарного преобразования S_3 определяется из условия трехдиагональности оператора (12b), для этого необходимо вычислить его аналитически, задав предварительно параметризованный вид оператора S_3 . Как было показано Ватсоном, этот генератор имеет суммарную степень на единицу меньше, чем аннулируемые члены четвертой степени в H_4 . Условие полносимметричности, а также ограничение случаем орторомбического типа симметрии приводят к следующему виду оператора S_3 :

$$S_3 = s_{111}(J_x J_y J_z + J_z J_y J_x). \quad (13)$$

Для вычисления коммутатора в (12b) удобно воспользоваться аналитической формулой для приведения произведения операторов вида (4) к нормальному виду, перейдя предварительно к этому операторному базису. Получаемый в результате оператор суммы (12a) и (12b) имеет 14 различных операторных членов, из которых только пара операторов J_+^4, J_-^4 являются нетрехдиагональными (здесь нередуцированные квартичные постоянные центробежного искажения [29, 30] связаны с константами в (10) соотношением $\tau_{\alpha\beta} = \frac{1}{4}T_{\alpha\beta}$):

$$J_{\pm}^4 \left(\frac{1}{4}s_{111}(B_x - B_y) + \frac{1}{64}(\tau_{xx} + \tau_{yy} - 2\tau_{xy}) \right). \quad (14)$$

Условие трехдиагональности (12b) достигается путем приравнивания коэффициента при операторах в выражении (14) нулю и тривиального решения полученного уравнения относительно s_{111} :

$$s_{111} = -\frac{1}{16} \frac{\tau_{xx} + \tau_{yy} - 2\tau_{xy}}{B_x - B_y}. \quad (15)$$

Поскольку все константы, входящие в правую часть (15) известны, нетрудно получить редуцированный в первом порядке оператор (11), в котором на первом шаге редукции для определения спектроскопических констант $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$ можно ограничиться квартичными членами включительно. Для получения аналитического или численного вида указанных констант достаточно сравнить вид редуцированного квартичного гамильтониана, заданного посредством констант в формулах (10) и (15) с каноническим видом эффективного гамильтониана, записанного посредством констант $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$.

Аналогичным образом строится второе и третье унитарные преобразования, при этом генераторы преобразований имеют вид:

$$\begin{aligned} S_5 = s_{311}(J_x^3 J_y J_z + J_z J_y J_x^3) + \\ + s_{131}(J_x J_y^3 J_z + J_z J_y^3 J_x) + s_{113}(J_x J_y J_z^3 + J_z J_y J_x^3). \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} S_7 = s_{511}(J_x^5 J_y J_z + J_z J_y J_x^5) + \\ + s_{151}(J_x J_y^5 J_z + J_z J_y^5 J_x) + \\ + s_{115}(J_x J_y J_z^5 + J_z J_y J_x^5) + \\ + s_{133}(J_x J_y^3 J_z^3 + J_z^3 J_y^3 J_x) + \\ + s_{313}(J_x^3 J_y J_z^3 + J_z^3 J_y J_x^3) + \\ + s_{331}(J_x^3 J_y^3 J_z + J_z J_y^3 J_x^3). \end{aligned} \quad (17)$$

Во втором порядке имеются три, а в третьем — шесть пар нетрехдиагональных операторов, подлежащих аннулированию за счет подбора параметров в (16) и (17):

$$J_z^2 J_+^4 / J_z^2 J_-^4, J_+^5 J_- / J_+ J_-^5, J_+^6 / J_-^6, \quad (18)$$

$$\begin{aligned} J_z^4 J_+^4 / J_z^4 J_-^4, J_z^2 J_+^5 J_- / J_z^2 J_+ J_-^5, J_+^6 J_-^2 / J_+^2 J_-^6, \\ J_z^2 J_+^6 / J_z^2 J_-^6, J_+^7 J_- / J_+ J_-^7, J_+^8 / J_-^8. \end{aligned} \quad (19)$$

Фактически наборы этих параметров могут быть получены путем решения систем линейных

уравнений, в которых неизвестными являются только параметры s_{klm} . Ввиду громоздкости формализма промежуточные формулы здесь не приводятся, но могут быть предоставлены авторами по запросу.

Определение параметров эффективного гамильтониана. Каноническая форма A -редуцированного октичного эффективного гамильтониана Ватсона такова [31]:

$$\begin{aligned} H_v = & \frac{1}{2}(B_x + B_y + B_z)J^2 - \frac{1}{2}(B_x + B_y)J_z^2 + \\ & \frac{1}{2}(B_x - B_y)(J_x^2 - J_y^2) - \Delta_J J^4 - \Delta_{JK} J_z^2 J^2 - \\ & - \Delta_K J_z^4 - 2\delta_J J^2 J_x^2 + 2\delta_J J^2 J_y^2 - \\ & - \delta_K p[J_z^2, J_x^2 - J_y^2] + H_J J^6 + H_{JK} J^4 J_z^2 + \\ & + H_{KJ} J^2 J_z^4 + H_K J_z^6 + 2h_J J^4 J_x^2 - 2h_J J^4 J_y^2 + \\ & + h_{JK} J^2 [J_z^2, J_x^2 - J_y^2] + h_K [J_z^4, J_x^2 - J_y^2] L_K J_z^8 + \\ & + L_{KKJ} J^2 J_z^6 + L_{JK} J^4 J_z^4 + L_{KJJ} J^6 J_z^2 + L_J J^8 + \\ & + [l_K J_z^6 + l_{KJ} J^2 J_z^4 + l_{JK} J^4 J_z^2 + l_J J^6, J_x^2 - J_y^2] \end{aligned} \quad (20)$$

После проведения трех унитарных преобразований (12) полученный оператор представляет собой операторный полином с алгебраическими множителями, записанный в базисе (4). После перехода к такому же базису для оператора (20) и далее путем сравнения коэффициентов нетрудно выразить искомые параметры эффективного гамильтониана (20) посредством нередуцированных вращательных постоянных и постоянных центробежного искажения, а также зная вид и численные значения параметров s_{klm} . Весь необходимый формализм может быть реализован с помощью компьютерной алгебры, а полученные формулы могут быть закодированы, например, на высокопроизводительном языке программирования.

МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Молекулярные структуры, поверхности потенциальной энергии, теория возмущений. Равновесная структура молекулы SO_2 и секстичные поверхности потенциальной энергии в нормальных координатах ее двух изотопологов (включая все члены с четырьмя разными индексами нормальных мод) были рассчитаны с помощью программного комплекса CFOUR (v2.1) [32] квантово-химическим методом связанных кластеров (CCSD(T)) с базисным набором cc-pV(Q+d)Z [33], интегрированно с основным программным программным комплексом ANCO [34–38], осуществляющим расчеты по колебательной и вращательной теории

возмущений (VR-CVPT(n), $n=2,4,6$), с помощью дополнительной программы C4DRV [39]. Оптимизированные параметры равновесной геометрии составили: $r_e(\text{S-O}) = 1.4355 \text{ \AA}$, $\angle(\text{O-S-O}) = 119.385^\circ$. Рассчитанные в втором порядке колебательной теории возмущений с секстичным силовым полем фундаментальные частоты хорошо согласуются с экспериментальными значениями из работы [40] (в скобках): $\nu_1 = 1156.97 \text{ cm}^{-1}$ (1151.71), $\nu_2 = 518.19 \text{ cm}^{-1}$ (517.87), $\nu_3 = 1367.28 \text{ cm}^{-1}$ (1362.06).

Компьютерная алгебра операторов углового момента. Вращательная теория возмущений третьего порядка для операторов углового момента требует интенсивной алгебры, которая в принципе может быть реализована с использованием подходящих компьютерных систем (например, Wolfram Mathematica), однако сложности проведения расчета с включением десятых степеней операторов углового момента потребовали создания полностью нового специализированного пакета высокопроизводительной компьютерной алгебры WATSON [41], написанного на языке Фортран-95. Подробности реализации соответствующих алгоритмов выходят за рамки данной публикации, однако можно перечислить основной функционал данного пакета. Он включает конвертацию декартовых представлений произведений операторов в лестничное представление ($J_{abc}^{(z\pm)} = J_z^a J_{\pm}^b J_{\mp}^c$), расчет коммутаторов и анти-коммутаторов на основе аналитических формул приведения к нормальной форме [17], умножение операторных полиномов друг на друга, приведение подобных членов в полиномах, сбор подобных операторных членов с выделением алгебраических множителей, и т.д. Все коэффициенты при операторах хранятся в аналитическом виде и включают алгебраические множители, мнимую единицу и целые дроби. Протестированный программный комплекс существенно превосходит скорость работы стандартных пакетов компьютерной алгебры при решении аналогичной задачи. Необходимые вычисления для определения вида коэффициентов при операторах A -редуцированного Гамильтониана Ватсона были выполнены за время, исчисляемое секундами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор молекул. Для наиболее достоверной проверки разработанных теоретических положений и созданного компьютерного кода целесообразно выбрать хорошо изученные малые молекулы с надежно определенными полными экспериментальными данными, и при этом характер молекулярной динамики должен соответствовать теоретической модели полужесткой молекулы с хорошей сходимостью оператора эффективного гамильтониана. Этим требованиям отвечает молекула диоксида серы, относящаяся

Таблица 1. Параметры А-редуцированного эффективного вращательного гамильтониана для состояния (0,0,0) молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, рассчитанные с помощью операторной теории возмущений 2/4/6-порядков с использованием ППЭ на уровне теории CCSD(T)/cc-pV(Q+d)Z

Параметр	Фактор	CVPT (2)	Δ , % ^a	CVPT (4)	Δ , %	CVPT (6)	Δ , %	Эксперимент [44]
Δ_J	$\times 10^{-6}$	0.21465602	–2.67	0.21562501	–2.23	0.21562850	–2.23	0.220539
Δ_{JK}	$\times 10^{-6}$	–3.76336299	–3.53	–3.85173703	–1.27	–3.85339240	–1.23	–3.901238
Δ_K	$\times 10^{-6}$	80.81381740	–6.47	84.82675200	–1.82	84.96229460	–1.67	86.401542
δ_J	$\times 10^{-6}$	0.05515276	–2.80	0.05551804	–2.16	0.05551846	–2.16	0.056742
δ_K	$\times 10^{-6}$	0.73915297	–12.66	0.82212405	–2.86	0.82460349	–2.56	0.846292
H_J	$\times 10^{-12}$			0.36566875	–2.39	0.36850840	–1.63	0.374617
H_{JK}	$\times 10^{-12}$			–0.47309017	–140.77	0.97900519	–15.63	1.160311
H_{KJ}	$\times 10^{-9}$			–0.57865823	–10.92	–0.62569722	–3.68	–0.649607
H_K	$\times 10^{-9}$			10.74965710	–13.03	11.92653160	–3.51	12.360428
h_J	$\times 10^{-12}$			0.17676172	–3.41	0.17844224	–2.49	0.183007
h_{JK}	$\times 10^{-12}$			–0.32593820	34.11	–0.14946863	–38.50	–0.243030
h_K	$\times 10^{-9}$			0.46779568	–17.64	0.54130371	–4.70	0.567987
L_J	$\times 10^{-18}$					–1.17842766	6.78	–1.103600
L_{JK}	$\times 10^{-18}$					4.27412032	–142.95	–9.950800
L_{JK}	$\times 10^{-15}$					–8.76348699	–20.13	–10.972610
L_{KKJ}	$\times 10^{-15}$					148.604671	–17.80	180.780400
L_K	$\times 10^{-15}$					–2127.41456	–18.46	–2608.919
l_J	$\times 10^{-18}$					–0.58522998	–3.68	–0.607568
l_{JK}	$\times 10^{-18}$					–2.00484636	0.24	–2.3683 [45]
l_{KJ}	$\times 10^{-15}$					2.96705011	16.62	2.544160
l_K	$\times 10^{-15}$					–252.652504	–20.85	–319.192000

^a Уклонение расчетных значений здесь и далее рассчитывается по формуле: $\Delta = 100\% \cdot (\text{эксп.} - \text{расчет}) / \text{эксп.}$

к орторомбической точечной группе симметрии C_{2v} с параметром асимметрии жесткого волчка $\kappa = (2B - A - C) / (A - C) = -0.941663$ и соответствующим $I\Gamma$ -представлением декартовых осей относительно главных осей инерции. Далее, поскольку изучаемая теоретическая модель не учитывает резонансные взаимодействия между колебательными состояниями, мы выбрали основное колебательное (0,0,0) и первое возбужденное деформационное v_2 (0,1,0). Следует заметить, что в литературе описан теоретический подход к проведению вращательной редукции диады колебательных состояний, взаимодействующей посредством резонансов Ферми или Кориолиса [42, 43]. Реализация указанного подхода с использованием техник, описанных в данной работе, станет предметом наших будущих исследований.

Основной изотополог SO_2 . Спектроскопические параметры основного колебательного состояния наиболее распространенного изотополога молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ были найдены в работе [44]. Полученный экспериментально набор включал все

октичные постоянные центробежного искажения в А-редукции Ватсона кроме l_{JK} , а также шесть параметров степени выше восьмой. В предшествующей подробной работе [45] были получены наборы параметров как для основного состояния, так и для v_2 . Плохо определяемые параметры l_{JK} и l_{KJ} были приняты равными для обоих состояний. Отсутствующий параметр из набора [44] был взят из [45].

Что касается возбужденного состояния (0,1,0), следует упомянуть работы [45–47], из которых для сравнения с расчетом была выбрана последняя работа [47]. После сравнения наших расчетных величин с экспериментальными одна из констант (l_J) была взята из более ранней работы [45], поскольку величина из [47] демонстрировала аномальный знак уклонения расчета от эксперимента.

Экспериментальные данные и результаты расчетов для второго, четвертого и шестого порядков приведены в табл. 1,2. Как видно из этих таблиц, расчетные значения для квартичных постоянных значительно улучшаются при переходе от второго к четвертому порядку и далее лишь незначительно

Таблица 2. Параметры А-редуцированного эффективного вращательного гамильтониана для состояния (0,1,0) молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, рассчитанные с помощью операторной теории возмущений 2/4/6-порядков с использованием ППЭ на уровне теории CCSD(T)/cc-pV(Q+d)Z

Параметр	Фактор	CVPT(2)	Δ , %	CVPT(4)	Δ , %	CVPT(6)	Δ , %	Эксперимент [47]
Δ_J	$\times 10^{-6}$	0.21465602	−2.89	0.21605302	−2.25	0.21610882	−2.23	0.221034
Δ_{JK}	$\times 10^{-6}$	−3.76336299	−7.56	−4.00493381	−1.63	−4.01574837	−1.37	−4.071333
Δ_K	$\times 10^{-6}$	80.8138174	−15.66	92.9991129	−2.94	93.8698388	−2.03	95.81353
δ_J	$\times 10^{-6}$	0.05515276	−3.37	0.05584086	−2.16	0.05586147	−2.12	0.057074
δ_K	$\times 10^{-6}$	0.75516643	−27.06	0.99898886	−3.51	1.00948485	−2.50	1.035361
H_J	$\times 10^{-12}$			0.36566875	−3.52	0.36787334	−2.94	0.379010
H_{JK}	$\times 10^{-12}$			−0.41903982	−109.61	3.96298053	−9.13	4.361000
H_{KJ}	$\times 10^{-9}$			−0.57899402	−23.45	−0.71458003	−5.52	−0.756320
H_K	$\times 10^{-9}$			10.74993880	−30.09	14.2433044	−7.37	15.37730
h_J	$\times 10^{-12}$			0.17676172	−3.20	0.17867114	−2.16	0.182610
h_{JK}	$\times 10^{-12}$			−1.06312174	67.95	−0.62031335	−2.00	−0.633000
h_K	$\times 10^{-9}$			0.49070203	−34.73	0.70765161	−5.87	0.751770
L_J	$\times 10^{-18}$					−1.17842396	−26.71	−1.608000
L_{JK}	$\times 10^{-18}$					11.5687883	−59.26	28.40000
L_{JK}	$\times 10^{-15}$					−10.2814603	−37.73	−16.51000
L_{KKJ}	$\times 10^{-15}$					152.766829	−35.94	238.4700
L_K	$\times 10^{-15}$					−2130.06592	−47.07	−4024.000
l_J	$\times 10^{-18}$					−0.58522813	−9.18	−0.64438 [45]
l_{JK}	$\times 10^{-18}$					−1.49654170	−96.73	−45.70000
l_{KJ}	$\times 10^{-15}$					4.11147270	−34.11	6.240000
l_K	$\times 10^{-15}$					−296.096992	−39.04	−485.7000

от четвертого к шестому. Остаточная ошибка расчета носит систематический характер и примерно равна −2%. Похожая картина наблюдается и для секстичных постоянных, например, согласие констант H_{JK} с экспериментом улучшается на порядок. Результат расчета в шестом порядке показывает, что уклонение расчета от эксперимента обычно составляет несколько процентов, причем предсказанные значения по абсолютной величине систематически занижены. Для основного состояния константы H_{JK} и h_{JK} определяются несколько хуже. Октичные постоянные (0,0,0) соответствуют эксперименту с точностью не хуже 20%, за исключением L_{JK} . Для состояния (0,1,0) систематическая ошибка для шести констант из девяти не превышает −40%.

Изотополог S^{18}O_2 . В отличие от основного изотополога диоксида серы, ИК спектры высокого разрешения ^{18}O -замещенного изотополога сравнительно мало изучены. В контексте настоящей работы следует упомянуть публикации [48–50]. Наборы А-редуцированных спектроскопических постоянных центробежного искажения основного состояния были найдены в [48–50], для сравнения

(см. табл. 3, 4) предсказанных нами параметров мы заимствовали данные из наиболее поздней и подробной работы [50]. Было получено два набора параметров при одном не определенном (L_{JK}), причем было отдано предпочтение одному из них на основании числа обусловленности решения методом МНК и коэффициентов корреляции в процессе подгонки параметров. Именно он и был взят нами для сравнения с расчетными значениями. Что касается колебательно возбужденного состояния (0,1,0), экспериментальные данные были заимствованы из табл. S3 дополнительных материалов к работе [50]. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для изотополога S^{18}O_2 позволяет сделать выводы, аналогичные основному изотопологу. В особенности убедительно выглядит хорошее согласие между предсказанными в шестом порядке и экспериментальными секстичными параметрами. Ситуация с октичными параметрами несколько отличается от основного изотополога. Для обоих колебательных состояний постоянные L_{JK} и l_K были приравнены нулю вероятно ввиду плохой обусловленности решений. Тем не менее для основного состояния согласие расчета

Таблица 3. Параметры А-редуцированного эффективного вращательного гамильтониана для состояния (0,0,0) молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, рассчитанные с помощью операторной теории возмущений 2/4/6-порядков с использованием ППЭ на уровне теории CCSD(T)/cc-pV(Q+d)Z

Параметр	Фактор	CVPT(2)	Δ , %	CVPT(4)	Δ , %	CVPT(6)	Δ , %	Эксперимент [50]
Δ_J	$\times 10^{-6}$	0.17182160	−2.65	0.17256129	−2.23	0.17256439	−2.23	0.176501
Δ_{JK}	$\times 10^{-6}$	−3.26015622	−3.48	−3.33389074	−1.30	−3.33523187	−1.26	−3.377654
Δ_K	$\times 10^{-6}$	71.9915739	−6.30	75.4393783	−1.82	75.5515440	−1.67	76.835665
δ_J	$\times 10^{-6}$	0.04239946	−2.80	0.04267884	−2.16	0.04267940	−2.16	0.043623
δ_K	$\times 10^{-6}$	0.61661665	−12.31	0.68330919	−2.82	0.68522110	−2.55	0.703138
H_J	$\times 10^{-12}$			0.25853933	−2.89	0.26045539	−2.17	0.266221
H_{JK}	$\times 10^{-12}$			−0.09191412	−108.99	0.93378302	−8.70	1.022708
H_{KJ}	$\times 10^{-9}$			−0.47006706	−10.63	−0.50659439	−3.69	−0.526001
H_K	$\times 10^{-9}$			9.03519634	−12.72	9.98991486	−3.49	10.351495
h_J	$\times 10^{-12}$			0.12306621	−3.12	0.12421673	−2.22	0.127031
h_{JK}	$\times 10^{-12}$			−0.15805269	248.40	−0.01728637	−61.89	−0.045365
h_K	$\times 10^{-9}$			0.36947608	−16.03	0.42651099	−3.07	0.440018
L_J	$\times 10^{-18}$					−0.73544879	−0.28	−0.737510
L_{JK}	$\times 10^{-18}$					2.17141042	0	0.0
L_{JK}	$\times 10^{-15}$					−6.13090808	−10.69	−6.864749
L_{KKJ}	$\times 10^{-15}$					112.348987	−1.55	114.11228
L_K	$\times 10^{-15}$					−1686.86330	−17.06	−2033.8737
l_J	$\times 10^{-18}$					−0.36467818	5.22	−0.346573
l_{JK}	$\times 10^{-18}$					−1.54860801	−107.32	21.147964
l_{KJ}	$\times 10^{-15}$					2.08373758	−5.06	2.194852
l_K	$\times 10^{-15}$					−191.395582	0	0.0

и эксперимента для обоих состояний является достаточно хорошим кроме l_{JK} , для которого предсказанное значение на порядок меньше по величине. Исключение составляет параметр L_{JK} , расчетное значение которого примерно на порядок больше экспериментального. Вероятными причинами этого аномального расхождения могут быть плохая обусловленность решения в процессе подгонки либо фиксация параметров L_{JK} , l_K к нулю.

ВЫВОДЫ

Интерпретация экспериментальных колебательно-вращательных спектров обычно проводится путем поэтапного отнесения переходов с одновременной подгонкой постоянных выбранного эффективного гамильтониана, содержащего вращательные операторы до шестой, восьмой и более высоких степеней. В известном смысле эти параметры являются феноменологическими, поскольку операторы степеней выше шестой построены по аналогии с хорошо изученными теоретически квартичными и секстичными. Теория октичных постоянных эффективного гамильтониана была

построена Ватсоном (2006) [10], однако анализ ссылок на эту публикацию показывает, что предложенный Ватсоном метод теоретического расчета октичных постоянных не был адаптирован, по крайней мере в литературе отсутствуют другие работы, где теория расчета октичных постоянных была бы достаточно подробно описана с необходимыми деталями, что позволило бы ее использовать для расчетов без повторного вывода всех необходимых теоретических положений. Существующие немногочисленные публикации лишь указывают на возможность или существование такой реализации [19, 21], либо приводят таблицы расчетных примеров без какой-либо расшифровки деталей теории [28]. Обе указанные неопубликованные реализации были созданы с использованием систем компьютерной алгебры, уменьшающих вероятность ошибок, но обладающих низкой производительностью и требующих дополнительной организации импорта-экспорта данных. Компьютерный код программ ANCO, C4DRV и WATSON будет опубликован в публичном депозитории GitHub после планируемого дополнения функционала.

Таблица 4. Параметры А-редуцированного эффективного вращательного гамильтониана для состояния (0,1,0) молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, рассчитанные с помощью операторной теории возмущений 2/4/6-порядков с использованием ППЭ на уровне теории CCSD(T)/cc-pV(Q+d)Z

Параметр	Фактор	CVPT(2)	Δ , %	CVPT(4)	Δ , %	CVPT(6)	Δ , %	Эксперимент [50]
Δ_J	$\times 10^{-6}$	0.17182160	–2.85	0.17288601	–2.25	0.17292703	–2.22	0.176858
Δ_{JK}	$\times 10^{-6}$	–3.26015622	–7.29	–3.45945476	–1.63	–3.46795325	–1.39	–3.516689
Δ_K	$\times 10^{-6}$	71.99157390	–15.10	82.3853982	–2.85	83.0990446	–2.00	84.798874
δ_J	$\times 10^{-6}$	0.04239946	–3.39	0.04293349	–2.17	0.04294820	–2.14	0.043887
δ_K	$\times 10^{-6}$	0.62792471	–26.39	0.82399248	–3.41	0.83205428	–2.46	0.853065
H_J	$\times 10^{-12}$			0.25853933	–2.69	0.25994395	–2.16	0.265684
H_{JK}	$\times 10^{-12}$			–0.05754420	–101.75	3.02419802	–8.01	3.287608
H_{KJ}	$\times 10^{-9}$			–0.47029373	–22.60	–0.57487391	–5.39	–0.607647
H_K	$\times 10^{-9}$			9.03538864	–28.96	11.8535737	–6.80	12.718532
h_J	$\times 10^{-12}$			0.12306621	–3.90	0.12439130	–2.86	0.128055
h_{JK}	$\times 10^{-12}$			–0.70387383	60.22	–0.34771263	–20.85	–0.439304
h_K	$\times 10^{-9}$			0.38554568	–33.39	0.55318500	–4.43	0.578800
L_J	$\times 10^{-18}$					–0.73544690	–5.78	–0.780540
L_{JK}	$\times 10^{-18}$					6.91211227	0	0.0
L_{JK}	$\times 10^{-15}$					–7.10813588	–1726	0.436969
L_{KKJ}	$\times 10^{-15}$					115.024774	–20.95	145.500658
L_K	$\times 10^{-15}$					–1688.56653	–40.61	–2842.966783
l_J	$\times 10^{-18}$					–0.36467724	–15.77	–0.432966
l_{JK}	$\times 10^{-18}$					–1.06833963	–105.0	21.167977
l_{KJ}	$\times 10^{-15}$					2.89439853	–7.59	3.132167
l_K	$\times 10^{-15}$					–222.054385	0	0.0

В настоящей работе детально описана теоретическая схема вращательной редукции равновесного или колебательно усредненного вращательного эффективного гамильтониана в третьем порядке теории возмущений, который в свою очередь получается в шестом порядке колебательной теории возмущений на основе неэмпирического секстичного колебательно-вращательного гамильтониана Ватсона. Особенности этой схемы является использование недавно разработанного метода расчета вращательных коммутаторов с помощью универсального нормального упорядочения вращательных операторов в лестничном базисе $J_{abc}^{(z\pm)} = J_z^a J_+^b J_-^c$, новый компьютерный код WATSON для аналитических преобразований вращательных операторов до десятой степени, а также схема обратной расшифровки суммарного вращательного гамильтониана десятой степени для выделения квартичного, секстичного, октичного и дектичного вкладов, реализованная впервые.

Реализация описанной теоретической, аналитической и расчетной схем в виде компьютерных кодов ANCO, WATSON и C4DRV позволила провести расчеты параметров А-редуцированного

эффективного гамильтониана Ватсона $\tilde{H}^{(4)}(0.8)$ резонансно невозмущенных колебательных уровней (0,0,0) и (0,1,0) двух изотопологов молекулы диоксида серы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ на основе секстичной поверхности потенциальной энергии в нормальных координатах, рассчитанная на уровне теории электронного строения молекул CCSD(T)/cc-pV(Q+d)Z с использованием квантово-химической программы CFOUR v2.1.

Сопоставление неэмпирически предсказанных наборов параметров центробежного искажения (квартичных, секстичных и октичных констант центробежного искажения) с экспериментальными величинами позволило сделать ряд важных выводов. Прежде всего, квартичные постоянные центробежного искажения, обычно определяемые во втором порядке теории возмущений, уточняются в четвертом порядке, а секстичные постоянные четвертого порядка уточняются в шестом и при этом существенно лучше согласуются с экспериментальными величинами. Получаемые в шестом порядке октичные постоянные также достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Таким образом, проведение расчетов

в четвертом/шестом порядках теории возмущений необходимо для получения более достоверных значений квартичных/секстичных параметров эффективного гамильтониана, в то время как теоретические октичные постоянные могут служить в качестве начальных или фиксированных значений, а также для предохранения от грубых ошибок при подгонке. Более точные величины октичных постоянных могут быть получены при использовании более высоких уровней теории электронного строения, например, методы класса CC-F12 с базисами 5Z/6Z. Возможность теоретического предсказания параметров эффективного гамильтониана существенно облегчает анализ экспериментальных спектров, а в будущем позволит предсказывать экспериментальные спектры с высокой степенью достоверности. По сравнению с матричным вариационным методом, предлагаемый метод может быть более предпочтителен в некоторых ситуациях, поскольку определяет максимально сжатую информацию о списках колебательно-вращательных переходов прямым методом. Следует также упомянуть недавнюю важную публикацию Дину с сотр. [51] (2022), где предлагается восстанавливать спектроскопические квартичные и секстичные постоянные по результатам неэмпирического матричного расчета методом конфигурационного взаимодействия (VCI).

Дальнейшая разработка предлагаемого метода подразумевает рассмотрение других типов молекул (симметрические и сферические волчки, линейные молекулы), работу с другими типами редукции (S-редукция), а также рассмотрение резонансных диад и полиад.

Авторы выражают глубокую благодарность доктору физ.-мат. наук В. И. Перевалову из Института Оптики Атмосферы СО АН (г. Томск) за ценные консультации и поддержку работы. Авторы также благодарят Сюаньхао Чанга (г. Пекин) за неизменную поддержку, полезные консультации и мотивацию работы.

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ, проект № 23-Ш05-10.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J. et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2022. V. 277. P. 107949(1–82). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949
- Jacquinet-Husson N., Armante R., Scott N.A. et al. // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 327. P. 31. DOI: 10.1016/j.jms.2016.06.007
- Tennyson J., Yurchenko S.N., Al-Refaie A.F. et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2020. V. 255. P. 107228. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107228
- Endres C.P., Schlemmer S., Schilke P. et al. // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 327. P. 95. DOI: 10.1016/j.jms.2016.03.005
- Handbook of High-resolution Spectroscopy. V. 1–3. Ed. by M. Quack and F. Merkt. 2011. John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, UK. 2182 P. DOI: 10.1002/9780470749593
- Watson J.K.G. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 5. P. 1935. DOI: 10.1063/1.1840957
- Aliev M.R., Watson J.K.G. // J. Mol. Spectrosc. 1976. V. 61. № 1. P. 29. DOI: 10.1016/0022-2852(76)90379-9
- Watson J.K.G., Durig J.R. Vibrational Spectra and Structure. A.: Elsevier, 1977. V. 6. P. 1.
- Aliev M.R., Watson J.K.G. Higher-Order Effects in the Vibration-Rotation Spectra of Semi-rigid Molecules. In: K.N. Rao (Ed.), Molecular Spectroscopy: Modern Research. New York: Academic Press, 1985. V. III. P. 1.
- Watson J.K.G. // J. Mol. Struct. 2006. V. 795. № 1–3. P. 263. DOI: 10.1016/j.molstruc.2006.02.038
- Papoušek D., Aliev M.R. Molecular Vibrational/Rotational Spectra. Prague: Academia, 1982. 323 p.
- VanVleck J.H. // Phys. Rev. 1929. V. 33. № 4. P. 467. doi 10.1103/PhysRev.33.467
- Primas H. // Rev. Mod. Phys. 1963. V. 35. № 3. P. 710. doi 10.1103/RevModPhys.35.710
- Birss F.W., Choi J.H. // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. № 4. P. 1228. doi 10.1103/PhysRevA.2.1228
- Макушкин Ю.С., Тютерев В.Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Наука, 1984. 240 с.
- Sibert III E.L. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 7. P. 4378. DOI: 10.1063/1.453797
- Chang X., Millionshchikov D.V., Efremov I.M. et al. // J. Chem. Phys. 2023. V. 158. № 10. P. 104802. DOI: 10.1063/5.0142809
- Watson J.K.G. // Mol. Phys. 1968. V. 15. № 5. P. 479. DOI: 10.1080/00268976800101381
- Tyuterev V.G., Tashkun S.A., Seghir H. // Proc. SPIE2004. V. 5311. P. 165. DOI: 10.1117/12.545641
- Lamoureux J., Tashkun S.A., Tyuterev V.G. // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 452. № 1–3. P. 225. DOI: 10.1016/j.cplett.2007.12.061
- Tyuterev V., Tashkun S., Rey M. et al. // Mol. Phys. 2022. V. 120. № 15–16. P. e2096140(1–53). DOI:10.1080/00268976.2022.2096140
- Алиев М.Р., Алексанян В.Т. // Оптика и спектроскопия. 1968. Т. 24. № 4. С. 520.

23. *Krasnoshchekov S.V., Isayeva E.V., Stepanov N.F.* // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. № 14. P. 3691. DOI: 10.1021/jp211400w
24. *Joyeux M., Sugny D.* // Can. J. Phys. 2002. V. 80. № 12. P. 1459. DOI: 10.1139/P02-075
25. *Niroomand-Rad A., Parker P.M.* // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 75. № 3. P. 454. DOI: 10.1016/0022-2852(79)90089-4
26. *Niroomand-Rad A., Parker P.M.* // Ibid. 1981. V. 85. № 1. P. 40. DOI: 10.1016/0022-2852(81)90308-8
27. *Watson J.K.G.* // Ibid. 1983. V. 101. № 1. P. 83. DOI: 10.1016/0022-2852(83)90008-5
28. *Чан С.* Систематические неэмпирические прямые методы описания колебательно-вращательных состояний полужестких молекул на основе методов возмущений: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2023. 119 С.
29. *Kivelson D., Wilson Jr E.B.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 10. P. 1575. DOI: 10.1063/1.1700219
30. *Kivelson D., Wilson Jr E.B.* // Ibid. 1953. V. 21. № 7. P. 1229. DOI: 10.1063/1.1699170
31. *Ramachandra Rao C.V.S.* // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 102. № 1. P. 79. DOI: 10.1016/0022-2852(83)90229-1
32. *Matthews D.A., Cheng L., Harding M.E. et al.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. № 21. P. 214108(1–35) DOI: 10.1063/5.0004837
33. *Dunning Jr T.H., Peterson K.A., Wilson A.K.* // Ibid. 2001. V. 114. № 21. P. 9244. DOI: 10.1063/1.1367373
34. *Краснощечков С.В., Степанов Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 690.
35. *Krasnoshchekov S.V., Isayeva E.V., Stepanov N.F.* // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. № 14. P. 3691. doi 10.1021/jp211400w
36. *Krasnoshchekov S.V., Stepanov N.F.* // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. № 18. P. 184101. doi 10.1063/1.4829143
37. *Krasnoshchekov S.V., Isayeva E.V., Stepanov N.F.* // Ibid. 2014. V. 141. № 23. P. 234114. doi 10.1063/1.4903927
38. *Краснощечков С.В.* ANCO — Единый пакет для расчета гармонических и ангармонических колебаний и колебательно-вращательных состояний и свойств полужестких молекул на основе гамильтониана Ватсона и численно-аналитической операторной теории возмущений. Программный код на языке Фортран-95. (С) 1986–2026.
39. *Краснощечков С.В.* C4DRV — Файловый интерфейс для вычисления высших производных электронной энергии и дипольного момента молекул на основе пакета CFOUR (v2.1). Программный код на языке Фортран-95. (С) 2022.
40. *Lafferty W.J., Pine A.S., Flaud J.M. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 157. № 2. P. 499. DOI: 10.1006/jmsp.1993.1039
41. *Краснощечков С.В.* WATSON — аналитические преобразования операторов углового момента в различных представлениях, решение задачи редукции вращательных эффективных гамильтонианов. Программный код на языке Фортран-95. 2022.
42. *Perevalov V.I., Tyuterev V.G.* // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 96. № 1. P. 56.
43. *Перевалов В.И., Тютерев В.Г.* // Опт. Спектр. 1982. Т. 52. № 4. С. 644.
44. *Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Gromova O.V. et al.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 220. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.04.011
45. *Müller H.S.P., Brünken S.* // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 232. № 2. P. 213. DOI: 10.1016/j.jms.2005.04.010
46. *Flaud J.M., Perrin A., Salah L.M. et al.* // Ibid. 1993. V. 160. № 1. P. 272. DOI: 10.1006/jmsp.1993.1174
47. *Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V. et al.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2018. V. 210. P. 141. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.02.010
48. *Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Krivchikova Y.V. et al.* // Ibid. 2015. V. 166. P. 13. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.07.004
49. *Gueye F., Manceron L., Perrin A. et al.* // Mol. Phys. 2016. V. 114. № 19. P. 2769. DOI: 10.1080/00268976.2016.1154619
50. *Margulès L., Motiyenko R.A., Demaison J.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2020. V. 253. P. 107153. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107153
51. *Dinu D.F., Tschöpe M., Schröder B. et al.* // J. Chem. Phys. 2022. V. 157. № 15. P. 154107(1–14). DOI: 10.1063/5.0116018