МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. Ломоносова

Химический факультет

На правах рукописи

СТЕПАНОВА АННА ВАЛЕРЬЕВНА

Регуляризирующие алгоритмы расчета силовых полей многоатомных молекул методом масштабирующих множителей

Специальность 01.01.03 – математическая физика

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

> Научные руководители: доктор физико-математических наук И.В.Кочиков доктор химических наук Г. М. Курамшина

Москва - 2018

Содержание

Введение	4
Глава 1. Обратная колебательная задача и метод масштабирую	ощих
множителей	14
1.1. Вводные замечания	14
1.2. Физические основы задачи о колебаниях молекул.	15
1.3. Постановка обратной колебательной задачи	22
1.4. Метод масштабирующих множителей.	26
1.5. Вопросы выбора координат.	35
1.6 Заключение	44
Глава 2. Постановка задачи масштабирования в различных систем координат.	ах обобщенных 46
2.1. Вводные замечания	46
2.2. Постановка обратной спектральной задачи.	47
2.3. Некорректность постановки задачи масштабирования.	49
2.4. Регуляризованный метод Пулаи.	52
2.5.Обобщенный метод невязки для решения обратной колебателы	юй
задачи	53
2.6. Выбор параметра регуляризации.	55
2.7. Постановка задачи в декартовой системе координат.	56
2.8. Заключение	61
Глава 3. Описание комплекса программ обработки эксперимен	італьных
данных	62
3.1. Характеристика пакета программ	62
3.2. Схема расчетов	65
Результаты расчета	66
3.3. Численные методы.	67

3.4. Структура входного и выходного файлов	70
3.5. Практические расчеты силовых полей многоатомных молекул по	
экспериментальным данным.	73
1. Простые примеры.	73
2. Молекулы с более высокой симметрией.	76
3. Более сложные случаи. Изотопозамещение.	79
4. Различные конформеры.	84
3.6. Обсуждение результатов и выводы.	88
Выводы	90
Заключение	90
Литература.	91

Введение.

Актуальность проблемы.

Актуальность развития устойчивых численных методов расчета параметров силовых полей многоатомных молекул в декартовых координатах, рассмотренных в данной диссертации, объясняется возросшим в последние годы интересом к строению и спектрам громоздких молекулярных систем [1,2] (фрагментов ДНК, производных фуллеренов, полимеров, различных наноструктур Т.П.). И Необходимость создания надежных баз данных по силовым постоянным для оценок колебательных соединений, спектров являющихся недоступными ИЛИ неустойчивыми для экспериментальных исследований в обычных условиях, также ставит на повестку дня развитие численных методов, позволяющих предсказывать молекулярные спектры и термодинамические характеристики подобных структур. Эти факторы явились мощным стимулом для создания регуляризирующих алгоритмов решения обратных задач колебательной спектроскопии на основе теории нелинейных некорректно поставленных задач.

Методы решения некорректных задач интенсивно начали развиваться в 60-е годы, определяющую роль здесь сыграли работы советских математиков А.Н. Тихонова, М.М. Лаврентьева, В.К. Иванова, их учеников и последователей [3-6]. Авторы отмечали, что некорректность задачи может быть связана с ее физической недоопределенностью, вследствие чего идея построения устойчивых приближений к точному решению такой задачи основана на идее использования дополнительной априорной информации о решении. В работах этих ученых были заложены основы теории обратных некорректно поставленных задач. Одной из главных стала идея о том, что при исследовании некорректно поставленных задач необходимо сузить класс возможных решений. При этом важнейшую роль играет выбор множества, на котором ищется приближенное решение. Чаще всего такое множество является компактным, что дает возможность обосновать сходимость регуляризирующих

алгоритмов, помогает выбрать параметр регуляризации, оценить отклонение приближенного решения от точного решения некорректно поставленной задачи.

Задачи определения структуры молекулы и параметров внутримолекулярного взаимодействия являются классическими примерами таких задач. Для молекул в газовой фазе наиболее распространённым методом оценки внутримолекулярных взаимодействий (параметров силового поля молекулы) является анализ колебательных спектров, а для определения относительного расположения атомов и межъядерных расстояний – метод газовой электронографии, основанный на анализе рассеяния электронов на ядрах молекулы [7]. Дополнительную информацию о структуре и свойствах молекул предоставляют вращательные спектры и другие виды эксперимента. При этом параметры молекулы связываются с экспериментально наблюдаемыми величинами посредством более или менее сложных моделей.

Большей частью обратные задачи определения структурных параметров молекулы и параметров силового поля по экспериментальным данным относятся к классу нелинейных некорректных задач. Использование упрощенных моделей часто не позволяет описать эксперимент с необходимой точностью, а более сложные постановки приводят к недоопределённым обратным задачам. В частности, решение обратных задач колебательной спектроскопии может быть неединственным, неустойчивым к погрешностям входных данных или вообще отсутствовать в рамках обычно используемой гармонической модели колебаний молекулы (например, при использовании дополнительной информации по спектрам изотопомеров молекулы). Часто априорной информации бывает недостаточно для выделения достаточно узкого множества допустимых решений задачи. В этом случае используются некоторые ограничения решение (принадлежность некоторому на К функциональному пространству или близость к заранее заданному элементу).

Таким образом, для решения обратных задач колебательной спектроскопии нельзя применять классические методы. Тем не менее, существует практическая

потребность решения такого рода задач с приближенными данными, которая стимулировала развитие и создание регуляризирующих алгоритмов для решения обратных задач колебательной спектроскопии на основе теории и методов решения некорректно поставленных задач. В качестве дополнительной информации при решении было этих задач предложено использовать результаты квантовомеханических расчетов, массовое распространение которых началось с 1990-х годов [8-10]. Несмотря на то, что точность этих расчетов существенно зависит от выбора теоретического уровня (приближения и базисного набора), они дают достаточно полную информацию о внутримолекулярных взаимодействиях и тем самым позволяют строить гораздо более сложные интерпретационные модели в рамках концепции т. н. регуляризованного квантовомеханического силового поля [11].

Цель и структура работы.

Основная цель работы состоит в развитии и разработке математических методов, позволяющих получать устойчивые приближенные решения обратной некорректно поставленной задачи колебательной спектроскопии для расчета параметров молекулярного силового поля на основе совместного использования экспериментальных данных, полученных различными физико-химическими методами, и результатов квантовохимических расчетов.

В работе рассматривается специальное представление молекулярного силового поля с помощью масштабирующих множителей – параметризация матрицы силовых постоянных масштабирующими множителями в виде $F(B) = BF^0B$, где B - матрица масштабирующих множителей, а F^0 - матрица силовых постоянных, взятая из некоторого квантовомеханического расчета. Вид матрицы B зависит от выбора системы координат. В диссертации рассмотрена постановка задачи в различных системах обобщенных координат. Для каждой из данных систем координат обоснован выбор вида матрицы масштабирующих множителей.

Соответственно, в работе были поставлены следующие научные задачи:

1. Исследование математических проблем, связанных с некорректностью обратных задач, возникающих при расчетах силовых полей многоатомных молекул с использованием параметризации с помощью масштабирующих множителей. Развитие и адаптация расчетных моделей молекулы, в том числе для систем большой размерности, для различных типов обобщенных координат, включая декартовы координаты, которые опираются на квантовомеханические расчеты, как естественную составную часть, и допускают определение или уточнение параметров силовых полей молекул по экспериментальным данным.

2. Формулирование прямых и обратных задач, основанных на указанных моделях, и алгоритмов их решения, учитывающих свойства поставленных задач (в первую очередь некорректность их постановки). Разработка новых регуляризирующих алгоритмов для решения обратных задач с параметризованной матрицей силовых постоянных в декартовых координатах в рамках теории регуляризации А. Н. Тихонова.

3. Создание вычислительных программ, реализующих новые постановки обратных задач расчета силовых полей многоатомных молекул в расширенной постановке с учетом результатов квантовохимических расчетов.

4. Включение новых алгоритмов в программы совместного анализа спектров и строения многоатомных молекул. Применение разработанных методов для анализа ключевых молекул различной размерности из нескольких рядов практически важных соединений.

В соответствии с поставленными выше целями данная работа включает в себя следующие разделы:

Глава 1: описание физической и математической моделей колебаний молекулы, характеристики входных и выходных данных, вопросы выбора системы координат.

Глава 2: постановка обратной задачи колебательной спектроскопии с ограничениями в виде масштабирующей матрицы в системе координат симметрии и в декартовой системе координат, математическое обоснование условий, налагаемых на матрицу масштабирующих множителей, позволяющих определять приближенное решение задачи, близкое к искомому, на основе имеющейся приближенно заданной исходной информации.

Глава 3: примеры использования описанных выше алгоритмов.

Диссертация состоит из трех глав, введения, заключения и списка литературы. Полный объем диссертации – 100 страниц.

Научная новизна работы.

1. Модификация известных регуляризирующих алгоритмов решения обратных задач колебательной спектроскопии для ограничений специального типа, представленных с помощью матрицы масштабирующих множителей.

2. Математическое обоснование предложенных алгоритмов решения обратных задач колебательной спектроскопии в декартовых координатах, позволяющих анализировать громоздкие молекулярные системы и рассчитывать масштабирующие множители в соответствующих координатах, переносимые в рядах родственных соединений.

Практическая значимость работы.

Развитие современных регуляризирующих алгоритмов для обработки экспериментальных данных в теории строения молекул, создание на их основе эффективных интерпретационных схем и соответствующих баз данных по молекулярным постоянным является важной предпосылкой для решения многих практически важных задач, включая задачи мониторинга окружающей среды. Получение надежной информации по силовым постоянным и структурным параметрам различных классов соединений, позволяющей проводить массовые расчеты частот и других характеристик колебаний сложных молекулярных систем, является принципиально важным и часто единственно возможным путем оценки термодинамических свойств веществ, необходимых для решения многих вопросов химической термодинамики, теплообмена, физики горения и моделирования технологических процессов.

Общая характеристика работы.

В данной работе при построении математической модели использовались следующие экспериментальные данные: основной информации, В качестве характеризующей внутримолекулярные использовались спектры силы, инфракрасного комбинационного поглощения И рассеяния; В качестве вспомогательной информации привлекались данные микроволновой спектроскопии (например, вращательные постоянные и постоянные центробежного искажения).

При построении модели и решении обратной спектральной задачи фактически был реализован полуэмпирический подход. В качестве начального приближения и информации априорной использовались квантово-механические расчеты структурных параметров молекулы и матрицы силовых постоянных в различных квантово-механических приближениях, выполненные с помощью программных комплексов GAMESS и GAUSSIAN-03 [8,12]. Такие расчеты могут давать заметные ошибки в геометрии и силовых постоянных молекулы. Они также дают завышенные частот. Для уточнения параметров молекулярного силового поля значения использовался метод масштабирующих множителей Пулаи [13], в котором вводятся масштабирующие множители для силовых постоянных, позволяющие приблизить колебательного теоретически вычисленные частоты спектра молекулы К экспериментальным значениям. Величины этих масштабирующих множителей зависят от уровня квантово-механического расчета и могут существенно отличаться

от единицы (например, для молекулы бензола они лежат в интервале от 0.7 до 0.92 в зависимости от уровня расчета). Была сформулирована обратная задача как задача поиска матрицы силовых постоянных с учетом масштабирующих множителей ближайшей по норме к квантово-механической. Для поиска такой матрицы был использован функционал Тихонова.

Особое внимание было обращено на выбор системы координат, в которой решалась задача. Традиционно метод масштабирующих множителей применяется для матрицы силовых постоянных в системе естественных координат. Нами была сформулирована обратная задача поиска матрицы силовых постоянных в таких координатах и построен регуляризирующий алгоритм для решения данной задачи. Помимо этого, нами было предложено рассмотрение колебательной задачи в декартовой системе координат. Были получены условия, при которых метод масштабирующих множителей применим в этом случае.

Предложенный алгоритм был включен в комплекс программ СПЕКТР, позволяющий проводить анализ молекулярных систем, эффективность данного алгоритма была продемонстрирована рядом модельных расчетов.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Построение регуляризирующего алгоритма для метода масштабирующих множителей в его классическом варианте, применимом для естественной системы координат.

2. Разработка варианта метода масштабирующих множителей, применимого для анализа молекул в декартовой системе координат.

3. Построение регуляризирующего алгоритма для метода масштабирующих множителей для матриц силовых постоянных в декартовой системе координат.

Личный вклад автора.

Научные результаты, вынесенные на защиту, получены автором самостоятельно. В совместных работах автору принадлежит постановка и обоснование применения регуляризирующих алгоритмов для обратной задачи поиска матрицы силовых постоянных, параметризованных с помощью матрицы масштабирующих множителей, в естественной и декартовой системах координат.

Настоящая работа использует В качестве основы построения алгоритмов регуляризирующих результаты, полученные В работах A. В. Гончарского, А. Г. Яголы, А. С. Леонова, А. Б. Бакушинского, И. В. Кочикова и других [14-15].

Апробация диссертации.

Результаты, изложенные в диссертации, докладывались на Международном симпозиуме CARCASS-96 (Москва, Институт органической химии, Россия, 13-16 ноября 1996г.), XVII и XX Остинском симпозиуме по структуре молекул (Остин, Техас, США, 1998г. и 2004г. соответственно), III Всероссийской конференции «Молекулярное моделирование» (Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского, Москва, Россия, 15-17 апреля 2003 г.), X Европейском симпозиуме по газовой электронографии (Санкт-Петербург, Россия, 26-30 июня 2003 г.), XVIII Коллоквиуме молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Дижон, Франция, 2003 г.), XIII и XVII Европейских симпозиумах по газовой электронографии (Германия, 24-28 июня 2009 г., и Австрия, 2-6 июля 2017 г.), а также на различных семинарах по проблемам решения обратных задач, колебательной спектроскопии и газовой электронографии на физическом и химическом факультетах МГУ. [16-23]

Содержание работы.

В первой главе диссертации дается краткое описание физических основ задачи 0 колебаниях молекулы математическая постановка обратной И колебательной Рассматриваются задачи. вопросы определения априорных ограничений на матрицу силовых постоянных молекулы и выбора системы обобщенных координат.

В зависимости от наличия экспериментальной информации на практике используется целый ряд упрощенных моделей, в которых пренебрегается теми или эффектами. Так, для анализа спектров инфракрасного поглощения иными обычно простейшая многоатомных молекул используется модель малых гармонических колебаний. Для малых молекул, когда доступна детальная информация о спектрах, может быть применена ангармоническая модель. Наконец, для нежестких сложных систем используется принцип отделения нежесткой координаты с отдельным анализом движений большой амплитуды.

В этой главе дается математическая формулировка задачи нахождения матрицы силовых постоянных по экспериментальным данным в виде нелинейного операторного уравнения в естественной системе координат и в системе координат симметрии и предлагается задача поиска нормального псевдо(квази)решения методом регуляризации Тихонова. Решение обратной колебательной задачи ищется в виде масштабированной матрицы Пулаи [13].

Во второй главе диссертации дается постановка обратной колебательной задачи с ограничениями в виде масштабирующей матрицы Пулаи в декартовой системе координат. Показывается, что данная задача является некорректно поставленной, поэтому для ее решения дается обоснование регуляризованного метода Пулаи в декартовой системе координат. Получены три основных результата:

 построен регуляризирующий алгоритм метода масштабирующих множителей в его классическом варианте, применимом для естественной системы координат;

 предложен метод масштабирующих множителей для матриц силовых постоянных в декартовой системе координат;

– построен регуляризирующий алгоритм метода масштабирующих множителей для матриц силовых постоянных в декартовой системе координат.

В третьей главе диссертации приведены примеры применения указанных выше методов расчета, включающих в себя:

- возможность применения различных систем координат при решении обратной задачи колебательной спектроскопии с ограничениями в виде масштабирующей матрицы (в том числе декартовых, естественных, зависимых и независимых);

- широкое применение данных квантовомеханических расчетов.

Оглав.	пение	
1.1.	Вводные замечания	14
1.2.	Физические основы задачи о колебаниях молекул	15
1.3.	Постановка обратной колебательной задачи	21
1.4.	Метод масштабирующих множителей	26
1.5.	Вопросы выбора координат	35
1.6.	Заключение	44

Глава 1. Обратная колебательная задача и метод масштабирующих множителей.

1.1. Вводные замечания

Основной целью данной работы является решение обратной задачи колебательной спектроскопии с параметризацией силового поля на основе матрицы масштабирующих множителей с использованием различных типов обобщенных координат. Данная задача является некорректно поставленной, поэтому содержание работы базируется, с одной стороны, на результатах теории некорректно поставленных задач, а с другой – на опыте исследования структуры и силовых полей молекул. В главе рассмотрены также физическая и математическая модели колебаний молекул, даны характеристики входных и выходных данных.

После того как квантовомеханические расчеты многоатомных молекул стали широко применяться при исследовании структуры и свойств молекул, было замечено, что существует систематическое расхождение между рассчитанными и экспериментально полученными частотами. Для компенсации данного расхождения Пулаи была предложена процедура масштабирования квантовохимических силовых постоянных [13, 24]. Эта процедура получила широкое распространение в силу своей простоты и применяется как для структурных, так и для спектральных исследований.

Как правило, процедура масштабирования применяется для матриц силовых постоянных в естественной системе координат. Однако построение такой матрицы для больших молекул сопряжено с определенными сложностями, особенно в случае ее построения путем "сшивания" матриц для отдельных фрагментов молекулы. При квантовомеханических расчетах матрица силовых постоянных может быть получена в декартовой системе координат, поэтому решение обратной задачи в декартовой системе координат.

В данной работе был построен регуляризирующий алгоритм стандартного метода масштабирующих множителей, а также поставлена задача в декартовых координатах и предложен алгоритм для ее решения.

1.2. Физические основы задачи о колебаниях молекул

Колебательный спектр молекулы является ее специфической характеристикой представляет собой функцию геометрического И сложную ee строения, распределения масс ядер атомов и электронной плотности, т.е. внутримолекулярных сил. Физическое рассмотрение колебательных спектров и их моделей могут использовать два подхода – классический и квантовомеханический. Вообще говоря, классическая механика неприменима для рассмотрения молекул, т.к. она не может объяснить сам факт устойчивого существования атомов и молекул. Действительно, покоящаяся или равномерно и прямолинейно движущаяся система заряженных частиц (ядер и электронов) не может иметь состояния устойчивого равновесия. С другой стороны, динамическая система заряженных частиц (типа Солнечной системы) также не может существовать, так как в соответствии с классической электродинамикой движущиеся заряды должны излучать энергию, что приведет к

быстрому падению электронов на ядра. Таким образом, изучение атомов и молекул как систем заряженных частиц возможно только методами квантовой механики. Ряд вопросов молекулярной спектроскопии, например, интенсивности полос колебаний, появление составных частот и обертонов, не могут быть адекватно описаны методами классической теории.

В то же время ряд аспектов поведения молекул достаточно хорошо описывается классической теорией, поэтому для решения многих задач можно использовать простые приближения классической механики. Во многих случаях такой анализ дает результаты, совпадающие с квантово-механическими, но в то же время является более наглядным.

Уравнение Шредингера на собственные значения определяет интересующие нас уровни энергии. По известным уровням энергии можно определить частоты линий спектра, исходя из соотношения Бора: $\Delta E = E' - E'' = hv$. Однако уже для случая двух электронов (атом гелия) данное уравнение уже не может быть решено аналитически. Численное же определение функции нескольких переменных сопряжено с большими сложностями. Упрощения, вносимые для того, чтобы задачу можно было решить, должны быть весьма существенными, вследствие чего точность такого расчета может сильно упасть и вообще потерять свою предсказательную ценность.

С другой стороны, ряд характеристик молекулы можно определить из эксперимента в рамках достаточно простых моделей, в то время как их непосредственные вычисления являются достаточно сложными. Наконец, можно проводить упрощенный квантовомеханический расчет, заменяя наиболее сложные для вычисления величины параметрами, определяемыми из эксперимента.

Существующие модели интерпретации экспериментальных данных базируются на представлении молекулы как квантовомеханической системы с гамильтонианом, предложенным еще в 1936 г. Вильсоном и Говардом [25]. Основные положения теории и модели изложены в [7, 26-29]. Начиная с 1980 года в Московском государственном университете ведутся работы по исследованиям корректности постановок некоторых классов обратных задач колебательной спектроскопии, состоящих в определении параметров силового поля и наборов электрооптических параметров по экспериментальным данным; разработке устойчивых численных методов и созданию программного комплекса для анализа колебательных спектров многоатомных молекул [14, 30-34].

Понятие о силовом поле молекулы возникает при рассмотрении ее как квантовомеханической системы, состоящей из двух видов точечных заряженных частиц – электронов и ядер, – сильно различающихся по массе (в 10⁻³ – 10⁻⁵ раз). Вследствие этого различия движение электронов и ядер с хорошей точностью можно изучать раздельно, что является основной посылкой адиабатического приближения. Последовательный вывод уравнений адиабатической теории возмущений, основанной на разложении гамильтониана в ряд по малому параметру, представляющему собой отношение масс электронов и ядер, принадлежит Борну, Гейзенбергу и Оппенгеймеру [35,36]. В рамках этой теории для ядерной подсистемы молекулы существует некоторое силовое поле (называемое также адиабатическим потенциалом), создаваемое электронной подсистемой.

Силовое поле молекулы определяет многие ее важные характеристики. Так, положение его минимума (относительно координат ядер) задает равновесную геометрию молекулы, а вторые производные по координатам в точке равновесия (матрица силовых постоянных) определяют колебательные свойства (в том числе спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния, а также характеристики колебательно-вращательного взаимодействия, термодинамические функции и т.п.). При этом в течение долгого времени квантовомеханический расчет адиабатического потенциала $V(q_1, ..., q_n)$, где $q_1, ..., q_n$ – относительные координаты ядер, был возможен лишь в самых простых случаях, и основным источником определения параметров силового поля являлась обработка экспериментальных данных, получаемых главным образом из колебательных спектров (ИК-поглощения и КР).

Несмотря на то, что в основе формирования этих спектров лежит совершенно различный механизм, и ИК-спектры поглощения, и спектры КР связаны с переходами молекулы между колебательными состояниями, наблюдаемыми в достаточно узком диапазоне ИК-излучения, длины волн которого лежат в интервале от 1 до 1000 мкм, или в диапазоне частот от 10000 до 10 см⁻¹. Для полного анализа колебательного спектра вещества исследуют и ИК-спектры, и спектры КР, дополняющие друг друга из-за различий в правилах отбора [37].

Для полного решения задачи о внутримолекулярных силах, т.е о распределении зарядов в молекуле и их изменениях при колебаниях ядер, необходимо использовать информацию об интенсивностях полос в ИК-спектре и в спектре КР. Интенсивности ИК-полос зависят от изменений дипольного момента молекулы при колебании, а линии КР – от соответствующих изменений тензора поляризуемости молекулы.

Для интерпретации колебательных спектров молекул обычно используется простейшая модель молекулы как системы материальных точек (ядер), находящихся в эффективном силовом поле. В рамках теории возмущений движение ядер и электронов молекулы может быть разделено, в результате чего выводится уравнение движения ядер в эффективном силовом поле $V(\mathbf{R}_{1},...,\mathbf{R}_{N})$:

$\hat{H}\psi = E\psi$

где $\hat{H} = \hat{T} + V$ – гамильтониан системы. В дальнейшем рассматриваются устойчивые конфигурации молекул, то есть такие, для которых $V(\mathbf{R})$ имеет выраженный минимум в некоторой равновесной конфигурации { \mathbf{R}^{0} }.

Для решения задач, связанных с колебаниями молекул, введем обобщенные координаты $\{q, ..., q_n\}$, характеризующие отклонения положений ядер атомов от равновесных, где n - число степеней свободы относительного движения ядер. Для малых колебаний системы в окрестности равновесной конфигурации

В простейшем случае пренебрежения вращением молекулы гамильтониан квантовомеханической системы получает простой вид

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2M_i} \hat{\mathbf{P}}_i^2 + V(\mathbf{R}_1, ..., \mathbf{R}_N), \qquad (1.1)$$

где M_i (i = 1, ..., N) – массы ядер молекулы, \mathbf{R}_i – их радиус-векторы, $\hat{P}_i = (\hbar/i)\partial/\partial R_i$ - соответствующие им импульсы, а $V(\mathbf{R})$ – некоторая неизвестная потенциальная функция.

Поскольку трансляции и вращение системы исключены, можно сразу перейти к системе n = 3N - 6 (или 3N - 5 для линейной молекулы) внутренних координат $\{q_1, ..., q_n\}$, характеризующих взаимное движение ядер. При этом

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^{n} \hat{p}_{k}^{*} G_{kl} \, \hat{p}_{l} + V(q_{1},...,q_{n}), \qquad (1.2)$$

где матрица *G* с элементами $G_{kl} = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{M_i} \left(\frac{\partial q_k}{\partial \mathbf{R}_i}, \frac{\partial q_l}{\partial \mathbf{R}_i} \right)$ также является функцией координат *q*, если эти координаты нелинейны относительно декартовых смещений

координат q, если эти координаты нелинейны относительно декартовых смещений атомов. При выборе линеаризованных координат матрица G постоянна. В этом случае расчет ее элементов по заданной геометрической конфигурации молекулы не представляет труда и может быть выполнен по формулам, приводимым во многих монографиях (см., например, [14, 26]).

Если потенциальная функция имеет явно выраженный минимум, то молекула характеризуется устойчивой конфигурацией, и взаимные перемещения ядер сводятся к малым колебаниям вокруг положений равновесия, которые и соответствуют минимуму V(q). В этом случае принято выбирать внутренние координаты так, чтобы точка $q_1 = ... = q_n = 0$ соответствовала минимуму V(q). Раскладывая потенциальную функцию в ряд около положения равновесия, получим

$$V(q) = V(0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{n} F_{ij} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k=1}^{n} F_{ijk} q_i q_j q_k + \frac{1}{24} \sum_{i,j,k,l=1}^{n} F_{ijkl} q_i q_j q_k q_l + \dots$$
(1.3)

В предположении малости колебаний даже в случае нелинейных координат можно считать матрицу G постоянной, а в разложении V(q) пренебречь константой и ограничиться квадратичным членом разложения. Решение полученной задачи о гармонических колебаниях, как и в классической механике, получается переходом к системе независимых гармонических осцилляторов с помощью линейного преобразования, которое одновременно приводит к диагональному виду матрицы G и F. Преобразование координат q = LQ, при котором $LG^{-1}L = E$ и $LFL = \Lambda$, где E единичная, а Λ - диагональная матрица, можно найти как решение задачи на собственные значения

$$GFL = L\Lambda,$$
 (1.4)

при этом вместо (1.2) получим

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n} \left\{ \hat{P}_{k}^{2} + \omega_{k}^{2} Q_{k}^{2} \right\},$$
(1.5)

где квадраты частот колебаний ω являются диагональными элементами матрицы Λ (т.е. собственными значениями матрицы *GF*).

Уровни энергии задачи $\hat{H}\psi = E\psi$ определяют гармонические частоты молекулярных спектров ω :

$$E_{v_1,...,v_n} = \sum_{k=1}^n \hbar \omega_k (v_k + \frac{1}{2})$$

Расчеты собственных колебаний молекул по формулам (1.4), (1.5) проводятся уже в течение нескольких десятилетий, особенно после появления достаточно мощных вычислительных средств; в настоящее время не представляет труда вычисление собственных значений матриц размером 1000×1000 и более.

Обратная колебательная задача (восстановление матрицы силовых постоянных по известным из эксперимента частотам колебаний) для одной молекулы является по сути обратной задачей на собственные значения для симметричной матрицы, а потому недоопределенной.

Основным методом, используемым исследователями для получения какихлибо определенных решений обратной колебательной задачи, было и остается наложение более или менее произвольных ограничений на множество решений. Чаще всего ограничения связаны с некоторыми модельными представлениями и сводятся к пренебрежению большим или меньшим числом силовых постоянных. Иногда часть постоянных переносится из родственных молекул и не участвует в решении обратной задачи. Варианты ограничений рассматриваются, например, в книгах [7, 26-29]; подробно проблема исследуется в специальной работе [38]. Анализ ограничений с точки зрения решения обратных задач дан в работе [32]. Несмотря на то, что ограничения могут быть достаточно жесткими (например, в модели валентносилового поля, когда матрица F принимается диагональной, нелинейность задачи все равно приводит к наличию у нее множества решений. Кроме того, наложение ограничений приводит, вообще говоря, к несовместности задачи.

Существенную дополнительную информацию могут предоставить спектры изотопных разновидностей молекулы, для которых в рамках принятого приближения матрицы силовых постоянных должны совпадать. На этом пути, однако, не удается получить информации, достаточной для выделения единственного решения задачи; более того, система уравнений становится несовместной за счет того, что в них не учитывается ангармоничность реальных колебаний. Другие дополнительные данные, если они имеются, приводят к аналогичным результатам.

Эти свойства задачи приводят к серьезным трудностям при применении классических методов. Как правило, обратная задача решается путем линеаризации и псевдообращения [39], см. также обзор методов решения в [40] и их теоретическое исследование в [41]).

1.3. Постановка обратной колебательной задачи

Математически сформулированная задача нахождения матрицы силовых постоянных *F* по экспериментальным данным Λ имеет вид нелинейного операторного уравнения:

$$A(F) = \Lambda \,, \tag{1.6}$$

где $F \in R^{n(n+1)/2}$ - матрица силовых постоянных (*n* - число обобщенных координат), $\Lambda \in R^l$ — набор всех доступных экспериментальных данных, которые могут включать в себя данные колебательной спектроскопии (вектор, составленный из квадратов экспериментальных частот колебаний молекулы и ее изотопомеров, а также известных кориолисовых постоянных, постоянных центробежного искажения, средних амплитуд колебаний и др.), данные микроволновой спектроскопии и т. п. Размерность *l* вектора Λ определяется числом известных экспериментальных данных. Мы в дальнейшем в основном будем в качестве экспериментальных данных использовать частоты колебаний, поскольку они чаще всего доступны.

Исходя из квантовомеханического подхода, матрица силовых постоянных Fимеет смысл вторых производных по координатам от адиабатического потенциала в равновесной конфигурации: $F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}$, где q_i , q_j — обобщенные координаты. Заметим, что F — симметричная неотрицательно определенная матрица. В качестве параметров в оператор A входят массы ядер и координаты их центров в равновесной конфигурации. Оператор A действует из евклидова пространства $R^{n(n+1)/2}$ в евклидово пространство R^l .

Для анализа колебательных спектров требуется построить по экспериментальным данным матрицу силовых постоянных *F*. Следует отметить, что уравнение (1.6) имеет неединственное решение даже в случае определения силовых постоянных по частотам одной молекулы. Это связано с тем, что матрица силовых постоянных содержит n(n+1)/2 элементов, в то время как экспериментальных частот всего n. Решение данной задачи представляет множество матриц FВ параметрическом виде с n(n-1)/2 параметрами [14]. Заметим также, что зависимости частот колебаний, а также молекулярных постоянных (кориолисовы постоянные, постоянные центробежного искажения и т.п.), составляющих правую часть уравнения (1.6) от элементов матрицы *F*, разнородны, нелинейны, не независимы, а при использовании данных с погрешностью могут быть и несовместны. Несовместность может присутствовать и как следствие недостаточности имеющейся информации для построения более сложной модели (например, учитывающей ангармоничность колебаний). Эта недостаточность также часто приводит и к невозможности выделения единственного решения данного уравнения. Полученное решение может быть также неустойчивым относительно малых изменений входных данных [14]. Таким образом, рассматриваемая задача относится к классу обратных некорректно поставленных задач, так как для нее не выполняются условия корректности по Адамару (существование и единственность решения, устойчивость по отношению к входным данным) [6]. Принятые методы решения такой задачи:

а) использование модельных силовых полей, где поля представляются в параметрическом виде с ограниченным набором параметров - и, таким образом, уменьшение числа определяемых переменных;

б) использование регуляризирующих алгоритмов, при которых модельное силовое поле служит стабилизатором.

Это относительно старые методы, которые были доступны до эпохи квантовой химии. В настоящее время можно указать еще два широко используемых метода:

в) использование регуляризирующих алгоритмов, при которых стабилизатором служит квантовохимическая матрица;

г) метод масштабирующих множителей, в котором за основу принимается квантовохимическое решение.

В данной работе для решения задачи применялись методы в) и г).

Введем нормы в евклидовых пространствах $R^{n(n+1)/2}$ и R^{l} :

$$||F|| = \left(\sum_{i,j=1}^{n} F_{ij}^{2}\right)^{1/2}, ||\Lambda|| = \left(\sum_{k=1}^{l} \lambda_{k}^{2} p_{k}\right)^{1/2},$$

где $p_k > 0$ - веса, F_{ij} и λ_k - элементы F и Λ соответственно. Оператор A является непрерывным для всех рассматриваемых задач. На основе формализации модельных соображений относительно вида молекулярных силовых полей нами был предложен принцип отбора единственного решения из множества решений в рамках теории регуляризации Тихонова, основанный на близости решения к некоторому данному элементу (матрице силовых постоянных) $F^0 \in Z$, удовлетворяющему всем априорным предположениям о модельных характеристиках решения. В случае несовместности обратной задачи (это может быть, когда используется информация, ведущая к несовместности в рамках гармонической модели) можно ставить задачу отыскания матрицы F, для которой расстояние от AF до Λ (в выбранной метрике) является минимальным, т.е. псевдорешения задачи (если же задано множество априорных ограничений, то квазирешения). В случае неединственности и псевдо(квази)решения необходимо выбирать из всех псевдо(квази)решений то, которое является ближайшим по норме к заданной матрице F^0 (нормальное псевдо(квази)решение).

Предположим, что известна некоторая симметричная матрица F^0 (например, представленная вектором пространства Z размерности n(n+1)/2). Сформулируем задачу поиска нормального псевдо(квази)решения задачи (1.6) на множестве ограничений D: требуется найти

 $F_n = \arg \min \left\| F - F^0 \right\|, F \in \left\{ F : F \in D, \left\| AF - \Lambda \right\| = \mu \right\},$ где $\mu = \inf \left\| AF - \Lambda \right\|, F \in D$.

Элемент $F^0 \in Z$ может быть определен из априорных соображений о виде решения (с привлечением квантовомеханического расчета и других идей, например, о переносимости силовых постоянных в ряду сходных фрагментов разных молекул).

При обработке данных эксперимента известны вектор Λ_{δ} , такой, что $\|\Lambda_{\delta} - \Lambda\| \leq \delta$ ($\delta > 0$ - экспериментальная ошибка), и оператор A_h , приближающий оператор A, $h \geq 0$ -параметр, характеризующий близость A_h к A. Следовательно, возникает задача решения уравнения (1), когда неизвестны точные A и Λ , а известны лишь их приближения A_h и Λ_{δ} и их ошибки $\eta = (h, \delta)$. Требуется найти по приближенным данным $\{A_h, \Lambda_{\delta}, h, \delta\}$ приближение $F_\eta \in D$ к решению F_n , такое, что $F_\eta \to F_n$ при $\eta \to 0$, т.е. алгоритм поиска нормального псевдо(квази)решения задачи (1) должен быть регуляризирующим по Тихонову.

Повышение устойчивости задачи и точности получаемых приближенных решений может быть достигнуто:

а) за счет использования всех доступных экспериментальных данных;

б) за счет обоснованного выбора матрицы F^{0} ;

в) за счет обоснованного выбора множества априорных ограничений *D* (выбор модели силового поля).

Особое значение при использовании устойчивых (регуляризирующих) алгоритмов при расчетах силовых полей многоатомных молекул в рассматриваемых подходах (в частности, при известных данных квантово-механического расчета) приобретает выбор модели силового поля и выбор вида априорных ограничений на величины силовых постоянных. Физически обусловленные ограничения могут либо сужать множество матриц F, на которых ищется решение обратной задачи, либо задавать принцип отбора из множества допустимых решений. Неудачный же их выбор приводит лишь к возрастанию меры несовместности и получению решений, не имеющих физического смысла.

В предложенной постановке особое значение приобретает выбор матрицы F⁰ стабилизатора, поскольку именно она в существенной мере определяет получаемое Эмпирические полей решение. расчеты силовых многоатомных молекул традиционно использовали в качестве начальной матрицу F⁰, составленную из известных величин силовых постоянных для близких по строению соединений. Учитывая важность сведений о существенных особенностях внутримолекулярных взаимодействий И потенциальной поверхности молекулы, получаемых В неэмпирических расчетах, был предложен подход, основанный на совместном

использовании неэмпирических результатов и всех доступных экспериментальных данных в рамках регуляризирующей процедуры определения силовых полей молекул [15], было введено [42] понятие регуляризованного квантовомеханического силового поля (РКМ СП), определяемого как матрицы силовых постоянных, являющейся ближайшей по норме к квантовомеханической матрице и воспроизводящей экспериментальные частоты в пределах заданной погрешности.

Определение множества априорных ограничений *D*, сужающего множество возможных решений, может основываться на предварительном анализе структуры молекулы. Эти ограничения могут быть сформулированы следующим образом:

- 1. *а priori* принимаются равными нулю некоторые силовые постоянные;
- 2. выполняются ограничения типа неравенств $a_{ij} \le F_{ij} \le b_{ij}$, где a_{ij}, b_{ij} известны;
- предполагаются равными между собой некоторые силовые постоянные в рядах соединений (конформеров);
- 4. ищется решение обратной колебательной задачи в виде масштабирующей матрицы Пулаи.
- Обоснованность введения различных ограничений, как правило, не может быть строго доказана. Для подтверждения адекватности той или иной модели силового поля нами были использованы квантовомеханические расчеты.

1.4. Метод масштабирующих множителей

Метод масштабирующих множителей Пулаи появился как попытка решения обратной спектральной задачи с привлечением квантовохимической информации.

В предыдущих разделах диссертации уже указывалось, что количество силовых постоянных, определяющих колебательные спектры молекул, превосходит число доступных измерению частот собственных колебаний. Привлечение данных по изотопомерам способно лишь частично улучшить ситуацию в силу существования определенных соотношений между частотами изотопозамещенных разновидностей (например, правила произведений [43], а также в силу того, что сдвиги частот для изотопного замещения большинства атомов (за исключением водорода) невелики. Привлечение иных экспериментальных данных (таких, как, например, кориолисовы постоянные) возможно лишь в ограниченном числе случаев и также не ведет к однозначному определению всей матрицы силовых постоянных.

Первоначальные попытки построения гармонического силового поля молекулы по экспериментальным инфракрасным спектрам были основаны на введении модельных потенциалов с ограниченным числом параметров. Так, например, использование модельных потенциалов Юри-Брэдли ведет к получению лишь качественного согласия спектров с экспериментом [24, 44].

Примером используемых на раннем этапе моделей может служить следующая [45]:

$$\begin{split} E_{pot} &= \sum_{b} K_{2} (b - b_{0})^{2} + \sum_{\theta} H_{2} (\theta - \theta_{0})^{2} + \\ &+ \sum_{\theta} \left\{ V_{1} \Big[1 - \cos(\varphi - \varphi_{1}^{0}) \Big] + V_{2} \Big[1 - \cos(2\varphi - \varphi_{2}^{0}) \Big] + V_{3} \Big[1 - \cos(3\varphi - \varphi_{3}^{0}) \Big] \right\} + \\ &+ \sum_{\chi} K_{\chi} \chi^{2} + \sum_{i > j} \frac{q_{i} q_{j}}{\varepsilon_{r} r_{ij}} + \sum_{i > j} \varepsilon_{ij} \Big[2 (r_{ij}^{*} / r_{ij})^{12} - 3 (r_{ij}^{*} / r_{ij})^{6} \Big], \end{split}$$

где члены с K₂ описывают растяжения связей, H₂ – изменения валентных углов, три члена с V₁, V₂, V₃ – первые члены ряда Фурье для торсионных координат, K_{χ} – выход из плоскости, затем кулоновский член для описания взаимодействия пар заряженных атомов и, наконец, потенциал Леннарда-Джонса для описания ван-дер-ваальсовского взаимодействия.

Однако даже такие модели валентно-силового поля с дополнительными недиагональными взаимодействиями не всегда приводят к количественному согласию; кроме того, получаемое на этой основе силовое поле может противоречить физическим представлениям о внутримолекулярных взаимодействиях. При использовании модели обобщенного валентно-силового поля исследователи были вынуждены полагать большинство недиагональных элементов силовой матрицы равными нулю, что приводит к сильной зависимости результатов от выбора оптимизируемых элементов. В то же время методы прямой минимизации функционала невязки без таких ограничений не приводят к разумным результатам ввиду отмечавшейся неединственности решения обратной колебательной задачи. При этом результаты минимизации зависят не только от выбора начального приближения, но и от деталей алгоритма.

В работах Кочикова, Курамшиной, Пентина, Яголы (см., например, [34]) предлагалось использовать модельные потенциалы в качестве стабилизирующего элемента F^0 при определении матрицы силовых постоянных на основе метода регуляризации. При этом априорных ограничений на элементы матрицы силовых постоянных не накладывается, а в качестве решения выбирается матрица, наиболее близкая к F^0 из всех матриц, воспроизводящих экспериментальную информацию с заданным уровнем точности.

Полученная таким образом матрица силовых постоянных, вообще говоря, существенно зависит от выбора модельной матрицы F^0 .

уменьшения недоопределенности задачи Для широко использовались соображения переносимости силовых постоянных в рядах родственных молекул. При ЭТОМ совместно рассматривается целый ряд молекул, В которых соответственные силовые постоянные полагаются одинаковыми; эти постоянные (как и некоторые другие, индивидуальные для каждого соединения) определяются из всего массива экспериментальных частот для этих соединений. На этом пути можно построить силовые матрицы, которые, с одной стороны, удовлетворяют представлениям о химическом строении; с другой стороны, они применимы к целому ряду соединений и потому обладают предсказательными свойствами. При этом все равно приходится накладывать некоторые ограничения на силовые постоянные (в частности, полагая часть из них равными нулю). Наиболее представительным результатом такого подхода является результат Шахтшнейдера и

Снайдера [46], которые сумели приблизить 270 фундаментальных частот пнитроалканов со средней погрешностью 0,25%.

Несмотря на этот видимый успех, возможности такого подхода также ограничены, поскольку не для всех соединений существуют обширные родственные классы; кроме того, вопрос о строгой переносимости постоянных остается открытым, а правильность полученных силовых полей – недостаточно обоснованной. В кратком обзоре состояния проблемы Майер [47] замечает, что в настоящее время (1990-е годы) в основу методов определения силовых полей должны быть положены квантовохимические методы.

Первые квантовохимические расчеты колебательных спектров многоатомных молекул относятся к 1970-м годам (см., например, работы [48, 49] Работы, использующие масштабирование, появились в то время, когда такие расчеты, пусть даже и невысокого уровня, стали доступны широкому кругу исследователей. Результаты этих расчетов давали не очень хорошее согласие с экспериментальными колебательными частотами, но позволяли получить полную матрицу силовых постоянных, правдоподобие которых было заведомо лучше, нежели у матриц, основанных только на модельных представлениях.

Первоначально масштабирование применялось к частотам колебаний, а не к силовым постоянным, и сводилось к умножению всех колебательных частот на некоторый множитель (например, 0,9 для расчетов по методу Хартри-Фока) [50]. В дальнейшем были введены различные множители для различных типов колебаний. Эти множители обычно лежат в интервале от 0,85 до чуть более 1,00 (в зависимости от уровня расчета); их таблицы приводятся в многочисленных работах [51-53] и сведены в таблицы.

Уже в то время появились и первые предложения по масштабированию силовых полей: например, введение эмпирических коэффициентов 0,9 для координат растяжения связей и 0,8 для валентных углов (для ограниченного круга связей) [24].

Было замечено, что даже полуэмпирические методы (CNDO/2) дают правильные по знаку и по порядку величины недиагональные силовые постоянные [45]. В связи с этим и ввиду малости недиагональных постоянных на первом этапе развития метода масштабирование применялось только к диагональным силовым постоянным. В различных вариантах метода использовались групповые множители (для набора сходных координат), а для всех недиагональных постоянных использовался особый общий множитель. Эти подходы, однако, обладали неудовлетворительными свойствами (так, при введении новых координат, линейно связанных с исходными, результат масштабирования изменялся).

В дальнейшем эти подходы были распространены и на другие квантовохимические расчеты (в приближении Хартри-Фока с ограниченными базисами), причем отмечалось, что даже простейшие квантовохимические расчеты дают для силовых полей лучшие результаты, нежели следовало бы ожидать, а ошибки воспроизведения частот имеют достаточно систематический характер.

Метод масштабирования в его современном виде базируется на идеях, высказанных в работе [54], и был сформулирован в статье Пулаи и др. [55]. В этой работе была предложена эмпирическая процедура "исправления" матрицы силовых постоянных с помощью небольшого числа параметров, сопоставимого с числом экспериментально определенных частот. Масштабирование всех (а не только диагональных) силовых постоянных единым набором множителей позволило добиться единства результата масштабирования для всех линейно связанных друг с другом систем естественных координат. Подход получил название SQM (Scaled Quantum Mechanical force field procedure).

Определяемые масштабирующие множители относятся к определенному уровню расчета и типу естественных координат. В качестве примера приведем таблицу 1.1 из [56], в которой рекомендованные на основе анализа ряда соединений множители приведены вместе с результатами более раннего анализа молекулы бензола:

	Результаты по бензолу ^[57]	Рекомендованное значение
		для базиса 4-21
CH stretching	0.863	0.866
C=C stretching	0.866	0.869
C-C stretching	0.919	0.920
C=O stretching		0.826
CCC,CCH in-plane def.	0.794	0.800
C-C=O, CH formyl def.		0.836
CH, CH, wagging	0.739	0.730
CH formyl wagging		0.787
C=C torsion	0.768	0.776

Таблица 1.1 Рекомендованные масштабирующие множители для некоторых координат множители, полученные для молекулы бензола.

Уже к концу 1980-х годов были получены значительные результаты. В основном, используемый подход основывался на возможно более тщательном подборе масштабирующих множителей для немногих "основных" молекул, и последующем переносе их на более широкий класс соединений [55, 58, 57]. Десятки выполненных исследований показали, что такой перенос позволяет воспроизводить экспериментальные частоты с точностью около 10 см⁻¹.

В качестве примера развития метода рассмотрим работу [56], в которой масштабируются силовые поля, полученные методом функционала плотности. Авторы замечают, что использование метода B3LYP (на основе DFT с базисом 6-31G*) позволяет получить силовые поля, превосходящие по качеству хартрифоковские, причем и в этом случае ошибки носят систематический характер, а результаты могут быть улучшены с помощью процедуры масштабирования.

Основной акцент сделан не на точное воспроизведение экспериментальных частот, а на определение единых множителей для широкого набора молекул. На основе анализа 31 органического соединения была построена таблица 1.2 рекомендованных множителей:

	BLYP	B3LYP
X-Y str.	1.007	0.922
X-H str.	0.977	0.92
XYZ bend.	1.052	0.99
XY-H bend.	1.005	0.95
H-X-H bend.	0.964	0.915
Out-of-plane	1.072	0.976
NH2 wag.	0.834	0.806
XO-H, XN-H bend.	0.98	0.876
Torsion (conj)	0.869	0.831
Torsion (single-bond).	0.99	0.935
Lin. Def.	0.986	0.913

Таблица 1.2. Рекомендованные масштабированные множители для различных типов внутренних координат.

Заметим, что использование результатов квантовохимических расчетов возможно и на базе других подходов к решению обратной колебательной задачи. Так, в частности, алгоритмы, основанные на методе регуляризации А. Н. Тихонова, могут быть применены в неизменном виде, если квантовохимическое решение использовать в качестве матрицы стабилизатора *F*⁰. Соответствующее решение обратной колебательной задачи получило название регуляризованного квантовомеханического силового поля (РКСП) [42].

В первоначальной формулировке метода Пулаи (SQM) для проведения масштабирования требовалось построение полной независимой системы естественных координат. Во многих случаях такое построение затруднительно, поэтому многие исследователи предпочитали масштабирование одним множителем, особенно если не требовалось высокой точности воспроизведения частот.

В качестве частичного решения этой проблемы были предложены автоматизированные системы построения таких координат [59]. Такое построение, однако, не всегда может быть выполнено автоматически (особенно в случае сложных многоатомных структур). Однако даже и при наличии полной системы естественных координат переход к независимой системе не всегда желателен, так как исключение зависимых координат приводит к нарушению симметрии полной системы. Одним из методов решения этой проблемы является решение обратной колебательной задачи в системе координат локальной симметрии; для этого были предложены рекомендованные системы координат локальной симметрии, описывающие наиболее распространенные структуры (узлы, циклы и т.п.).

Полное решение проблемы дается, однако, путем решения обратной колебательной задачи в системе зависимых координат. Еще в работах [60,61] была показана принципиальная неоднозначность решения такой задачи; необходимое и достаточное условия применимости обычных алгоритмов решения прямой колебательной задачи дано в работе [31]. В этой и других работах тех же авторов сформулирован алгоритм решения обратной задачи в зависимых координатах.

По этому пути пошло и развитие метода масштабирующих множителей. В работах 90-х годов [62] концепция масштабирования применена к полной системе зависимых естественных координат. На основе анализа набора из 30 молекул в указанной работе можно сделать вывод о том, что масштабирующие множители в зависимой системе координат, вообще говоря, несущественно отличаются от множителей, полученных ранее в независимой системе. Таким образом, оказалось возможным избежать решения трудоемкой и трудно автоматизируемой задачи исключения зависимых координат.

Использование процедуры масштабирования квантовомеханических матриц силовых постоянных может рассматриваться как наложение ограничений, сужающих множество допустимых матриц F до их подмножества, представимого в параметрическом виде $F(B) = BF^0B$, где B - матрица масштабирующих множителей. Вид матрицы B зависит от выбора системы координат. Например, для естественной системы координат это диагональная матрица, составленная из масштабирующих множителей, F^0 - матрица силовых постоянных, полученная из некоторого квантовомеханического расчета.

Несмотря на то, что такая процедура часто не устраняет всех расхождений экспериментальными (она между вычисляемыми и данными накладывает достаточно строгие ограничения на молекулярное силовое поле), у нее есть целый ряд преимуществ. В частности, процедура масштабирования сужает количество независимых параметров с $\frac{n(n+1)}{2}$ до *n*, что достаточно сильно упрощает расчеты. Исследования также показали, ЧТО В естественной системе координат масштабирующие множители обладают свойством переносимости. Это означает, что в рамках одного и того же квантовомеханического расчета масштабирующие множители приблизительно одинаковы для подобных молекул или для подобных молекулярных фрагментов. Этот факт означает, что масштабирующие множители можно использовать для корректировки силовых постоянных более сложных молекул, разбив их на фрагменты и используя расчеты для простых модельных молекул.

Поскольку использование координат симметрии, как правило, приводит к существенному уменьшению размерности рассматриваемых задач, многие расчеты нормальных колебаний молекул выполняются в координатах симметрии. Переход к естественной системе координат (если он необходим) производится по окончании всего цикла расчетов.

Несмотря на широкое применение метода масштабирующих множителей, остаются нерешенными некоторые теоретические и практические проблемы.

1. Вопрос квантовохимического обоснования метода до настоящего времени остается открытым. Несмотря на некоторые попытки дать такое обоснование, оно оказывается до некоторой степени возможным лишь в случае масштабирования одним множителем, в то время как различие множителей для различных типов естественных координат обоснования не получило. Большинство исследователей рассматривает метод как чисто эмпирическую процедуру.

2. Не были рассмотрены вопросы единственности и устойчивости решения обратной колебательной задачи. Достаточно давно известно, что обратная колебательная задача, вообще говоря, допускает различные решения, отличающиеся отнесением частот (см., например, пример с молекулой воды в разделе 1.5). В то же время само отнесение частот не контролируется в процедурах оптимизации, обеспечивающих подгонку рассчитанных значение колебательных частот к экспериментальным. Поскольку метод масштабирования является лишь одним из вариантов решения обратной колебательной задачи, получаемый на его основе набор множителей также может быть неединственным; он зависит от начального приближения и деталей алгоритма оптимизации. Отбор единственного решения возможен на основе регуляризированного метода масштабирующих множителей, который рассматривается в данной работе.

3. Вопрос введения полной системы естественных координат для сложных молекул (например, молекулярных комплексов) остается технически сложной проблемой. Вследствие этого представляет интерес сформулировать вариант метода, который бы вообще не требовал построения системы внутренних координат. В данной работе этот вопрос решается на основе построения масштабирующих множителей непосредственно в декартовых координатах.

1.5. Вопросы выбора координат

Обратимся теперь к выбору системы обобщенных координат. В предыдущем рассмотрении предполагалось, что задача решается в независимых естественных координатах. В ряде случаев использование независимых естественных координат становится неудобным: в частности, при переносе силовых постоянных на другие молекулы, когда приходится иметь дело с линейными комбинациями координат, и при использовании координат симметрии. Подобное неудобство имеет место при рассмотрении узлов, состоящих из четырех и более ядер (помимо центрального).

Помимо чисто геометрических условий к линейным зависимостям приводят в ряде случаев и физические соображения. Так, при использовании в расчете колебаний компонент декартовых координат ядер (число которых равно 3N) эти зависимости возникают при отсутствии перемещения молекулы как целого: $\sum_{i=1}^{N} M_i \Delta \mathbf{R}_i = 0$ и при отсутствии вращения молекулы как целого: $\sum_{i=1}^{N} M_i [\mathbf{R}_i^0, \mathbf{R}_i] = 0$. Для нормальных молекул число независимых переменных в данном случае равно n = 3N - 6.

В связи со сказанным возникают два основных вопроса:

a) о физическом смысле матрицы кинетической и потенциальной энергии в зависимых координатах;

б) о возможности решать задачи непосредственно в зависимой системе координат.

Для ответа на первый вопрос рассмотрим квадратичную форму для потенциальной энергии молекулы $V = \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^{n_f} f_{kl} q_k q_l$, где среди координат $q_1, q_2, ..., q_{n_f}$ *п* координат являются независимыми, а $m = n_f - n$ связей между ними имеют вид:

$$\sum_{k=1}^{n_f} \omega_{ik} q_k = 0, i = 1, 2, ..., m.$$

В отличие от случая независимых координат, каждое слагаемое в выражении для потенциальной энергии молекулы уже не может трактоваться как изменение потенциальной энергии системы при возмущении соответствующей пары координат: это связано с тем, что одновременно возмущаются и связанные с ними уравнением связи другие координаты. Иногда удобно рассматривать слагаемые в выражении для потенциальной энергии как изменения потенциальной энергии при виртуальных приращениях координат, для которых выполнение условий связи не является обязательным.

Далее в данной работе будем называть матрицей силовых постоянных в зависимой системе координат для данной молекулы матрицу *_F* такую, что:
а) квадратичная форма $\frac{1}{2}(q, Fq)$ переходит в соответствующую квадратичную форму в независимых координатах, если в выражении для потенциальной энергии зависимые координаты исключены путем учета условий связи;

б) симметрия формы $\frac{1}{2}(q, Fq)$ соответствует симметрии молекулы для любых (а не только разрешенных условиями связи) виртуальных приращений координат.

Заметим, что матрица $_{F}$ в зависимых координатах определяется не единственным образом. Так, потенциальная энергия не изменится при добавлении любого члена вида $const \cdot q_i(\sum_{k=1}^{n_f} \omega_{ik}q_k), j=1,...,n_f, i=1,...,m$, поскольку он тождественно обращается в нуль при учете уравнений связи. Записывая условия связи в матричной форме: Wq=0, где матрица $_{W}$ - матрица размерности - состоит из элементов ω_{ik} , получим, что матрица $_{F}$ в зависимых координатах определена с точностью до слагаемого вида $_{Farb} = X^*W + W^*X$, где X - произвольная матрица того же размера, что и $_{W}$. [60] Указанный произвол в выборе матрице $_{F}$ может быть использован при построении силовых полей, обладающих заданными модельными свойствами или свойствами переносимости в рядах родственных соединений.

Рассмотрим вопрос о возможности непосредственного применения зависимых систем координат в расчетах колебаний и силовых полей молекул. Как и ранее, будем считать, что связь между координатами задается равенством $W_q = 0$. Необходимым и достаточным условием того, чтобы частоты и формы колебаний могли быть получены из уравнения на собственные значения $(GF)l_k = \omega_k^2 l_k$, k = 1,...,n является выполнение равенства WGF = 0, полученного в работе [63].

Система декартовых координат в последние годы получила особенно большое распространение из-за того, что она используется в квантовомеханических расчетах. К её недостаткам следует отнести зависимость значений силовых коэффициентов от ориентации молекулы. Вообще, на практике использование независимых координат не всегда является удобным. Так, например, для тетраэдрической молекулы вида XY_4 естественно ввести систему обобщенных координат, содержащую помимо четырех координат растяжения связей шесть угловых координат между парами связей. При этом независимых угловых координат для такой молекулы всего пять. Если из системы исключить шестую угловую координату, квадратичная форма для потенциальной энергии потеряет симметрию, присущую молекуле (а вклад этой энергии, связанный с изменением исключенной координаты, будет распределен на оставшиеся элементы матрицы F). Помимо чисто геометрических условий, к линейным зависимостям координат приводят в ряде случаев и чисто физические соображения. Так, при использовании декартовой системы координат эти зависимости возникают вследствие отсутствия перемещения молекулы как целого и отсутствия вращения молекулы как целого.

В спектроскопической практике в течение многих лет используется в основном система естественных координат, построенная из величин, имеющих простой геометрический смысл (изменений длин связей, валентных и двугранных углов и т.п.). Важное значение этой системы проистекает из того, что она отражает основные свойства внутримолекулярных взаимодействий и соответствует основным модельным представлениям о силовых полях. Так, например, диагональная силовая матрица в этих координатах соответствует модели валентно-силового поля и в первом приближении описывает наиболее существенные взаимодействия в молекуле. Недиагональные элементы, как правило, по величине существенно уступают диагональным и могут трактоваться как второстепенные.

В химии давно известно о существенном различии в величинах энергии взаимодействия валентно-связанных и несвязанных атомов, о сохранении для каждого атома в вершине угла в большом числе соединений (в пределах погрешности используемых моделей и погрешностей измерения) валентных углов, близких к "идеальным' и т.п.

38

Естественная система координат поэтому включает в себя следующие элементы:

- изменение длин связей (т.е. расстояний между ядрами) для валентносвязанных атомов;
- 2) изменения валентных углов (т.е. углов между связями);
- изменения углов между связью и плоскостью пары других связей (или тройки атомов, объединенных этой парой связей);
- 4) изменения двугранных углов между плоскостями троек атомов пар связей.

В качестве естественных координат могут быть использованы и некоторые комбинации приведенных выше координат.

Заметим, что естественные координаты нелинейны относительно декартовых смещений ядер. Поэтому вместо введенных нами естественных координат удобно пользоваться линейными членами их разложения по смещениям ядер. Для малых колебаний такой подход эквивалентен использованию нелинейных координат.

Классическая постановка колебательной задачи в естественной системе координат сводится к задаче на собственные значения: $GFl = \omega^2 l$ [63]. Введем класс априорных ограничений D на матрицу F в соответствии с методом Пулаи: $D = \{F : F = BF^0B\}$, где B — диагональная матрица , F^0 — заданная априорно матрица (F^0 берется из квантовомеханического расчета). Т.о. диагональные элементы матрицы Fимеют вид: $F_{ii} = F^0 \beta_i^2$, недиагональные элементы: $F_{ij} = F^0 \beta_i \beta_j$, $i \neq j$ где β_i — так называемые масштабирующие множители Пулаи.

В ряде случаев использование независимой системы естественных координат является неудобным: в частности, при переносе силовых постоянных на другие молекулы, когда приходится иметь дело с линейными комбинациями силовых постоянных, а также при использовании координат симметрии.

Необходимым и достаточным условием того, чтобы частоты и формы колебаний могли быть по-прежнему получены из уравнения на собственные значения $GFl = \omega^2 l$ является выполнение равенства, полученного в работе [63]: *WGF* = 0.

Таким образом, обратная задача колебательной спектроскопии для масштабирующих множителей в зависимой системе естественных координат ставится точно также, как и для независимой системы [64,65].

При наличии симметрии молекулы не все элементы матрицы F являются независимыми. В этом случае возможен переход к системе так называемых координат симметрии, являющихся линейными комбинациями обобщенных координат q (см. [14,25,26]; более подробно симметрия молекул рассматривается в [66,67]). В координатах симметрии матрицы G и F становятся квазидиагональными, то есть распадаются на субматрицы $G^{(i)}$, $F^{(i)}$ меньшей размерности, и задача нахождения матрицы силовых постоянных по экспериментальным данным может формулироваться отдельно для каждой пары таких субматриц. В представлении координат симметрии все элементы матрицы F уже являются независимыми, поэтому без ограничения общности можно предполагать, что в уравнении $A(F) = \Lambda$ все элементы матрицы F независимы.

Тождественность молекулы самой себе при преобразованиях симметрии приводит к тому, что матрицы G и F, определяющие характер колебаний, должны оставаться неизменными при всех преобразованиях. Это требование накладывает ряд ограничений на матрицы G и F, которые необходимо учитывать (особенно при решении обратных задач). Наиболее удобный вид учета таких ограничений состоит в введении так называемых координат симметрии, которые занимают промежуточное положение между естественными и нормальными координатами, в них задача частично разделяется.



Рассмотрим для примера молекулу воды.

Для рассмотрения задачи о колебаниях молекулы воды введем внутренние координаты q_1 и q_2 – отклонение длин связей O_1H_3 и O_1H_2 от равновесных конфигураций, α – отклонение величины угла $H_3O_1H_2$ от равновесного. Эти координаты (вместе с равновесной конфигурацией) полностью определяют взаимное расположение ядер молекул.

Для нее разложение потенциала V(q) примет вид:

$$V(q_1, q_2, \alpha) = \frac{1}{2} (F_{11}q_1^2 + F_{22}q_2^2 + F_{33}\alpha^2) + F_{12}q_1q_2 + F_{13}q_1\alpha + F_{23}q_2\alpha + \dots$$

При преобразованиях симметрии координаты q_1 и q_2 могут переходить друг в друга, а α остается неизменным. Введем новые координаты $q_s = (q_1 + q_2)/\sqrt{2}$, $q_{\alpha} = (q_1 - q_2)/\sqrt{2}$. В этих переменных потенциал V(q) принимает вид:

$$V(q_s, q_\alpha, \alpha) = \frac{1}{2} (f_{11}q_s^2 + f_{33}q_\alpha^2 + f_{22}\alpha^2) + f_{12}q_s\alpha + f_{13}q_sq_\alpha + f_{23}q_\alpha\alpha .$$

Поскольку при преобразованиях симметрии q_{α} меняет знак, а потенциал $V(q_s, q_{\alpha}, \alpha)$ обязан оставаться неизменным, отсюда следует, что $f_{13} = f_{23} = 0$. Таким образом, в координатах симметрии матрица силовых постоянных приобретает вид:

$$F^{(s)} = \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & 0 \\ f_{12} & f_{22} & 0 \\ 0 & 0 & f_{33} \end{pmatrix}$$

Так как матрицы $F^{(s)}$ и $G^{(s)}$ имеют блочно-диагональный вид, то задача на собственные значения: $GFl = \omega^2 l$ распадается на две независимые задачи.

Таким образом, в общем случае также вместо исходной матрицы F получается блочно-диагональная матрица $F^{(s)}$, каждый блок которой соответствует координатам, одинаковым образом преобразующимся при операциях симметрии (т.е. относящихся к одному и тому же неприводимому представлению). Если ввести матрицу перехода к координатам симметрии C такую, что $q = Cq^s$, то $F^{(s)} = C * FC$. Очевидно, что матрица кинематических коэффициентов G будет преобразовываться точно так же.

Задача на собственные значения в этом случае приобретает вид:

$$\begin{pmatrix} G_1^{(s)} & & & \\ & G_2^{(s)} & & \\ & & \ddots & \\ & & & G_M^{(s)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_1^{(s)} & & & \\ & F_2^{(s)} & & \\ & & \ddots & \\ & & & F_M^{(s)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1^{(s)} \\ l_2^{(s)} \\ \vdots \\ l_M^{(s)} \end{pmatrix} = \omega^2 \begin{pmatrix} l_1^{(s)} \\ l_2^{(s)} \\ \vdots \\ l_M^{(s)} \end{pmatrix},$$

где $G_i^{(s)}$, $F_i^{(s)}$ - блоки, соответствующие каждому типу симметрии, а $l_i^{(s)}$ - соответствующие компоненты собственных векторов. Таким образом, имеем систему независимых задач:

$$G_i^{(s)}F_i^{(s)}l_i^{(s)} = \omega^2 l_i^{(s)}, i = 1, 2, ..., M$$
.

Для каждого такого блока постановка задачи совпадает с постановкой задачи в естественной системе координат. При этом, для каждого блока определяется свой набор масштабирующих множителей. Заметим, что разбиение задачи на множество задач меньшей размерности имеет большое значение для повышения эффективности расчета. Обратный переход к естественной системе координат дается формулой $l = Cl^{(s)}$, где столбец $l^{(s)}$ составлен из столбцов $l_i^{(s)}$, причем каждый столбец $l_i^{(s)}$ взят столько раз, какова кратность вырождения соответствующего блока.

Для некоторых групп симметрии, однако, введение координат симметрии возможно лишь с помощью комплексных коэффициентов, поэтому соответствующие субматрицы $G^{(i)}$, $F^{(i)}$ становятся эрмитовыми. Таким образом,

общая постановка задачи должна формулироваться относительно множества эрмитовых матриц *F*. Анализ комплексного случая совершенно аналогичен действительному, поэтому в дальнейшем рассмотрен только случай действительных матриц *G*, *F*.

Заметим, что задача определения множителей Пулаи в координатах симметрии неэквивалентна той же задаче, поставленной в естественной системе координат с наложением дополнительных ограничений по симметрии. При решении задачи в координатах симметрии возникают проблемы с переносимостью масштабирующих множителей на родственные молекулы, обладающие другим типом симметрии.

Рассмотрим для примера молекулу воды. Будем рассчитывать масштабирующие множители, исходя из трех гармонических частот колебаний с типами симметрии A1 и B1. В качестве исходной матрицы силовых постоянных возьмем рассчитанную с помощью квантовой химии матрицу (см. таблицу 1.3). (MP2/6-311G). Силовые постоянные в таблице даны в единицах мдин/ангстрем.

Таблица 1.3. Матрица силовых постоянных для молекулы воды (MP2/6-311G)

$H1_x$	H1 _y	$H1_z$	O _x	O_y	Oz	$H2_x$	H2 _y	$H2_z$
0.9217	0.0000	0.3647	-0.8535	0.0000	0.6245	-0.0682	0.0000	-0.9892
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
		8.4107	-0.6002	0.0000	-8.1030	0.2355	0.0000	-0.3078
			8.2950	0.0000	2.0752	-7.4415	0.0000	-1.4750
				0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
					9.6185	-2.6996	0.0000	0.0000
						7.5097	0.0000	2.4642
							0.0000	0.0000
								1.8233

Рассмотрим для сравнения естественную систему координат и координаты симметрии. В естественных координатах присутствуют два различных масштабирующих множителя (в силу симметрии молекулы): 1.004458 (для длин связей) и 0.838028 (для угла). При переходе к координатам симметрии отдельные

множители можно ввести для каждой из координат симметрии. В этом случае частоты воспроизводятся точно, а множители равны:

$$B_{\text{int}} = \begin{pmatrix} \beta_{q} & & \\ & \beta_{q} & \\ & & \beta_{\alpha} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.0045 & & \\ & 1.0045 & \\ & & 0.8380 \end{pmatrix},$$
$$B_{sym} = \begin{pmatrix} \beta(q_{s}) & & \\ & & \beta(q_{a}) & \\ & & & \beta(\alpha) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.013 & & \\ & 0.9967 & \\ & & 0.8379 \end{pmatrix}$$

Результаты расчета для частот приведены в таблице 1.4:

Тип	Эксперимент,	Квантовохим.	Естеств.	Координаты
симметрии	см ⁻¹ [68]	расчет, см ⁻¹	координаты, см ⁻¹	симметрии, см ⁻¹
A1	3835.37	3945.5	3819.2	3835.4
A1	1647.59	1799.4	1647.7	1647.6
B1	3938.74	3811.9	3954.1	3938.7

1.6. Заключение

В последние годы развитие вычислительных средств привело к тому, что стали доступными квантовомеханические расчёты молекулярных параметров (особенно для малых и средних молекул). Программные комплексы типа GAUSSIAN [8, 12], использующие, помимо стандартного метода Хартри-Фока, учет электронной корреляции в рамках теории возмущений (методы MP [69, 70]) или теории функционала плотности [9,10,71], стали обычным инструментом исследователей. В настоящее время практически нет работ по интерпретации данных колебательной спектроскопии, которые бы не содержали результатов квантовомеханических расчетов.

Как говорилось выше, результаты квантовомеханических расчетов и, в частности, матрица силовых постоянных, обычно представлены в декартовой системе координат. Использование декартовых координат оказывается предпочтительным при анализе громоздких молекулярных систем, таких, как молекулярные кластеры, ассоциаты молекул, фрагменты биологических структур и т.п. в различных (выбираемых пользователем) системах обобщенных координат. В данной работе реализованы регуляризирующие алгоритмы решения обратных задач колебательной спектроскопии, позволяющие анализировать такие молекулярные системы, и рассчитывать масштабирующие множители в соответствующих координатах, переносимые в рядах родственных соединений.

В третьей главе описаны численные методы решения данной задачи и программный комплекс, реализующий их.

Глава 2. Постановка задачи масштабирования в различных системах обобщенных координат.

Оглавление

2.1. Вводные замечания.	46
2.2. Постановка обратной спектральной задачи.	47
2.3. Некорректность постановки задачи масштабирования	49
2.4. Регуляризованный метод Пулаи	52
2.5 Обобщенный метод невязки для решения обратной колебательной зада	ІЧИ.
	53
2.6. Выбор параметра регуляризации	55
2.7. Постановка задачи в декартовой системе координат	56
2.8. Заключение	61

2.1. Вводные замечания.

В данной главе будет рассмотрен вариант метода масштабирующих множителей, применимый для силовых матриц, заданных в естественной и декартовой системах координат. Как уже говорилось ранее, процедура масштабирования чаще всего используется для силовых матриц в естественной системе координат. В естественной системе координат задача является некорректно поставленной, поэтому для ее решения необходимо использовать методы регуляризации.

В тоже время в настоящий момент в квантовой химии активно используются комплексы программ, производящих квантовомеханические расчеты силовых матриц в декартовой системе координат, часто бывает затруднительным перевести эти матрицы в естественную систему координат, и для больших молекул этот процесс практически невозможно автоматизировать. Таким образом, возникает проблема

разработки метода масштабирования и исследование его применимости для декартовой системы координат.

Будет показано, что такая задача также является некорректно поставленной, в связи с чем будут предложены регуляризирующие методы. Также будет рассмотрено и наложение дополнительных ограничений на множители (исходя из модельных соображений – например, равенство некоторых множителей нулю или равенство их между собой, даже если это не вызвано требованиями симметрии).

2.2. Постановка обратной спектральной задачи.

Вернемся к постановке обратной спектральной задачи. В уравнении

$$A(F) = \Lambda \tag{2.0}$$

оператор *A* сопоставляет набор экспериментальных данных некоторой симметричной и неотрицательно определенной матрице *F*. В спектральных задачах основным набором экспериментальных данных является совокупность частот нормальных колебаний молекулы { $\omega_1, ..., \omega_n$ }. Этот набор частот (либо совокупность таких наборов для ряда изотопных разновидностей молекулы) представляется элементом конечномерного пространства $\lambda \in \mathbf{R}^m$, где введена евклидова норма с неотрицательными ве-

сами
$$p_1, ..., p_m$$
: $\|\lambda\| = \left[\sum_{k=1}^m \lambda_k^2 p_k\right]^{1/2}$. Здесь каждый элемент вектора λ соответствует квад-

рату частоты некоторого нормального колебания. Веса выбираются, исходя из экспериментальных ошибок определения частот (обратно пропорциональными квадратам ошибок λ_k). При наличии данных по кориолисовым постоянным, постоянным центробежного искажения и т. п., соответствующие экспериментальные значения дополняют конечномерный вектор λ с аналогичным выбором весовых коэффициентов. Итак, все используемые экспериментальные данные могут быть представлены в виде элементов некоторого конечномерного пространства. Размерность вектора Λ определяется числом этих экспериментальных данных. Обозначим эту размерность через *l*. Так как *F* — симметричная матрица размера $n \times n$, то ее можно рассматривать как вектор из евклидова пространства $R^{n(n+1)/2}$. Тогда, оператор *A* действует из евклидова пространства $R^{n(n+1)/2}$ в евклидово пространство R^{l} .

Введем следующие нормы:

$$\begin{split} \left\|F\right\|^{2} &= \sum_{k=1}^{n(n+1)/2} f_{k}^{2}, \\ \left\|\Lambda\right\|^{2} &= \sum_{k=1}^{l} p_{k} \lambda_{k}^{2}, \end{split}$$

где f_k , λ_k — элементы векторов F и Λ , $p_k > 0$ — некоторые веса. Для всех рассматриваемых задач оператор А является непрерывным. На основе формализации модельных соображений относительно вида молекулярных силовых полей был предложен принцип отбора единственного решения из множества решений в рамках теории регуляризации А. Н. Тихонова [6, 14], сформулированный в смысле близости решения к некоторому данному элементу (матрице силовых постоянных) $F^0 \in Z$, удовлетворяющему всем априорным предположениям о модельных характеристиках решения. В случае несовместности обратной задачи (это может быть в случае использования информации, ведущей к несовместности, например, в рамках гармонической модели) можно ставить задачу поиска матрицы F, для которой евклидово расстояние от A(F) до Λ является минимальным, т.е. поиска так называемого нормального псевдорешения задачи (если *D* ≠ *Z*, то нормального квазирешения). В случае неединственности и псевдо(квази)решения необходимо поступать так же, как и в случае неединственности решения, т.е. выбирать из всех возможных псевдо(квази) решений то, которое является ближайшим к заданной матрице F^0 (нормальное псевдо(квази)решение).

Пусть известна матрица F^0 (которая, так же как F, является вектором размерности $\frac{n(n+1)}{2}$). Тогда задача отыскания нормального псевдорешения ставится следующим образом: Найти

$$\overline{F} = \arg\min\left\|F - F^{0}\right\|, \ F \in \{F: F \in D, \|AF - \Lambda\| = \mu\} \ \mu = \inf_{F \in D} \|AF - \Lambda\|$$
(2.1)

Все необходимые модельные предположения могут быть приняты во внимание априорным выбором матрицы F^0 , которая в данном случае получается из квантовомеханических расчетов, и заданным множеством априорных ограничений D на искомую матрицу F.

Использование процедуры масштабирования квантовомеханических матриц силовых постоянных может рассматриваться как наложение ограничений, сужающих множество допустимых матриц F до их подмножества, представимого в параметрическом виде $F(B) = BF^0B$, где B – матрица масштабирующих множителей (для естественной системы координат это диагональная матрица, составленная из масштабирующих множителей), F^0 – матрица силовых постоянных, полученная из некоторого квантовомеханического расчета.

Таким образом, задачу (2.0) можно переформулировать в виде операторного уравнения

$$Q(B) = \Lambda, \tag{2.2}$$

где $Q(B) = A(BF^0B)$. В этом случае вместо экстремальной задачи (2.1) следует решать задачу поиска нормального квазирешения

$$B = argmin ||B - E||, B \in \{B: B \in D, ||Q(B) - \Lambda|| = \mu\},\$$

$$\mu = inf ||Q(B) - \Lambda||.$$
 (2.3)

2.3. Некорректность постановки задачи масштабирования

Как и в общей постановке, задача масштабирования силового поля молекул в декартовой системе координат является некорректно поставленной в силу следующих обстоятельств:

1. С приближенными данными (Q и Λ , или G и Λ) решение задачи может не существовать;

2. Решение (когда оно существует) может быть неединственным;

3. Полученное с помощью приближенных данных решение *F* может не сходиться к точному решению при уменьшении погрешности данных.

В большинстве случаев основной сложностью является тот факт, что задача может иметь неединственное решение. Одним из способов преодолеть эту сложность является использование дополнительных экспериментальных данных (например, частот изотопомеров молекулы или микроволнового спектра). Однако, для больших молекул и этих экспериментальных данных может быть недостаточно для выделения единственного решения. Также дополнительные экспериментальные данные могут привести к несовместности задачи или к отсутствию решения вообще. Кроме того, даже если решение и существует, оно может быть неустойчивым к погрешностям в операторе *A* и к набору экспериментальных данных Ал. Таким образом, при использовании процедуры минимизации для решения обратной задачи колебательной спектроскопии необходимо включать дополнительные критерии (сформулированные математически) в процедуру минимизации для отбора единственного решения и стабилизации численного алгоритма.

В качестве примера неединственности решения при использовании метода масштабирующих множителей в естественной системе координат рассмотрим молекулу воды. Покажем, что в координатах симметрии существует по крайней мере два различных набора масштабирующих множителей, дающих одни и те же частоты. Для приближения, рассмотренного в первой главе (см. п. 1.5), было получено (в качестве начального приближения для масштабирующих множителей были взяты единичные значения):

Тип	Гармонические	Рассчитанные	Отнесение	Масштабирующие
симметрии	частоты, см ⁻¹ [68]	частоты, см ⁻¹	частот, %	множители
B1	3938.7	3938.7	$100 (q_a)$	0.996667
A1	3835.4	3835.4	$100 (q_s)$	1.013030
A1	1647.6	1647.6	100 (α)	0.837872

Матрица силовых постоянных в координатах симметрии имеет вид (в единицах мдин/Å, мдин, мдин*Å):

$$F = \begin{pmatrix} F_{ss} & F_{s\alpha} & 0\\ F_{\alpha s} & F_{\alpha \alpha} & 0\\ 0 & 0 & F_{aa} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 8.3879 & 0.4597 & 0\\ 0.4597 & 0.7217 & 0\\ 0 & 0 & 8.5129 \end{pmatrix}$$
(2.3a)

Возможен, однако, и другой способ выбора множителей, который также воспроизводит все частоты. Для этого выберем иное начальное приближение; результатом будет следующий набор масштабирующих множителей:

Множитель	Начальное	Расчет	
	приближение		
$\beta(q_s)$	0.200000	0.193387	
$\beta(q_a)$	0.200000	0.996664	
$\beta(\alpha)$	4.000000	4.389063	

В этом случае матрица силовых постоянных имеет вид

$$F = \begin{pmatrix} F_{ss} & F_{s\alpha} & 0\\ F_{\alpha s} & F_{\alpha \alpha} & 0\\ 0 & 0 & F_{aa} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.6013 & 0.4597 & 0\\ 0.4597 & 3.7805 & 0\\ 0 & 0 & 8.5128 \end{pmatrix}$$
(2.36)

Частоты колебаний при этом воспроизводятся столь же хорошо:

Тип симметрии	Экспериментальные	Рассчитанные	Отнесение	
	частоты, см ⁻¹	частоты, см ⁻¹	частот, %	
B1	3938.7	3938.7	$100 (q_a)$	
A1	3835.4	3835.4	100 (α)	
A1	1647.6	1647.6	$100 (q_s)$	

Как видно из приведенных данных, матрицы силовых постоянных (2.3a) и (2.3б), полученные из одной и той же матрицы F0, но с использованием двух различных наборов масштабирующих множителей, одинаково хорошо воспроизводят экспериментальные частоты, но приводят к разному отнесению частот симметрии A₁. В данном простом примере выбор решения (2.3a) очевиден (во втором случае масштабирующие множитель весьма далеки от единицы), однако для более сложных систем низкой симметрии подобная множественность решений за счет изменения отнесения также имеет место, а в случае близких по величине частот выбор одного из наборов допустимых масштабируемых множителей может представлять трудности.

2.4. Регуляризованный метод Пулаи

Приведенные примеры показывают, что при решении задачи мы находим точку локального минимума, как правило, ближайшую к заданному начальному приближению. В результате мы приходим к необходимости формулирования обратной задачи колебательной спектроскопии в виде задачи отыскания нормального псевдорешения для матрицы силовых постоянных с ограничениями в виде матрицы масштабирующих множителей в декартовой системе координат.

Вернемся к постановке задачи (2.2) – (2.3.). Ввиду наличия систематических погрешностей, не учитываемых моделями, данная задача даже при наличии точных входных данных может не быть совместной, поэтому должна формулироваться задача поиска квазирешений уравнения: найти элемент *B*^{*} такой, что

$$\left\| Q(B^*) - \Lambda \right\| = \inf_{B \in D} \left\| Q(B) - \Lambda \right\| \equiv \mu, \qquad (2.4)$$

где *µ* - мера несовместности задачи. В случае совместности задачи квазирешение является ее решением.

Квазирешение *B*^{*} также может быть неединственным, поэтому окончательно задача может быть поставлена как поиск нормального квазирешения

$$\overline{B} = \arg\min\|B - E\|; B \in \{B : B \in D, \|Q(B) - \Lambda\| = \mu\},$$
(2.5)

где E – единичная матрица. Определяемое формулой нормальное квазирешение также может быть неединственным; множество таких квазирешений обозначим через \overline{B} .

2.5 Обобщенный метод невязки для решения обратной колебательной задачи.

В задаче (2.2) оператор Q и вектор Λ определены приближенно: вместо их точных значение известны Q_h и Λ_{δ} , такие, что $\|\Lambda - \Lambda_{\delta}\| \le \delta$ ($\delta > 0$ - погрешность эксперимента) и для любого $B \in D$ $\|Q_h(B) - Q(B)\| \le \varphi(h, B)$, где $h \ge 0$ - параметр, характеризующий близость оператора Q_h к оператору Q, $\varphi(h, F)$ - некоторая функция такая, что $\lim_{h\to 0+0} \varphi(h, B) = 0$ для любого $B \in D$. Таким образом, ставится задача об отыскании приближенного решения $B_{h,\delta} \in D$ задачи (2.2), которое сходится к решению \overline{B}_n при $\eta = (h, \delta) \to 0$, т.е. алгоритм поиска решения \overline{B}_n должен быть регуляризирующим.

В задаче (2.2) оператор Q является нелинейным, поэтому оценка вида $\|Q(B) - Q_h(B)\| \le h$ невозможна, так как для нелинейных операторов нет классического понятия нормы. Однако удается построить оценку погрешности оператора Q вида

$$\left\|Q(B) - Q_h(B)\right\| \le \varphi(h, B) \tag{2.7}$$

где функция φ непрерывна по совокупности аргументов и $\varphi \rightarrow 0$ при $h \rightarrow 0$ и равномерно непрерывна по *B*. [14]

В частности, могут быть получены оценки вида

$$\varphi(h,B) = h \|B\|, \varphi(h,B) = h \|Q_h(B)\|$$

Вычислив оценку меры несовместности

$$\widetilde{\mu}_{\eta} = \inf_{\sigma} \left(\left\| Q_h(B) - \Lambda_{\delta} \right\| + \delta + \varphi(h, B) \right), \tag{2.8}$$

можно определить множество приближенных решений B_{η} , состоящее из векторов, удовлетворяющих неравенству

$$\|Q_h(B) - \Lambda_\delta\| \le \delta + \varphi(h, B) + \tilde{\mu}_\eta \tag{2.9}$$

Обобщенный метод невязки состоит в решении экстремальной задачи поиска $\min \|B - E\|$ на множестве B_{η} . На практике удобнее использовать обобщенный принцип невязки, который формулируется следующим образом.

Введем функционал Тихонова:

$$M^{\alpha}(B) = \|Q_{h}(B) - \Lambda_{\delta}\|^{2} + \alpha \|B - E\|^{2}$$
(2.10)

Экстремаль этого функционала существует для любого $\alpha > 0$. Предположим, что существует оценка погрешности оператора Q в виде

$$||Q(B) - Q_h(B)|| \le \psi(h, ||B - E||),$$

где функция ψ монотонно не убывает по второму аргументу. Обобщенная невязка определяется как

$$\rho_{\eta}(\alpha) = \left\| Q_h B_{\eta}^{\alpha} - \Lambda_{\delta} \right\| - \hat{\mu}_{\eta} - (\delta + \psi(h, \left\| B_{\eta}^{\alpha} - E \right\|), \qquad (2.11)$$

где $\hat{\mu}_{\eta} = \inf_{B} (\|Q_{h}(B) - \Lambda_{\delta}\| + \delta + \psi(h, \|B - E\|))$ - оценка сверху меры несовместности. Пусть выполнено условие (в противном случае будем полагать $B_{\eta} = E$):

$$\left\|Q_{h}(E) - \Lambda_{\delta}\right\| > \tilde{\mu}_{n} + \delta + \psi(h, 0) \tag{2.12}$$

Отметим, что функция $\rho_{\eta}(\alpha)$ монотонно не убывает при $\alpha > 0$, исчерпывает промежуток $(-\delta, \|Q_h(E) - u_{\delta}\| - \hat{\mu}_{\eta} - \delta - \psi(h, 0))$ и непрерывна при $\alpha > 0$ всюду, кроме, быть может, не более чем счетного множества точек разрыва первого рода. Эти точки разрыва соответствуют тем значениям параметра регуляризации α , при которых экстремаль функционала Тихонова не единственна. Таким образом, уравнение $\rho_{\eta}(\alpha) = 0$ может и не иметь решения, но всегда найдется такое $\alpha > 0$, что

$$\lim_{\alpha \to \alpha(\eta) \to 0} \rho_{\eta}(\alpha) \le 0 \le \lim_{\alpha \to \alpha(\eta) \to 0} \rho_{\eta}(\alpha)$$
(2.13)

Такое значение $\alpha(\eta)$ будем называть обобщенным решением уравнения $\rho_{\eta}(\alpha_{\eta}) = 0$ и считать, что $\alpha(\eta)$ выбирается по обобщенному принципу невязки. В качестве приближенного решения выберем экстремаль функционала Тихонова $B_{\eta} = B_{\eta}^{\alpha_{\eta}}$.

Теорема 1: Регуляризирующий алгоритм, основанный на минимизации функционала (2.10) с выбором параметра регуляризации (2.13) является регуляризирующим, то

есть приближенные решения $B_{\eta} = B_{\eta}^{\alpha_{\eta}}$ сходятся ко множеству нормальных квазирешений \overline{B}_n при $\eta = (h, \delta) \rightarrow 0$.

Доказательство: Множество B_{η} является непустым, так как экстремаль функционала (2.10) существует для любого $\alpha > 0$. Данное множество также содержит $\overline{B_n}$. Рассмотрим множество $B_{\eta} \cap \overline{S}(E, ||\overline{B_n} - E||, где \overline{S}(E, ||\overline{B_n} - E|| - замкнутый шар с центром в точке <math>B = E$ и радиусом R = ||B - E||. Это множество непусто, замкнуто и ограничено. Следовательно, задача минимизации функционала (2.10) всегда разрешима.

Т. к. $\|\overline{B_{\eta}} - E\| \le \|\overline{B_n} - E\|$ справедливо для любого $\eta > 0$, то последовательность регуляризованных приближений ограничена. Следовательно, для любой ее подпоследовательности, сходящейся к элементу $\overline{B_{\eta}}$, справедливы предельные соотношения $\|Q(B_{\eta}) - \Lambda\| = \mu$ и $\|B_{\eta} - E\| \le \|\overline{B_n} - E\|$.

2.6. Выбор параметра регуляризации.

В [31, 32] показано, что если оператор Q в задаче (2.2) задан точно, то параметр регуляризации α может быть выбран как обобщенное решение уравнения:

$$\rho(\alpha) \equiv \left\| Q(B_{\eta}^{\alpha}) - \Lambda_{\delta} \right\| - (\tilde{\mu}_{\delta} + C\delta)$$
(2.13),

где $\tilde{\mu}_{\delta} = \inf_{z \in D} \|Q(B) - \Lambda_{\delta}\|, C > 0$ - постоянная. При этом должно быть выполнено условие: $\|Q(E) - \Lambda_{\delta}\| > \tilde{\mu}_{\delta} + C\delta$ (иначе следует положить $B_{\eta} = E$). В точках разрыва функции $\rho(\alpha)$ выбирается такая экстремаль, для которой

$$\left\| Q(B_{\eta}^{\alpha}) - \Lambda_{\delta} \right\| \le \tilde{\mu}_{\delta} + C_{\delta}$$
(2.14)

В тех случаях, когда оператор *Q* задан с ошибкой, для применения обобщенного принципа невязки необходимо наличие погрешности оператора в виде

$$\|Q(B) - Q_h(B)\| \le \psi(h, \|B - E\|)$$
(2.15).

В этом случае параметр регуляризации выбирается как обобщенное решение (для $\tilde{\mu} = 0$) уравнения:

$$\rho(\alpha) \equiv \left\| Q_h(B_\eta^\alpha) - u_\delta \right\| - C[\delta + \psi(h, \left\| B - E \right\|), \qquad (2.16)$$

где *С*>0 - постоянная.

Если оценка погрешности оператора получена в виде $\psi(h, z) = h \|Q_h(B)\|, h \ge 0$, что соответствует заданию относительной погрешности оператора, то согласно [14] можно использовать следующую функцию обобщенной невязки:

$$\rho(\alpha) = \left\| Q_h(B_{\eta}^{\alpha}) - u_{\delta} \right\| - \frac{1}{1-h} [\tilde{\mu} + k(\delta + h \| u_{\delta} \|)] , \qquad (2.17)$$

где *k* > 0 - постоянная, а

$$\widetilde{\mu} = \inf_{z \in D} \|Q(B) - \widetilde{u}\|.$$
(2.18)

2.7. Постановка задачи в декартовой системе координат.

В естественной системе координат использование любой масштабирующей диагональной матрицы с положительными коэффициентами приводит к физически непротиворечивому потенциалу, т.к. для полученной матрицы силовых постоянных будут выполнены условия независимости потенциала от смещений и поворотов молекулы как целого.

В случае декартовой системы координат это не так. Поэтому на матрицу масштабирующих множителей должны быть наложены некоторые ограничения. В частности, эти ограничения приводят к тому, что матрица масштабирующих множителей в декартовой системе координат не может быть диагональной. Рассмотрим в качестве обобщенных координат *N*-атомной молекулы декартовы компоненты векторов смещений ядер, т.е. введем 3*N* координат вида $\{\Delta R_{1x}, \Delta R_{1y}, \Delta R_{1z}, ..., \Delta R_{Nx}, \Delta R_{Ny}, \Delta R_{Nz}\}$. Пусть $M_1, ..., M_N$ – массы атомов молекулы.

Пусть равновесная конфигурация молекулы $\{R_1^0, ..., R_N^0\}$ нелинейна (такие молекулы будем называть нормальными). В этом случае с данной конфигурацией можно жестко связать новую систему координат (уже неинерциальную, т.к. она вращается вместе с молекулой), в которой координаты радиус-векторов будем обозначать как $R_1, ..., R_N$. Поскольку в дальнейшем мы будем рассматривать малые колебания ядер вблизи положения равновесия, удобно ввести смещения ядер ΔR_i так, что $R_i = R_i^0 + \Delta R_i$ (i = 1, ..., N). Потребуем, чтобы смещения ΔR_i не изменялись при параллельном переносе молекулы и ее вращения как целого. Эти требования приводят к условиям Эккарта:

$$\sum_{i=1}^{N} M_{i} \Delta R_{i\alpha} = 0, \ \sum_{i=1}^{N} M_{i} \left(R_{i\alpha}^{0} \Delta R_{i\beta} - R_{i\beta}^{0} \Delta R_{i\alpha} \right) = 0, \ \alpha, \beta = x, y, z, \ \alpha \neq \beta$$
 (2.19)

Эти шесть условий отражают отсутствие перемещения и вращения молекулы как целого и приводят к тому, что независимых координат остается n=3N-6.

Матрица *G* в декартовых координатах может быть выписана из представления кинетической энергии $\hat{T} = \sum_{i\alpha} \frac{1}{2M_i} \hat{P}_{i\alpha}^2$ и имеет вид:



т. е G - блочно-диагональная матрица, состоящая из блоков вида $\frac{1}{M_i}E$, где E - еди-

ничная матрица размера 3×3.

Условия (2.19) могут быть представлены в виде

$$Wq = 0, (2.20)$$

если ввести матрицы

$$W = \begin{pmatrix} M_{1}E & M_{2}E & \dots & M_{N}E \\ M_{1}V_{1} & M_{2}V_{2} & \dots & M_{N}V_{N} \end{pmatrix}, V_{i} = \begin{pmatrix} 0 & -R_{iz}^{0} & R_{iy}^{0} \\ R_{iz}^{0} & 0 & -R_{ix}^{0} \\ -R_{iy}^{0} & R_{ix}^{0} & 0 \end{pmatrix}$$

Рассмотрим матрицу силовых постоянных *F* в декартовой системе координат. В этой системе координат матрицу *F* также можно представить в виде совокупности блоков $f_{(ii)}$ размером 3×3 (*i*, *j* = 1,2,...,*N*):

$$F = \begin{pmatrix} f_{(11)} & f_{(12)} & \dots & f_{(1N)} \\ f_{(21)} & f_{(22)} & \dots & f_{(2N)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{(N1)} & f_{(N2)} & \dots & f_{(NN)} \end{pmatrix}$$

В работе [34] показано, что при решении задачи в зависимой системе координат на матрицы *G* и *F* должно быть наложено условие WGF = 0 для того, чтобы частоты и формы колебаний могли быть по-прежнему получены из уравнения на собственные значения $(GF)l_k = \omega_k^2 l_k$, k = 1, ..., n. Подставляя полученные выше представления для *W*, *G* и *F* в данное условие, получим ограничения на субматрицы $f_{(ij)}$:

$$\sum_{i=1}^{N} f_{(ij)} = 0, \ \sum_{i=1}^{N} V_i f_{(ij)} = 0, \ j = 1, 2, \dots, N$$
(2.21)

Физически эти условия означают неизменность потенциальной энергии при перемещении и вращении молекулы как целого.

Пусть F^0 - матрица силовых постоянных, полученная из квантовомеханического расчета. Будем искать решение нашей задачи в виде $F = B^* F^0 B$, где *B* - матрица масштабирующих множителей, не предполагая более диагональности этой матрицы. Сформулируем условия, при которых возможно представление матрицы силовых постоянных *F* в указанном виде с сохранением свойств (2.21).

Теорема 2. Пусть *F*⁰ - матрица силовых постоянных, полученная из квантовомеханического расчета, удовлетворяющая условиям (2.21), *B* - матрица масштабирующих множителей следующего вида:

$$B = \begin{pmatrix} \beta_{11}E & \beta_{12}E & \dots & \beta_{1N}E \\ \beta_{21}E & \beta_{22}E & \dots & \beta_{2N}E \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{N1}E & \beta_{N2}E & \dots & \beta_{NN}E \end{pmatrix},$$
(2.22)

где *E* - единичная матрица размера 3×3 , а коэффициенты $\beta_{ij} = \beta_{ji}$, т. е матрица *B* является симметричной. Пусть для матрицы *B* также выполнено условие:

$$\sum_{i=1}^{N} \beta_{1i} = \sum_{i=1}^{N} \beta_{2i} = \dots = \sum_{i=1}^{N} \beta_{Ni} = S = const$$
(2.23)

Тогда для матрицы $F = B^* F^0 B$ выполнены условия (2.21).

Доказательство. Матрица силовых постоянных F^0 и матрица масштабирующих множителей *B* состоят из блоков размера 3×3. При этом в матрице *B* каждый блок представляет собой диагональную матрицу размера 3×3. Докажем, что условия $\sum_{i=1}^{N} \beta_{1i} = \sum_{i=1}^{N} \beta_{2i} = ... = \sum_{i=1}^{N} \beta_{Ni} = S = const$ достаточно для выполнения условий (2.21). Для этого рассмотрим сумму: $\sum_{j} f_{ij} = \sum_{jkl} \beta_{ki} f_{kl}^{0} \beta_{lj}$. Заметим, что $\sum_{j} \beta_{lj} = SE_{3\times3}$, где $E_{3\times3}$ - единичная матрица размера 3×3. Тогда, $\sum_{j} f_{ij} = \sum_{jkl} \beta_{ki} f_{kl}^{0} \beta_{lj} = S\sum_{kl} \beta_{ki} f_{kl} = 0$. Рассмотрим теперь второе условие (2.21). $\sum_{j} V_i f_{ji} = \sum_{j} V_j \sum_{kl} \beta_{kj} f_{jl}^{0} \beta_{li}$. Заметим, что $\sum_{j} V_j \beta_{kj} = const. \cdot E_{3\times3}$, поэтому данное условие тоже будет выполнено.

Таким образом, в случае декартовых координат можно ставить задачу (2.1) на множестве ограничений $F = BF^0B$, где матрица *В* представлена в виде (2.22) с усло-

виями (2.23). Пусть *D* – множество таких матриц *B*, тогда требуется найти нормальное квазирешение

$$B = argmin ||B - E||, \ B \in \{B : B \in D, ||Q|B\} - \Lambda || = \mu\}, \ \mu = \inf_{B \in D} ||Q(B) - \Lambda ||$$
(2.24)

на множестве D. Нормальное квазирешение также может быть неединственным; множество таких квазирешений обозначим через \overline{B} .

Построим регуляризирующий алгоритм решения задачи масштабирования на основе обобщенного принципа невязки. Как и ранее, будем рассматривать функционала тихонова (2.10). Экстремаль этого функционала B_{η}^{α} на множестве D существует для любого $\alpha > 0$. С использованием введенных ранее оценки погрешности оператора и функции обобщенной невязки и оценки сверху меры несовместности на множестве D $\hat{\mu}_{\eta} = \inf_{B \in D} (\|Q_h(B) - \Lambda_{\delta}\| + \delta + \psi(h, \|B - E\|))$ сформулируем следующий алгоритм.

Пусть выполнено условие (в противном случае будем полагать $B_{\eta} = E$):

$$\left\|Q_{h}(E) - \Lambda_{\delta}\right\| > \widetilde{\mu}_{\eta} + \delta + \psi(h, 0)$$

Параметр регуляризации $\alpha(\eta)$ выбирается как обобщенное решение уравнения (2.13). В качестве приближенного решения выберем экстремаль функционала Тихонова $B_n = B_n^{\alpha_\eta}$.

Теорема 3. Регуляризирующий алгоритм решения задачи (2.24) на множестве ограничений *D*, определяемом условиями (2.22, 2.23), основанный на минимизации функционала Тихонова (2.10) с выбором параметра регуляризации α по принципу обобщенной невязки (2.13), является регуляризирующим, то есть приближенные решения $B_{\eta} = B_{\eta}^{\alpha_{\eta}}$ сходятся ко множеству нормальных квазирешений \overline{B}_{n} при $\eta = (h, \delta) \rightarrow 0$.

Доказательство. Множество B_{η} является непустым, так как экстремаль функционала (2.10) существует для любого $\alpha > 0$. Данное множество также содержит $\overline{B_n}$. Рассмотрим множество $B_{\eta} \cap \overline{S}(E, \|\overline{B_n} - E\|,$ где $\overline{S}(E, \|\overline{B_n} - E\|)$ - замкнутый шар с центром в точке B = E и радиусом R = ||B - E||. Это множество непусто, замкнуто и ограничено. Следовательно, задача минимизации функционала (2.10) всегда разрешима.

Т. к. $\|\overline{B_{\eta}} - E\| \le \|\overline{B_n} - E\|$ справедливо для любого $\eta > 0$, то последовательность регуляризованных приближений ограничена. Следовательно, для любой ее подпоследовательности, сходящейся к элементу $\overline{B_{\eta}}$, справедливы предельные соотношения $\|Q(B_{\eta}) - \Lambda\| = \mu$ и $\|B_{\eta} - E\| \le \|\overline{B_n} - E\|$.

2.8. Заключение.

Таким образом, можно ставить задачу (2.0) на множестве ограничений $F = BF^0B$, где матрица *B* параметризуется в виде (2.22) с условиями (2.23). Алгоритм решения задачи (2.2) на основе обобщенного принципа невязки (2.11) является регуляризирующим.

Глава 3. Описание комплекса программ обработки экспериментальных данных.

Оглавление

3.1. Характеристика пакета программ	. 62
3.2 Схема расчетов	. 65
Результаты расчёта	. 66
3.3. Численные методы	. 67
3.4. Структура входного и выходного файлов	. 70
3.5. Практические расчеты силовых полей многоатомных молекул по	
экспериментальным данным	. 73
1. Простые примеры	. 74
2. Молекулы с более высокой симметрией	. 76
3. Более сложные случаи. Изотопозамещение	. 80
4. Различные конформеры	. 84
3.6. Обсуждение результатов и выводы.	. 88

3.1. Характеристика пакета программ.

Программный модуль MolTest является частью программного комплекса СПЕКТР, предназначенного для решения спектрально-структурных задач на основе экспериментальных данных колебательной спектроскопии и данных электронографии. Пакет написан на языке C++ и работает под управлением операционной системы Windows. Программа использует молекулярные модели и реализует методы решения обратных задач, описанные в главах 1 и 2. Формат данных позволяет естественным образом включать в рассмотрение результаты квантово-механических расчетов.

При решении всех рассматриваемых задач определению (уточнению) подвергается матрица силовых постоянных, представляющая собой набор вторых производных потенциальной функции по координатам ядер. В качестве таких координат приняты декартовы координаты (система, принятая в квантовой химии).

Программа MolTest реализует новый численный алгоритм для расчета масштабирующих множителей многоатомных молекул в декартовой системе координат. Данный алгоритм позволяет избежать сложностей, связанных с внутренней системы координат. Масштабирующие выбором множители, рассчитанные для силовых постоянных в декартовой системе координат, обладают свойством переносимости подобно множителям, полученным для системы координат. Это свойство играет внутренней важную роль В колебательной спектроскопии, особенно когда мы имеем дело с большими биологическими молекулами, полимерами и наноструктурами.

Ограничения используются для получения силовых полей, соответствующих модельным представлениям. В качестве стабилизирующих данных используются результаты квантовомеханических расчетов.

В спектральных задачах основным видом информации является набор частот нормальных колебаний молекулы. Частоты задаются с экспериментальными ошибками измерения; возможно проведение расчетов и в тех случаях, когда известны не все частоты. Предусмотрена возможность совместного расчета нескольких изотопных модификаций молекулы с целью определения единого силового поля. Возможен также расчет силовых полей нескольких различных молекул одновременно при наложенных условиях равенства некоторых силовых постоянных в одной и в другой молекуле.

Решение обратной задачи основано на регуляризирующих алгоритмах, описанных в главе 2 (параграф 2.2). Рассмотрим операторное уравнение

$$Az = u, \tag{3.1}$$

где z, u – элементы конечномерных пространств Z и U.

Пусть решение принадлежит множеству априорных ограничений $D \subseteq Z$ (в рамках подхода, рассматриваемого в данной работе, масштабирующие множители могут рассматриваться как род априорных ограничений на величины силовых постоянных, входящих в множество D, имеющее в этом случае вид $D = F: F = BF^0B$, где матрица B, состоит из единичных субматриц размером 3×3 , каждая из которых может быть умножена на свой коэффициент). И пусть вместо значений оператора и правой части известны их приближения u_{δ} , A_h такие, что $||u - u_{\delta}|| \le \delta$, $||A_z - A_h z|| \le \varphi[h, z];$. Пусть имеется начальное приближение $z^0 \in D$ (обычно – результат расчёта *ab initio*).

1) Вычисляется оценка меры несовместности задачи (3.1)

$$\hat{\mu}_{\eta}(u_{\delta}, A_{h}) = \inf_{z \in D} \left(\delta + \varphi[h, z) + \left\| A_{h} z - u_{\delta} \right\| \right);$$
(3.2)

2) Проверяется условие $||A_h z^0 - u_\delta|| \le \delta + \phi[h, z^0] + \hat{\mu}_\eta$. Если оно выполнено, то начальное приближение z^0 считается удовлетворяющим экспериментальным данным, и принимается за приближенное решение уравнения.

3) Составляется функционал Тихонова:

$$M^{\alpha}[z] = \left\| A_h z - u_{\delta} \right\|^2 + \alpha \Omega[z]$$
(3.3)

со стабилизирующим функционалом $\Omega[z] = ||z||^2$, и находятся его экстремали $z_{\eta}^{\alpha} \in D$ для последовательности значений параметра регуляризации $\alpha_k = \alpha_0 \cdot q^k$, где начальное значение α_0 и фактор q определяются пользователем. Уменьшение параметра регуляризации производится до тех пор, пока не выполнится условие

$$\rho(\alpha) = \left\| A_h z_\eta^{\alpha} - u_\delta \right\| - \left(\delta + \varphi[h, z_\eta^{\alpha}] + \hat{\mu}_\eta \right) \le 0.$$
(3.4)

Значение корня α_{η} функции $\rho(\alpha)$ затем уточняется путем интерполяции, и для полученного значения α_{η} определяется экстремаль функционала (3.3). Она и принимается за приближенное решение задачи. Минимизация функционала (3.3) на множестве ограничений *D* производится вариантом метода сопряженных градиентов, модифицированного для решения нелинейных задач [72-75].

Производные частот по масштабирующим множителям можно получить как $\frac{\partial \omega_k^2}{\partial f_{ij}} = l_i^k l_j^k, \ \frac{\partial f_{ij}}{\partial \beta_{kl}} = \delta_{ik} \sum_m \beta_{jm} f_{ml}^0 + \delta_{jk} \sum_m \beta_{im} f_{ml}^0.$ Здесь l – собственные векторы задачи $(GF)l^k = \omega_k^2 l^k$. Задача на собственные значения эквивалентна задаче для симметричной матрицы $G^{1/2}FG^{1/2}$ и решается с помощью QL-алгоритма со сдвигом.

3.2 Схема расчетов.

Общая схема расчётов состоит из следующих этапов:

- 1) Составление исходных входных файлов.
- 2) Чтение файла данных программой MolTest.
- Решение прямой задачи (вычисление частот колебаний и другой экспериментально доступной информации).
- 4) Если требуется, решение обратной задачи.
- Вывод на печать набора данных по усмотрению пользователя.
 Общая схема интерпретации данных имеет следующий вид:



3.3. Численные методы.

Для решения обратной задачи построения силовых полей многоатомных молекул по экспериментальным данным с помощью регуляризирующих алгоритмов используются численные алгоритмы решения следующих задач:

- 1) Алгоритм поиска минимума функционала Тихонова $M^{\alpha}[z]$ в пространстве R^n , (здесь под *z* подразумевается набор масштабирующих множителей). Для эффективной минимизации функционала желательно использовать градиентные методы, поэтому необходимы методы аналитического вычисления градиента функционала $M^{\alpha}(z)$.
- 2) Алгоритм выбора параметра регуляризации в соответствии с обобщенным принципом невязки или его модификациями, для чего требуется построить конструктивно вычисляемую оценку погрешности оператора в уравнении (3.4) в предположении, что известны погрешности задания элементов матрицы *A*; вычислить оценку сверху несовместности задачи; используя построенные оценки, численно решить уравнение (3.4) относительно параметра регуляризации.

Рассмотрим вопрос об отыскании минимума функционала Тихонова $M^{\alpha}(z)$ при фиксированном значении параметра регуляризации $\propto > 0$ и возможном наличии простых ограничений.

Для решения этой задачи использовался метод проекции сопряженных градиентов [73,74], модификации которого преследовали цель расширения алгоритма на случай неквадратичного функционала при умеренном числе вычислений функционала и градиента.

Один шаг такого алгоритма имеет следующий вид. Пусть $z^{(k)}$ вычисленный на k-м шаге элемент последовательности, минимизирующий функционал $M^{\alpha}(z) \equiv f(z)$, причем $z^{(k)}$ удовлетворяет ограничениям задачи. Вычисляется новое направление минимизации

$$S(k) = -f'(z^{(k)}) + \frac{S^{(k-1)} \|f'(z^{(k)})\|^2}{\|f'(z^{(k-1)})\|^2}$$

 $(S^{(k-1)}$ – направление минимизации на предыдущем шаге). Если k = 0, то $S^{(0)} = -f'(z^0)$ ($z^{(0)}$ – задаваемое начальное приближение), т.е. первый шаг делается в направлении антиградиента.

Для того, чтобы в процессе минимизации не нарушались ограничения, вычисляем

$$\lambda_{max} = \min_{i \in I_{+}, j \in I_{-}} (\lambda_{i}, \mu_{j})$$
$$\lambda_{i} = \frac{z_{i}^{(k)} - \bar{z}_{i}}{S_{i}^{(k)}}, \mu_{j} = \frac{z_{j}^{(k)} - \bar{z}_{j}}{S_{j}^{(k)}},$$

где $I_+ = \left\{ i: S_i^{(k)} > 0 \right\}; \ I_- = \left\{ i: S_i^{(k)} < 0 \right\}.$

Для отыскания $z^{(k+1)}$ решаем одномерную задачу минимизации по направлению так, чтобы не нарушались ограничения задачи: найти

$$\min_{\lambda \in [0,\lambda_{max}]} f(z^{(k)} + \lambda S^{(k)})$$

Если λ^* - решение задачи, то $z^{(k+1)} = z^{(k)} + \lambda^* S^{(k)}$, т.е.

$$z^{(k+1)} = \operatorname*{argmin}_{\lambda \in [0,\lambda_{max}]} f(z^{(k)} + \lambda^* S^{(k)})$$

Если $z^{(k+1)}$ принадлежит границе области ограничений, то на следующем шаге минимизация по тем компонентам z, для которых $z_i^{(k+1)} = \bar{z}_i$ или $z_i^{(k+1)} = \bar{z}_i$, не производится.

В результате возможны следующие варианты:

а) ни одна из компонент не зафиксирована, найден минимум (критерием того, что минимум достигнут, является малость нормы градиента: $\|f'(z^{(k)})\| \leq \varepsilon$, где ε – малая положительная величина, задаваемая пользователем;

б) все компоненты z зафиксированы;

в) часть компонент зафиксирована, по остальным найден минимум;

г) решение задачи одномерной оптимизации: $\lambda^* = 0$, хотя минимум не найден.

В случае (а) происходит выход из процедуры минимизации; в (б) и (в) производятся следующие действия Для каждой из зафиксированных компонент, если $z_i^{(k)} = \bar{z}_i$ и $f'_i(z^{(k)}) < 0$, или $z_i^{(k)} = \bar{z}_i$ и $f'_i(z^{(k)}) > 0$, фиксация снимается и происходит переход на очередной шаг минимизации. Если же ни одну из компонент расфиксировать нельзя, то найден минимум задачи с ограничениями, и происходит выход из процедуры минимизации.

В случае (г) очередной шаг производится из той же самой точки по направлению антиградиента. Если и тогда $\lambda^* = 0$, то программа одномерной минимизации повышает точность поиска минимума до тех пор, пока λ^* не станет больше нуля, т.е. точность отыскания минимума в одномерной задаче минимизации согласуется с точностью отыскания минимума исходной задачи.

Заметим еще раз, что $S^{(0)} = -f'_i(z^{(0)})$; необходимо также выбирать в качестве направления минимизации направление антиградиента всякий раз, когда изменяется размерность подпространства, на котором производится минимизация (т.е. фиксируются или расфиксируются компоненты вектора *z*), а также, если число итераций в процессе минимизации в данном подпространстве превзойдет размерность этого подпространства.

Особенно важную роль играет процедура одномерной минимизации, от алгоритма которой в основном зависит число вычислений функционала (т.е. решений прямой задачи). Эта процедура может быть реализована следующим образом. Для отыскания λ^* на k-ом шаге минимизации f(z) последовательно для l = 0,1,2,... вычисляются значения $f_l = f(z^k + 2^{-l}\lambda_{max}S^{(k)})$ до тех пор, пока не будут выполнены неравенства $f(z^{(k)} + 2^{-l}\lambda_{max}S^{(k)}) < f(z^{(k)})$, $f(z^{(k)} + 2^{-l+1}\lambda_{max}S^{(k)}) > f(z^{(k)})$. Через три полученные точки проводится парабола; если для ее минимума $\lambda = \lambda_p$ значение $f(z^{(k)} + \lambda_p S^{(k)})$ меньше значений функционала на всех прежде полученных точках и $0 \le \lambda_p \le \lambda_{max}$, то принимаем $\lambda^* = \lambda_p$.

Если после первого разбиения пополам $f(z^{(k)}) > f(z^{(k)} + \frac{1}{2}S^{(k)}) > f(z^{(k)} + \lambda_{max}S^{(k)})$, то полагаем $\lambda^* = \lambda_{max}$.

Если же после l_{max} разбиений (l_{max} – задаваемый параметр метода) $f(z^{(k)}) < f(z^{(k)} + 2^{-l}\lambda_{max}S^{(k)}), l = 0, 1, 2, ..., l_{max}$, то полагаем $\lambda^* = 0$.

При повторном обращении к процедуре разрешенное число итераций увеличивается, например, удваивается.

Необходимо отметить, описанный выше ЧТО метод является обоснованным гарантированной С сходимостью минимизирующей последовательности к точке минимума лишь для так называемых сильно выпуклых функционалов с некоторыми дополнительными свойствами. Поэтому возможность практического применения методов минимизации зависит, в частности, и от удачного выбора начального приближения z^0 .

3.4. Структура входного и выходного файлов.

Рассмотрим стандартизованный файл входных данных, формируемый независимо от типа используемой ЭВМ. Для удобства восприятия будем использовать пример такого файла, подготовленного для нахождения матрицы масштабирующих множителей для молекулы CCl₄

Файл входных данных для расчета силовых постоянных молекулы CCl₄:

// Массы атомов [Atoms] Count=5 1 C 12.0 2 Cl 35.0 3 Cl 35.0 4 Cl 35.0 5 Cl 35.0 // Эквивалентные силовые постоянные

[Symmetry]

1 C

2 CC1 C1

3 CC1 C1C1 C1

4 CC1 CIC1 CIC1 CI

5 CC1 CIC1 CIC1 CIC1 C1

1 2 3 4 5

// Начальные значения факторов

[Scale Factors Matrix]

 $1 \ 1.0$

2 0.0 1.0

3 0.0 0.0 1.0

4 0.0 0.0 0.0 1.0

 $5 \ 0.0 \ 0.0 \ 0.0 \ 0.0 \ 1.0$

// Силовая матрица (в атомных ед.)

[Matrix F]

C1x 2.633380e-001

C1y 0.000000e+000 2.633380e-001

C1z 0.000000e+000 0.000000e+000 2.633380e-001

Cl2x -9.865640e-002 0.000000e+000 -4.641710e-002 1.543620e-001

Cl2y 0.00000e+000 -3.301270e-002 0.000000e+000 0.00000e+000 3.936850e-002

```
      Cl2z
      -4.641710e-002
      0.00000e+000
      -6.583450e-002
      8.131260e-002
      0.00000e+000
      9.686520e-002

      Cl3x
      -7.552370e-002
      4.313220e-002
      2.276610e-002
      -3.458520e-002
      2.137400e-002
      -2.214900e-003

      Cl3y
      4.313220e-002
      -7.677510e-002
      -2.309880e-002
      1.524350e-002
      -2.118600e-003
      1.364710e-003

      Cl3z
      2.276610e-002
      -2.309880e-002
      -4.520470e-002
      -9.723230e-003
      5.699640e-003
      5.673180e-003

      Cl4x
      -3.934620e-002
      -6.093750e-003
      2.337490e-002
      1.091850e-003
      3.980150e-003
      -2.135760e-002

      Cl4x
      -3.934620e-002
      -6.093750e-002
      2.249000e-002
      1.736230e-003
      4.538140e-003
      5.934720e-003

      Cl4z
      -3.37490e-002
      2.249000e-002
      1.736230e-003
      4.538140e-003
      -3.666070e-002

      Cl5x
      -4.981180e-002
      -3.703850e-002
      2.761160e-004
      -2.221210e-002
      -2.535410e-002
      -1.132300e-002

      Cl5y
      -3.703850e-002
      -1.146750e-001
      6.087660e-004
      -1.697970e-002
      -8.775340e-003
      -7.299430e-003

      Cl5z
      2.761160e-004
      6.087690e-004
      -3.301720e-002
```

C1x C1y C1z Cl2x Cl2y Cl2z

Cl3x 1.138390e-001

Cl3y -7.555820e-002 1.160310e-001

Cl3z -3.988120e-002 4.046400e-002 6.072630e-002

Cl4x -9.582850e-003 4.822910e-003 2.495160e-002 5.046340e-002

Cl4y 8.532930e-003 3.266820e-003 -1.471540e-002 1.067490e-002 4.963930e-002

Cl4z 1.903000e-002 -6.720400e-003 -2.471460e-002 -4.094770e-002 -3.939760e-002 1.904930e-001

	Cl3x	Cl3y	Cl3z	Cl4x	Cl4y	Cl4z		
Cl5z	3.0005506	e-004 -1.200	0950e-002	3.519910e-0	03 1.39788	30e-002	2.568820e-002 -	9.835940e-003
Cl5y	2.519080	e-003 -4.040)380e-002 -	8.349460e-(003 -1.3384	20e-002	-1.856850e-002	1.610660e-002
Cl5x	5.8532606	e-003 1.235	5960e-002	1.886750e-0	03 -2.62622	20e-003	-1.485030e-002	9.643840e-003

Cl5x 6.879690e-002

Cl5y 6.488330e-002 1.824220e-001

Cl5z -4.836900e-004 -1.066430e-003 3.937640e-002

Cl5x Cl5y Cl5z

[Frequencies]

Count=4

//No Value

1 F 776 1

2 A 459 1

3 F 312 1

4 E 218 1

Файл выходных данных на примере молекулы CCl_4 :

Sums: 1 3.700000 3.606087 2 3.600000 3.606087 3 3.600000 3.606087 4 3.600000 3.606087 5 3.600000 3.606087 === FORCE FIELD SCALING IN CARTESIAN COORDINATES === Solving direct problem Parameters found: 4 [Scale Factors Matrix] C1 0.8652 Cl2 0.6852 0.8052 Cl3 0.6852 0.7052 0.8052 $Cl4 \quad 0.6852 \ 0.7052 \ 0.7052 \ 0.8052$ $C15 \quad 0.6852 \ 0.7052 \ 0.7052 \ 0.7052 \ 0.8052$ C1 Cl2 Cl3 Cl4 Cl5 [Parameter List] C 0.8652 1 CC1 0.6852 2 3 Cl 0.8052 4 CICI 0.7052 Experimental and calculated frequencies No Exper. Calc. Diff. 1 776.0 143.7 632.3 2 776.0 143.7 632.3 3 776.0 143.7 632.3 4 459.0 46.9 412.1 5 312.0 33.1 278.9 6 312.0 33.1 278.9 7 312.0 33.1 278.9 8 218.0 22.6 195.4 9 218.0 22.6 195.4 Alpha=0.000000e+000 Average error in frequency 431.9 cm-1 ****** Verification: all 3N (15) frequencies: 143.737 143.735 143.735 46.920 33.062 33.062

143.737 143.735 143.735 40.920 33.062 33. 33.062 22.592 22.592 1.148 0.131 0.128 0.126 -1.115 -1.348
```
Coordinates=Cartesian
Units=Hartree
 C1x 8.532399e-003
 C1y -6.405293e-009 8.531671e-003
 C1z 3.070966e-008 -5.262172e-008 8.531775e-003
 Cl2x -2.723553e-003 1.089142e-009 -8.354805e-004 2.043893e-003
 Cl2y 3.866011e-009 -1.542669e-003 -5.253855e-008 1.188445e-008 6.307071e-004
 Cl2z -8.354784e-004 -4.937575e-008 -2.133369e-003 9.988202e-004 -4.915059e-008 1.337041e-003
 Cl3x -2.307140e-003 7.763793e-004 4.098229e-004 1.081812e-004 1.274861e-004 2.518478e-005
 Cl3y 7.763807e-004 -2.330371e-003 -4.158275e-004 6.617966e-005 3.033835e-004 5.979908e-005
 Cl3z 4.098205e-004 -4.158291e-004 -1.762026e-003 -4.990311e-005 1.031434e-004 3.838683e-004
 Cl4x -1.655981e-003 -1.096878e-004 4.207776e-004 3.925593e-004 5.199947e-005 -1.674637e-004
 Cl4y -1.096855e-004 -1.648199e-003 4.047647e-004 2.955955e-005 2.941338e-004 1.431523e-005
 Cl4z 4.207803e-004 4.047720e-004 -3.095440e-003 -6.489700e-005 3.018646e-005 1.086609e-004
 Cl5x -1.844358e-003 -6.666940e-004 5.000540e-006 1.804553e-004 -1.794542e-004 -2.091901e-005
 Cl5y -6.666939e-004 -3.012635e-003 1.091114e-005 -9.571305e-005 3.125482e-004 -7.425492e-005
 Cl5z 4.998142e-006 1.090429e-005 -1.542659e-003 -4.840659e-005 -1.334820e-004 3.023215e-004
     C1x
                                    C|2x|
                                              Cl2v
                                                         C12z
                C<sub>1</sub>v
                          C1z
 Cl3x 1.546183e-003
 Cl3y -9.281031e-004 1.572427e-003
 Cl3z -4.898432e-004 4.969882e-004 8.931474e-004
 Cl4x 2.395723e-004 -2.584015e-005 1.572633e-004 7.676425e-004
 Cl4y 1.126074e-005 3.689679e-004 -1.459898e-004 1.311323e-004 7.568756e-004
 Cl4z 9.805260e-005 -6.603061e-005 1.868697e-004 -5.029459e-004 -4.839866e-004 2.487077e-003
 Cl5x 4.148689e-004 1.114155e-004 -2.718650e-005 2.576817e-004 -6.223087e-005 4.916821e-005
 Cl5y 1.300894e-005 8.381097e-005 -3.855903e-005 -4.757196e-005 2.263468e-004 1.148268e-004
 Cl5z -4.305345e-005 -7.516486e-005 2.967003e-004 9.251252e-005 2.106282e-004 3.112732e-004
     Cl3x
               Cl3y
                          Cl3z
                                    Cl4x
                                              Cl4y
                                                         Cl4z
 Cl5x 9.928483e-004
 Cl5y 7.969918e-004 2.387801e-003
 Cl5z -5.913679e-006 -1.314676e-005 6.308821e-004
     Cl5x
               Cl5y
                          Cl5z
```

[Matrix Z]

3.5. Практические расчеты силовых полей многоатомных молекул по экспериментальным данным.

Несмотря на трудности, возникающие при расчетах силовых полей многоатомных молекул, число работ, связанных с теоретическим анализом колебательных спектров молекул, в том числе с расчетом силовых полей, достаточно велико.

В настоящее время большой интерес представляют работы по получению силовых полей больших многоатомных молекул [1,2]. Практический интерес к подобным работам велик, и в настоящее время теоретический анализ колебательных спектров используется при исследовании спектров очень большого круга соединений – и органических, и неорганических, в том числе биологических объектов и полимеров.

1. Простые примеры

В качестве примера решения данной задачи в декартовой системе координат представлены расчеты для следующих молекул: CCl₄, CHCl₃ and CH₃CH₂Cl. Квантовомеханические расчеты были проведены методом HF/6-311++G** с помощью программного комплекса GAUSSIAN03 [8,12].



Рис.1. Нумерация атомов в молекуле CCl₄

Таблица 3.1а. Эксперим	ентальные и рассчитанные ч	частоты колебаний для CCl ₄ .
------------------------	----------------------------	--

Тип симметрии	Результаты квантово- механических расчетов	Результаты вычислений (см ⁻¹)	Экспериментальные частоты [44]
Al	497	453	459
E	243	222	218
F2	896	776	776
	345	313	312

Таблица 3.1в. Рассчитанные масштабирующие множители CCl₄.

$$\left[\beta\right] = \begin{pmatrix} C & Cl_1 & Cl_2 & Cl_3 & Cl_4 \\ \hline C & 0.8870 & 0.0212 & 0.0212 & 0.0212 & 0.0212 \\ Cl_1 & 0.0212 & 0.9226 & 0.0093 & 0.0093 \\ Cl_2 & 0.0212 & 0.0093 & 0.9226 & 0.0093 \\ Cl_3 & 0.0212 & 0.0093 & 0.0093 & 0.9226 & 0.0093 \\ Cl_4 & 0.0212 & 0.0093 & 0.0093 & 0.0055 & 0.9226 \end{pmatrix}$$

Тип	Результаты квантово-	Результаты	Экспериментальные
симметрии	механических расчетов	вычислений	частоты [44]
	(см ⁻¹)	(см ⁻¹)	(см ⁻¹)
A1	3369	3021	3034
	724	654	680
	399	366	366
E	1378	1236	1220
	868	783	774
	287	264	261

Таблица 3.2а. Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний для CHCl₃.

Таблица 3.2в. Рассчитанные масштабирующие множители CH₃Cl.

	(Н	С	Cl_1	Cl_2	Cl_3
	Н	0.9117	0.0153	0.0157	0.0157	0.0157
$\left[\rho \right]_{-}$	С	0.0153	0.9152	0.0145	0.0145	0.0145
[p]=	Cl_1	0.0157	0.0145	0.9276	0.0081	0.0081
	Cl_2	0.0157	0.0145	0.0081	0.9276	0.0081
	Cl ₃	0.0157	0.0145	0.0081	0.0081	0.9276)

Таблица 3.3а. Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний для CH₃CH₂Cl.

	А' (11 частот)			А" (7 частот)	
Результаты	Результаты	Экспериментальные	Результаты	Результаты	Экспериментальные
квантово-	вычислений	частоты [52]	квантово-	вычислений	частоты [52]
механических	(см-1)	(см-1)	механических	(см-1)	(см-1)
расчетов			расчетов		
(см-1)			(см-1)		
3098	2963	2967	3145		3014
3083	2937	2946	3110	2975	2986
3030	2885	2881	1484	1465	1448
1501	1487	1463	1275	1254	1251
1490	1465	1448	1080	1067	974
1416	1401	1385	792	770	786
1323	1312	1289	259	258	251
1087	1078	1081			
979	976	974			
652	668	677			
330	335	336			

		H_1	C_2	C_2	Cl	H_5	H_6	H_7	H_8
	$\overline{H_1}$	0.9184	0.0127	0.0039	0.0059	0.0076	0.0076	0.0098	0.0098
	C_2	0.0127	0.9269	0.0072	0.0007	0.0087	0.0087	0.0054	0.0054
	C ₂	0.0039	0.0072	0.9308	0.0025	0.0040	0.0040	0.0116	0.0116
$[\beta] =$	Cl	0.0059	0.0007	0.0025	0.9490	0.0042	0.0042	0.0045	0.0045
	H_5	0.0076	0.0087	0.0040	0.0042	0.9289	0.0079	0.0085	0.0058
	H_6	0.0076	0.0087	0.0040	0.0042	0.0079	0.9289	0.0058	0.0085
	H_7	0.0098	0.0054	0.0116	0.0045	0.0085	0.0058	0.9165	0.0135
	H_8	0.0098	0.0054	0.0116	0.0045	0.0058	0.0085	0.0135	0.9165

Таблица 3.3в. Рассчитанные масштабирующие множители CH₃CH₂Cl.

2. Молекулы с более высокой симметрией

Бензол и пиразин

В данном параграфе представлены примеры масштабирующих множителей в декартовой системе координат для двух молекул, обладающих высокой симметрией: бензола, C₆H₆ и пиразина, C₄N₂H₄ (рис. 2).





Тип	Мода	Наблюдае	H	F/6-31G*	В	3LYP/6-31G*
Симметрии		мые [77],	Теоретич	Рассчитанные	Теорети-	Рассчитанные (см-1)
		(см-1)	еские	(см-1)	ческие	(α=2.86·10-2)a
			(см-1)	(α=1.56·10-2) a	(см-1)	· · · ·
A1g	1	993	1084	996	1021	991
	2	3074	3391	3077	3211	3083
A2g	3	1350	1508	1367	1387	1334
B2g	4	707	777	715	717	694
-	5	990	1136	1034	1009	977
E2g	ба	608	665	613	623	606
	6b					
	7b	3057	3361	3051	3185	3063
	7a					
	8b	1601	1797	1625	1657	1603
	8a					
	9b	1178	1294	1187	1209	1166
	9a					
E1g	10a	847	961	872	864	830
	10b					
A2u	11	674	764	687	692	656
B1u	12	1010	1097	1016	1020	996
	13	3057	3350	3055	3175	3052
B2u	14	1309	1351	1236	1357	1320
	15	1150	1198	1110	1187	1142
E2u	16a	398	453	418	413	402
	16b					
	17a	967	1100	1012	966	944
	17b					
E1u	18a	1038	1142	1047	1070	1034

Таблица 3.4а. Наблюдаемые и вычисленные методами HF/6-31G* and B3LYP/6-31G* частоты бензола в сравнении с рассчитанными данными [76].

^{*a*} конечное значение параметра регуляризации *α*

18b 19a

19b 20a

20b

1484

3047

Таблица 3.46. Масштабирующие множители для C₆H₆, умноженные на 10⁴.

1652

3379

1501

3066

1532

3200

1474

3074

	-											
	C1	H2	C3	H4	C5	H6	C7	H8	C9	H10	C11	H12
C1	9243	90	37	53	8	56	49	45	8	56	37	53
H2	90	9173	53	37	56	43	45	49	56	43	53	37
C3	37	53	9243	90	37	53	8	56	49	45	8	56
H4	53	37	90	9173	53	37	56	43	45	49	56	43
C5	8	56	37	53	9243	90	37	53	8	56	49	45
H6	56	43	53	37	90	9173	53	37	56	43	45	49
C7	49	45	8	56	37	53	9243	90	37	53	8	56
H8	45	49	56	43	53	37	90	9173	53	37	56	43
C9	8	56	49	45	8	56	37	53	9243	90	37	53
H10	56	43	45	49	56	43	53	37	90	9173	53	37
C11	37	53	8	56	49	45	8	56	37	53	9243	90
H12	53	37	56	43	45	49	56	43	53	37	90	9173
B3LYP/6-3	31G*											
	C1	H2	C3	H4	C5	H6	C7	H8	C9	H10	C11	H12
C1	9763	39	-2	22	-2	21	-1	23	-2	21	-2	22
H2	39	9649	22	17	21	25	23	22	21	25	22	17

-2	22	9763	39	-2	22	-2	21	-1	23	-2	21
22	17	39	9649	22	17	21	25	23	22	21	25
-2	21	-2	22	9763	39	-2	22	-2	21	-1	23
21	25	22	17	39	9649	22	17	21	25	23	22
-1	23	-2	21	-2	22	9763	39	-2	22	-2	21
23	22	21	25	22	17	39	9649	22	17	21	25
-2	21	-1	23	-2	21	-2	22	9763	39	-2	22
21	25	23	22	21	25	22	17	39	9649	22	17
-2	22	-2	21	-1	23	-2	21	-2	22	9763	39
22	17	21	25	23	22	21	25	22	17	39	9649
	-2 22 -2 21 -1 23 -2 21 -2 21 -2 22	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Используя матрицу квантовомеханических силовых постоянных в качестве начального приближения и наборы экспериментальных частот [77, 78], для молекул C_6H_6 и $C_4N_2H_4$, была решена обратная задача для нахождения масштабирующих множителей. Результаты расчетов для молекулы бензола представлены в сравнительной таблице 3.4а. Матрица масштабирующих множителей для двух разных начальных квантово-механических приближений представлена в таблице 3.4б. В этих матрицах каждая строка и каждый столбец соответствуют одному атому.

Для молекулы пиразина экспериментальные, теоретические и вычисленные частоты представлены в таблице 3.5а, а соответствующие масштабирующие множители представлены в таблице 3.56.

Таблица 3.5а. Наблюдаемые, теоретические (HF/6-31G* and B3LYP/6-31G* методы) и рассчитанные частоты (вычислены с помощью оптимизации масштабирующих множителей) для молекулы пиразина (^{*a*} конечное значение параметра регуляризации α).

Тип	Мода	Наблюдаемые	HF/6-	-31G*	B3LYP/6-31G*		
симметрии		(cM^{-1})	Теоретические	Рассчитанные	Теоретические	Рассчитанные	
		(•)	(см ⁻¹)	$(\alpha = 9.90 \cdot 10^{-3})^{a}$	(см ⁻¹)	$(\alpha = 5.21 \cdot 10^{-2})^{a}$	
				(cm ⁻¹)		(см ⁻¹)	
Ag	1	596	654	589	608	594	
	2	1015	1131	1022	1047	1021	
	3	1235	1361	1245	1264	1226	
	4	1579	1809	1577	1633	1583	
	5	3062	3401	3064	3197	3076	
B1g	6	698	779	703	721	704	
	7	1353	1497	1354	1387	1339	
	8	1522	1769	1560	1595	1550	
	9	3053	3376	3052	3175	3058	
B2g	10	755	837	746	775	754	
	11	976	1100	986	985	949	
B3g	12	925	1047	937	947	910	
Au	13	338	426	393	350	340	

	14	982	1123	1007	993	961
B1u	15	417	488	446	435	424
	16	785	897	810	803	776
B2u	17	1063	1115	1016	1100	1067
	18	1180	1203	1103	1244	1213
	19	1413	1572	1418	1457	1415
	20	3069	3395	3070	3191	3082
B3u	21	1020	1121	1022	1033	1009
	22	1135	1262	1150	1172	1138
	23	1484	1672	1502	1531	1483
	24	3069	3377	3064	3176	3069

Во всех расчетах мы не накладывали никаких ограничений на матрицу масштабирующих множителей *B* за исключением ограничений, которые требует симметрия молекул (D_{6h} для бензола и D_{2h} для пиразина). Вследствие ограничений, связанных с симметрией молекул, масштабирующая матрица для молекулы бензола описывается только 10 независимыми параметрами (из максимум 78 возможных), в то время как для молекулы пиразина мы имеем 15 параметров (из максимум 55 возможных). Средние ошибки в рассчитанных частотах составляют 26.4 см⁻¹ (HF/5-31G*) и 12.9 см⁻¹ (B3LYP/6-31G*), и 26.6 см⁻¹ (HF/5-31G*) и 12.4 см⁻¹ (B3LYP/6-31G*) для молекул бензола и пиразина соответственно.

Таблица 3.56. Масштабирующие множители для молекулы $C_4N_2H_4$, умноженные на 10^4 .

HF/6-31G*										
	N1	C2	C3	C4	C5	H6	H7	H8	H9	H10
N1	9116	101	101	15	15	124	53	53	63	63
C2	101	9037	44	7	122	15	121	42	53	61
C3	101	44	9037	122	107	15	42	121	61	53
C4	15	107	122	9037	44	101	53	61	121	42
C5	15	122	107	44	9037	101	61	53	42	121
N6	124	15	15	101	101	9116	63	63	53	53
H7	53	121	42	53	61	63	9177	40	21	73
H8	53	42	121	61	53	63	40	9177	73	21
C9	63	53	61	121	42	53	21	73	9177	40
H10	63	61	53	42	121	53	73	21	40	9177
B3LYP/6-310	*									
	N1	C2	C3	C4	C5	N6	H7	H8	H9	H10
N1	9774	15	15	6	6	13	18	18	22	22
C2	15	9748	7	13	14	6	39	23	28	16
C3	15	7	9748	14	13	6	23	39	16	28
C4	6	13	14	9748	7	15	28	16	39	23
C5	6	14	13	7	9748	15	16	28	23	39
N6	13	6	6	15	15	9774	22	22	18	18

H7	18	39	23	28	16	22	9678	30	22	34
H8	18	23	39	16	28	22	30	9678	34	22
C9	22	28	16	39	23	18	22	34	9678	25
H10	22	16	28	23	39	18	34	22	30	9678

3. Более сложные случаи. Изотопозамещение.

Далее представлены расчеты для матрицы масштабирующих множителей для молекул индола и пиррола [79].

Квантово-механические расчеты для данных молекул были проведены с помощью программного пакета GAUSSIAN 03 (версия В.03). Вычисление матрицы масштабирующих множителей проводилось с помощью программного комплекса СПЕКТР, в который была включена программа Moltest, описанная выше.

Индол.



Рис. 3. Нумерация атомов в молекуле индола

Индол представляет собой соединение, обладающее низкой симметрией (C_s) . В этом случае полная матрица силовых постоянных в декартовой системе координат имеет размер 3N = 48, число колебательных частот равно 42. Матрица в декартовой системе координат распадается на два блока А' и А" с размерами 32x32 и 16x16, соответственно; этим блокам соответствуют 29 и 13 колебательных частот.

80



Рис. 4. Матрица масштабирующих множителей для молекулы индола. (Координаты по осям *x*, *y* соответствуют номеру столбца и строки в матрице масштабирующих множителей, по оси *z* отложено значение масштабирующего множителя для данной строки и данного столбца).

Таблица 3.6а. Сравнение экспериментальных, квантово-механических и рассчитанных на основе масштабирующих множителей частот для молекулы индола.

Тип симмерии	Экспериментальные	Результаты кваново-механических расчетов,	Результаты расчетов по			
	данные, см-1	см-1	программе			
	[80]	(B3LYP/6-31g)	СПЕКТР, см-1			
A'	3520	3689.9	3522.0			
	3140	3274.4	3141.0			
	3083	3254.7	3084.9			
	3083	3205.1	3084.7			
	3068	3193.3	3070.2			
	3068	3182.8	3069.0			
	3068	3176.4	3068.0			
	1617	1674.7	1619.5			
	1578	1632.2	1579.0			
	1510	1567.8	1512.3			
	1489	1536.8	1491.3			
	1458	1494.9	1460.3			
	1410	1459.2	1411.7			
	1348	1391.8	1349.4			
	1300	1379.4	1302.4			
	1275	1308.1	1275.1			
	1245	1273.7	1244.7			
	1205	1227.4	1205.7			
	1150	1179.4	1151.9			
	1122	1147.8	1122.8			
	1082	1113.5	1085.1			
	1068	1094.8	1070.7			
	1015	1040.2	1014.3			
	900	909.5	893.3			
	869	885.1	870.3			
	761	776.4	756.1			
	608	616.6	609.7			
	544	552.2	545.0			
	400	403.5	395.6			
A''	968	970.9	959.8			
	930	927.9139	927.2			
	860	862.4072	852.2			
	800	855.2761	795.6			
	762	783.6315	761.5			
	738	755.3498	730.6			
	715	730.5611	709.3			
	625	617.4761	618.0			
	575	585.1137	571.3			
	428	433.6886	422.6			
	400	385.3809	373.5			
	240	246.9610	239.9			
	208	216.7648	208.8			

Пиррол.



Рис. 4. Нумерация атомов в молекуле пиррола C₄H₄NH

Таблица 3.6в. Сравнительная таблица экспериментальных, квантовомеханических и полученных на основе оптимизированных масштабирующих множителей частот для молекулы пиррола.

Тип	Экспериментальные	Результаты квантово-механических расчетов, см ⁻¹	Результаты расчетов по
симметрии	данные, см ⁻¹	(B3LYP/6-31g)	СПЕКТРу, см-1
	[81]		
A1	3531	3689.6	3537.1
	3149	3281.3	3162.1
	3128	3259.2	3134.7
	1472	1517.3	1476.8
	1401	1436.5	1402.0
	1148	1180.1	1156.3
	1075	1101.4	1072.6
	1017	1042.3	1018.0
	882	898.4	884.9
A2	864	875.7	844.0
	692	679.5	665.5
	614	629.9	612.8
B1	827	825.3	801.4
	722	734.4	702.6
	621	641.4	626.2
	475	461.3	444.8
B2	3143	3275.6	3150.9
	3119	3247.9	3126.3
	1519	1594.4	1528.1
	1424	1470.5	1427.1
	1288	1318.3	1275.0
	1134	1165.7	1133.0
	1049	1075.9	1055.4
	866	877.4	865.7

	C1	C2	C3	C4	N5	H6	H7	H8	H9	H10
C1	9802	54	72	9	9	32	89	73	13	-9
C2	54	9817	41	-70	-39	48	-35	68	33	166
C3	-72	-41	9814	54	-40	47	169	33	72	-35
C4	9	-70	54	9803	9	32	-6	11	73	-35
N5	9	-39	-40	9	9804	86	1	84	85	3
H6	32	48	47	32	86	9655	59	-9	-8	6
H7	89	-35	169	-6	1	59	9693	-40	60	11
H8	73	68	33	11	84	9	-40	9701	16	66
H9	13	33	72	73	85	-8	60	16	9697	-40
H10	-9	166	-35	85	3	60	11	66	-40	9694

Таблица 3.6с. Матрица масштабирующих множителей для молекулы пиррола (все элементы умножены на 10⁴).

4. Различные конформеры.

Транс- и гош- конформеры изопропиламина.

Рассмотрим в качестве примера применения метода масштабирующих множителей молекулу изопропиламина (рис. 5)



Рис. 5. Нумерация атомов для транс-(*a*) и гош-(*b*) конформеров для молекулы изопропиламина.

Для данных молекул есть экспериментальные структурные [82], спектральные [83] и теоретические [84] исследования, которые привели к выводу, что изопропиламин представляет собой смесь транс- и гош- конформеров. Таблица 3.7а. Наблюдаемые и квантово-механические, рассчитанные в приближениях HF/6-31G* и B3LYP/6-31G* колебательные частоты для трансконформера изопропиламина в сравнении с частотами, рассчитанными на основе оптимизированных масштабирующих множителей.

Тип	Мода	Наблюда-	H	F/6-31G*	B3LYP/6-31G*			
симметрии		емые [83]	Teope-	Рассчитанные	Teope-	Рассчитанные		
		(см-1)	тические	(α=1.56·10-2) a	тические	(α=2.86·10-2) a		
			(см-1)	(см-1)	(см-1)	(см-1)		
A'	1	3342	3721	3342	3451	3349		
	2	2968	3281	2958	3128	2978		
	3	2945	3258	2926	3107	2934		
	4	2932	3202	2897	3046	2922		
	5	2878	3118	2887	2927	2887		
	6	1618	1840	1643	1696	1640		
	7	1469	1655	1498	1540	1479		
	8	1449	1642	1487	1525	1453		
	9	1375	1572	1394	1444	1371		
	10	1245	1523	1291	1397	1282		
	11	1130	1316	1126	1218	1135		
	12	942	1278	946	1173	943		
	13	919	1080	900	1007	908		
	14	819	965	838	883	824		
	15	785	876	792	824	788		
	16	472	510	461	476	464		
	17	404	391	399	363	398		
	18	258	289	269	264	256		
A"	19	3411	3803	3392	3535	3393		
	20	2965	3273	2949	3122	2974		
	21	2950	3254	2947	3104	2947		
	22	2860	3196	2848	3041	2843		
	23	1469	1636	1494	1520	1461		
	24	1460	1632	1490	1516	1457		
	25	1360	1573	1384	1438	1357		
	26	1343	1528	1330	1411	1331		
	27	1240	1378	1251	1282	1236		
	28	1170	1122	1171	1044	1180		
	29	1029	1043	1014	971	1017		
	30	976	1015	966	941	975		
	31	369	431	361	404	363		
	32	267	319	291	304	286		
	33	236	239	221	218	209		

 a конечное значение параметра регуляризации α

<i>HF/</i> 6	-310	<u>;</u> *												
	N1	C2	C3	C4	Н5	H6	H7	H8	H9	H1() H11	l H1	2 H1	13
N1		9036	187	0	0	48	188	188	48	48	48	48	48	48
C2		187	8538	71	71	284	-3	-3	132	132	132	132	132	132
C3		0	71	8576	65	71	6	66	256	103	256	256	103	103
C4		0	71	65	8576	-51	29	29	147	235	147	147	235	235
Н5		48	284	71	71	9597	11	11	-26	-26	-26	-26	-26	-26
H6		188	-3	6	66	11	9141	74	86	64	86	86	64	64
H7		188	-3	66	6	11	74	9141	64	86	64	64	86	86
H8		48	132	256	103	-26	86	64	9282	-2	-2	-2	-2	-2
H9		48	132	103	256	-26	64	86	-2	9282	-2	-2	-2	-2
H10		48	132	256	103	-26	86	64	-2	-2	9282	-2	-2	-2
H11		48	132	256	103	-26	86	64	2	-2	-2	9282	-2	-2
H12		48	132	103	256	-26	64	86	-2	-2	-2	-2	9282	-2
H13		48	132	103	256	-26	64	86	-2	-2	-2	-2	-2	9282
B3LY	′P/6-	-31G*												
	N1	C2	C3	C4	Н5	H6	H7	H8	H9	H1() H1	l H1	2 H1	13
NI		9551	66	64	64	11	78	78	11	11	11	11	11	11
C2		66	9571	28	28	146	175	175	-35	-35	-35	-35	-35	-35
C3		64	28	9927	-75	51	-196	-195	118	6	118	118	6	6
C4		64	28	-75	9927	51	-195	-196	6	118	6	6	118	118
Н5		11	146	51	49	9980	-488	-488	119	119	119	119	119	119
H6		78	175	-196	18	-488	9601	-120	232	142	232	232	142	142
H7		78	175	-195	18	-488	-120	9601	142	232	142	142	232	232
H8		11	-35	118	18	119	232	142	9589	-41	-41	-41	-41	-41
H9		11	-35	6	96	119	142	232	-41	9589	-41	-41	-41	-41
H10		11	-35	118	18	119	232	142	-41	-41	9589	-59	-41	-41
H11		11	-35	118	18	119	232	142	-41	-41	-41	9589	-41	-41
H12		11	-35	6	96	119	142	232	-41	-41	-41	-41	9589	-41
H13		11	-35	6	96	119	142	232	-41	-41	-41	-41	-41	9589

Таблица 3.76. Элементы матрицы масштабирующих множителей для трансизопропиламина, умноженные на 10⁴.

Масштабирующие множители в декартовых координатах были определены из решения обратной задачи (2.3) с помощью минимизации функционала (2.5). Набор экспериментальных частот для обоих конформеров был взят из работы [83]. Для данных расчетов мы не использовали никаких ограничений по симметрии для транс-конформера изопропиламина, но использовали некоторые модельные ограничения на значения масштабирующих множителей аналогично [85]. В результате данных ограничений матрица масштабирующих множителей независимых множителя, которые были оптимизированы. содержит 24 Рассчитанные с помощью оптимизированных масштабирующих множителей частоты обоих конформеров изопропиламина сравнении c лля в

экспериментальными и квантово-механическими данными приведены в таблицах 3.6а и 3.7а. Соответствующие результирующие матрицы масштабирующих множителей β_{ij} для обоих квантово-механических расчётов представлены в таблицах 3.66 и 3.76. Среднеквадратичные отклонения для частот были равны 19.5 см⁻¹ (HF/6-31G*) и 13.3 см⁻¹ (B3LYP/6-31G*), и 20.3 см⁻¹ (HF/6-31G*) и 11.9 см⁻¹ (B3LYP/6-31G*) для транс- и гош- конформеров молекулы изопропиламина соответственно.

Таблица 3.8а. Наблюдаемые и рассчитанные методами HF/6-31G* и B3LYP/6-31G* колебательные частоты для гош-изопропиламина в сравнении с частотами, вычисленными на основании оптимизированных масштабирующих множителей.

Тип симметрии	Мода	Наблю-	HI	F/6-31G*	B3L	YP/6-31G*
		даемые	Teope-	Рассчитанные	Teope-	Рассчитанные
		[83] (см-1)	тичес-	(α=4.24·10-3) a	тические	(α=7.81·10-4) a
			кие (см-	(см-1)	(см-1)	(см-1)
			1)			
А	1	3393	3793	3390	3523	3379
	2	3328	3708	3331	3437	3333
	3	2968	3288	2964	3135	2985
	4	2965	3261	2950	3107	2968
	5	2950	3252	2940	3100	2954
	6	2945	3246	2928	3094	2946
	7	2918	3206	2908	3041	2907
	8	2878	3196	2875	3028	2891
	9	2860	3186	2828	3028	2849
	10	1618	1836	1633	1697	1631
	11	1469	1652	1496	1537	1468
	12	1469	1645	1491	1531	1462
	13	1460	1634	1489	1517	1447
	14	1449	1630	1468	1515	1446
	15	1375	1575	1396	1446	1370
	16	1360	1556	1358	1430	1352
	17	1343	1539	1347	1418	1340
	18	1245	1498	1284	1379	1276
	19	1240	1395	1238	1291	1232
	20	1170	1307	1170	1207	1175
	21	1130	1262	1126	1172	1130
	22	1029	1132	1023	1056	1027
	23	976	1061	967	978	960
	24	942	1028	948	958	936
	25	919	1009	921	933	896
	26	826	982	826	915	848
	27	781	870	792	815	790
	28	459	499	452	464	456
	29	407	440	392	410	402
	30	369	393	359	366	359
	31	258	296	268	277	270
	32	236	289	265	265	255
	33	221	247	229	231	221

^{*a*} конечное значение параметра регуляризации *α*

HF/6-31C	<u>;</u> *												
	N1	C2	C3	C4	Н5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	H13
N1	9006	55	55	55	63	161	161	63	63	63	63	63	63
C2	55	8714	152	152	256	82	82	74	74	74	74	74	74
C3	55	152	9086	50	4	47	47	114	114	114	51	51	51
C4	55	152	50	9086	4	47	47	51	51	51	114	114	114
H5	63	256	4	4	9135	65	65	57	57	57	57	57	57
H6	161	82	47	47	65	9105	34	66	66	66	66	66	66
H7	161	82	47	47	65	34	9105	66	66	66	66	66	66
H8	63	74	114	51	57	66	66	9154	45	45	67	67	67
H9	63	74	114	51	57	66	66	45	9154	45	67	67	67
H10	63	74	114	51	57	66	66	45	45	9154	67	67	67
H11	63	74	51	114	57	66	66	67	67	67	9154	45	45
H12	63	74	51	114	57	66	66	67	67	67	45	9154	45
H13	63	74	51	114	57	66	66	67	67	67	45	45	9154
B3LYP/6-	·31G*												
	N1	C2	C3	C4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	H13
N1	9465	51	51	51	6	159	159	6	6	6	6	6	6
C2	51	9574	173	173	261	-118	-118	4	4	4	4	4	4
C3	51	173	9759	-38	-148	-114	-114	67	67	67	69	63	69
C4	51	173	-38	9759	-148	-114	-114	69	69	69	67	67	67
H5	6	261	-148	23	9804	65	65	12	12	12	12	12	12
H6	159	-118	-114	23	65	9780	-27	57	57	57	57	57	57
H7	159	-118	23	23	65	23	9780	57	57	57	57	57	57
H8	6	4	39	23	12	23	57	9570	1	1	46	46	46
H9	6	4	23	39	12	23	57	1	9570	1	46	46	46
H10	6	4	39	23	12	23	57	1	1	9570	46	46	46
H11	6	4	39	23	12	23	57	46	46	46	9570	1	1
H12	6	4	23	39	12	23	57	46	46	46	1	9570	1
H13	6	4	23	39	12	23	57	46	46	46	1	1	9570

Таблица 3.86. Масштабирующие множители для гош-изопропиламина, умноженные на 10⁴.

3.6. Обсуждение результатов и выводы.

3.1-3.8 показывает Анализ таблиц хорошее согласование между экспериментальными и рассчитанными частотами, из чего можно сделать вывод о достаточно высокой точности расчетов масштабирующих множителей для рассматриваемых выше молекул. Таким образом, можно сделать вывод о корректности масштабирования квантово-механических колебательных частот в декартовой системе координат; качество результатов масштабирования в декартовой системе координат очень близко к подобным расчётам в естественной системе координат [84, 86]. Также ожидаемым получился результат масштабирования для случая, когда в качестве начального приближения была взята квантово-механическая матрица, полученная методом функционала плотности (B3LYP). При этом матрица масштабирующих множителей оказалась близкой к единичной матрице.

Следует также отметить, что диагональные масштабирующие множители для молекул CCl₄, CHCl₃ and CH₃CH₂Cl; бензола и пиразина; транс- и гошконформеров изопропиламина имеют близкие значения для одного уровня квантово-механических расчетов. То же самое можно сказать о парах связанных атомов (C, H); это позволяет говорить о переносимости масштабирующих множителей в родственных соединениях молекул.

Заметим, что также возможно применять процедуру масштабирования для каждого блока симметрии молекулы отдельно, что позволяет лучше аппроксимировать частоты, аналогично тому, как это делается в стандартной процедуре масштабирования. Малые значения определенных масштабирующих множителей указывают на возможность зафиксировать их значения нулевыми в процедуре минимизации.

Масштабирование также использовалось нами при решении структурных задач газовой электронографии. [87]

Выводы

- Построена математическая модель для совместного анализа данных колебательной спектроскопии и получения параметров силового поля многоатомной молекулы в различных системах обобщенных координат с учетом дополнительной информации, получаемой другими физикохимическими методами и из квантовохимических расчетов.
- 2. В рамках теории некорректных нелинейных задач предложена постановка обратной спектральной задачи нахождения силового поля молекулы при его параметризации матрицей масштабирующих множителей и сформулирован регуляризирующий алгоритм поиска нормального (квази)псевдорешения данной задачи.
- 3. Эффективность разработанных алгоритмов продемонстрирована рядом модельных расчетов.

Заключение.

Эта работа была бы невозможной без постоянного внимания и интереса, непосредственного участия и поддержки целого ряда сотрудников физического, химического факультета МГУ и НИИВЦ МГУ. Автор выражает глубокую благодарность коллегам и соавторам профессору А. Г. Яголе, д.ф.-м.н. И. В. Кочикову и д.х.н. Г. М. Курамшиной.

Большое влияние на научные взгляды автора и выбор направления работы оказала совместная работа с сотрудниками лаборатории электронографии химического факультета, в первую очередь проф. В. П. Спиридоновым и д.ф.-м.н. Ю. И. Тарасовым. Автор с удовлетворением и благодарностью воспринимает интерес к работе, проявленный заведующим лаборатории электронографии д.х.н. И. Ф. Шишковым.

Список используемой литературы

- М. В. Королевич, М. Р. Жбанкова, В. Н. Пиоттух-Пелецкий, Р. Г. Жбанкова. Интерпретация ИК спектра метил-β-D глюкопиранозидана основе теоретического расчета частот и интенсивностей нормальных колебаний. // Журнал структурной химии. — 2007. — №5. — С. 880.
- Shen Z.-H., Wang Q., Sun Z.-H., Wu H.-K., Tan C.-X., Weng J.-Q., Liu X.-H. Crystal structure of 2-(pyridin-4-yl)-5-(undecylthio)-1,3,4-oxadiazole. //Журнал структурной химии. — 2018. — № 5. — С.1275.
- А.А.Тихонова, Н.А.Тихонов «Андрей Николаевич Тихонов» / Серия «Выдающиеся ученые физического факультета МГУ», выпуск VIII. — М.: Физический ф-т МГУ. — 2004.
- 4. М.М.Лаврентьев, А.М.Федотов «О постановке некоторых некорректных задач математической физики со случайными исходными данными». // Ж. вычислит. матем. и матем. физ. 1982. Т.22. № 1 С.133.
- А.С.Леонов «О выборе параметра регуляризации для нелинейных некорректных задач с приближенно заданным оператором». // Ж. вычислит. математики и матем. физ. – 1979. — Т. 19. — № 6. — С.1363.
- 6. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. Москва 1979.
- Л. А. Грибов. Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука. 1976.
- 8. J. B. Foresman, A. E. Frish. Exploring chemistry with electronic structure methods: a guide to using Gaussian. Gaussian Inc., Pittsburgh. 1993.
- A. D. Becke. Density-functional thermochemistry.// J. Chem. Phys. 1993 V. 98— P. 5648.
- R. G. Parr, W. Yang. Density-functional theory of atoms and molecules. Oxford University Press, Oxford. — 1992.

- I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, A. V. Stepanova. Numerical aspects of the calculation of molecular force fields from experimental data. // Computational Methods for Applied Inverse Problems. Ed. by Wang Yanfei, Yagola Anatoly G., Yang Changchun, серия Inverse and Ill-Posed Problems Series, издательство de Gruyter (Germany). 2012. Т. 56 С. 291.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. Gaussian 98, Revision A.9. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA — 1998.
- Pulay P., Fogarasi G., Pongor G., Boggs J. E., Vargha A. Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (QM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene.// J. Am. Chem. Soc. — 1983. — V. 105 — P. 7037.
- И. В. Кочиков, Г. М. Курамшина, Ю. А. Пентин, А. Г. Ягола. Обратные задачи колебательной спектроскопии. — Москва, КУРС. — 2017.
- Кочиков И. В., Курамшина Г. М., Ягола А. Г. Устойчивые численные методы решения некорректных обратных задач колебательной спектроскопии. // Журн. вычислит. математики и матем. физики. — 1987. — Т. 27 — № 11 — С. 1651.
- I.V. Kochikov, G.M. Kuramshina, A.V. Stepanova. New Approach for the Correction of ab initio Molecular Force Fields in Cartesian coordinates.// 13-th European Symposium on Gas Electron Diffraction, Blaubeuren, Germany — 2009 — P. 45
- 17. Yu.I. Tarasov, A.V. Stepanova, N. Vogt, A.A. Shlykov, D.M. Kovtun, A.A. Ivanov, A.N. Rykov, B.K. Novosadov, J. Vogt. Quantum Chemical and Electron Diffraction Study of the Structure and Internal rotation of Nitroethane.//Twentieth Austin Symposium on Molecular Structure, The University of Texas at Austin, Austin, Texas, USA. 2004 V. 7 P. 73.

- Yu.I. Tarasov, I.V. Kochikov, A.V. Stepanova, B.K. Novosadov, R.Z. Deyanov, A.V. Klochenok, N. Vogt, J. Vogt. Internal rotation of NO2 group in lower nitroalkanes. Nitroethane. // The Eighteenth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France. — 2003 — P. 23
- G.M. Kuramshina, A.V. Stepanova, A.G. Yagola, I.V. Kochikov. Application of regularization technique to the ab initio force constant scaling procedure. //17-th Austin symposium on molecular structure. — Austin, Texas. — 1998 — P.121.
- A.V. Stepanova, I.V. Kochikov, G.M. Kuramsina, A.G. Yagola. Regularizing scale factor method for molecular force field calculations. Computer Assistance to Chemical Research.// (International Symposium CARCASS-96), Москва, Институт Органической Химии, Россия. —1996. С. 52.
- I.V. Kochikov, A.V. Stepanova, G.M. Kuramshina. Scaling Procedure for Correction of ab initio Molecular Force Fields in Cartesian Coordinates.//23rd Austin Symposium on Molecular Structure and Dynamics. Austin State University Austin, Texas, USA. — 2010. — V. 7 — P. 14
- 22. Yu.I. Tarasov, I.V. Kochikov, A.V. Stepanova, N. Vogt, A.A. Shlykov, D.M. Kovtun, A.A. Ivanov, A.N. Rykov, B.K. Novosadov, J. Vogt. Quantum Chemical and Electron Diffraction Study of the Structure and Internal Rotation in 1 Nitropropane. // Twentieth Austin Symposium on Molecular Structure, The University of Texas at Austin. 2004 P.75.
- 23. Ю.И. Тарасов, И.В. Кочиков, А.В. Степанова, Д.М. Ковтун, Н. Фогт, А.В. Клоченок. Дифракция электронов на молекулах 1 нитропропана. Соотношение конформеров в зависимости от формы поверхности потенциальной энергии. // РСНЭ. 2003. Москва, ИК РАН. 2003. С.357.
- P. Pulay, W. Meyer. Comparison of the *ab initio* force constants of ethane, ethylene and acetylene.// Mol. Phys. 1974 V. 27 No. 2 P. 473.
- Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. — М. — 1960.

- Г. С. Коптев, Ю. А. Пентин. Расчет колебаний молекул. М.: Изд-во Моск. ун-та. — 1977.
- 27. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул.
 М.-Л. —1949.
- М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул. — М. — 1972.
- 29. Л. С. Маянц. Теория и расчет колебаний молекул. М. 1960.
- И. В. Кочиков, Г. М. Курамшина, Ю. А. Пентин, А. Г. Ягола. Расчет силовых полей многоатомных молекул методом регуляризации Тихонова. // Докл. АН СССР. — 1985. — Т. 285 — № 4 — С. 850.
- I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, Yu. A. Pentin, A. G. Yagola. Regularizing algorithms for molecular force field calculation. // J. Mol. Struct. 1992– V. 272 – P. 13.
- Г. М. Курамшина, А. Г. Ягола. Априорные ограничения при расчетах силовых полей многоатомных молекул. // Ж. структ. химии. — 1997 — т. 38
 — № 2 — С. 221.
- 33. И. В. Кочиков, Г. М. Курамшина, Ю. А. Пентин, А. Г. Ягола. Регуляризующий алгоритм решения обратной колебательной задачи.// Докл. АН СССР — 1981. — Т. 261 — № 5 — С. 1104.
- 34. И. В. Кочиков, Г. М. Курамшина, Ю. А. Пентин, А. Г. Ягола. Устойчивый метод расчета силовых полей многоатомных молекул в зависимых координатах. // Теор. и эксп. Химия. — 1984 — Т. 20 — № 1 — С. 69.
- M. Born, W. Heisenberg. Zur Quantentheorie der Molekeln.// Ann. D. Phys. 1924. — Bd. 74 — S. 1.
- M. Born, R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. // Ann. D. Phys. 1927. — Bd. 84. — S. 457.
- Б. В. Иоффе, Р. Р. Костиков, В. В. Разин. Физические методы определения строения органических соединений. — М.: Высшая школа. — 1984.

- Дж. Зерби. Ограничения при расчетах силовых постоянных больших молекул // Колебательная спектроскопия. Современные воззрения / Под ред. А. Барнса, У. Орвилл-Томаса. — 1981. — С. 292.
- 39. B. Gellai. Generalized inverse method for computation of molecular force field. //
 J. Molec. Struct. 1977. V. 42 P. 181.
- 40. A. J. P. Alix, H. H. Eysel, B, Jordanov, R. Kebabcioglu, N. Mohan, A. Muller. Approximation methods for the calculation of force constants of a general valence force fireld in polyatomic molecules – a review.// J. Molec. Struct. — 1975 — V. 27 — P.1.
- B. Gellai, G. Jancsó. Force constants calculation using generalized inverse matrix.// J. Molec. Struct. — 1972. — V. 12 — P.478.
- 42. G. M. Kuramshina, F. A. Weinhold, I. V. Kochikov, Yu. A. Pentin, A. G. Yagola. Joint treatment of ab initio and experimental data within Tikhonov regularization method.// J. Chem. Phys. — 1994. – V. 100 – P. 1414.
- 43. H. C. Urey, C. A. Bradley. The vibrations of pentatomic tetrahedral molecules.
 //Phys. Rev. 1931. V. 38 P. 1969.
- 44. T. Shimanouchi. Force constants of small molecules.// Pure Appl. Chem. —1963.
 V. 7 No. 1 P.131.
- 45. Yu. N. Panchenko, P. Pulay, F. Torok. Prediction of vibrational spectra by the CNDO/2 force method: II. The calculation of vibrational frequencies of cis and trans forms of glyoxal, acrolein and 1,3 butadiene. // J. Mol. Struct. 1976. V. 34 P. 283.
- 46. J. H. Schachtschneider and R.G. Snyder. Vibrational analysis of the n-paraffins—II: Normal co-ordinate calculations. // Spectrochim. Acta. 1963— V. 19 — P. 117.
- R. J. Meier. Force fields and vibrational spectroscopy: a discussion on status and future prospects. // Vibrational Spectroscopy. — 1996. — V. 10 – P. 319.
- 48. P. Pulay. *Ab initio* calculation of force constants and equilibrium geometries. III.
 Second row hydrides. //Mol. Phys. 1971. V. 21. P. 329.

- 49. H. B. Schlegel, S. Wolfe, F. Bernardi. *Ab initio* computation of force constants from Gaussian 70 wavefunctions. The second and third period hydrides. // J. Chem. Phys. —1975. V. 63 P. 3632.
- 50. J. E. Boggs. Accurate computational prediction of molecular structure and spectra. // Pure & Appl. Chem. 1988. V. 60 P.175.
- A. P. Scott, L. Radom. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. // J. Phys. Chem. — 1996 — V. 100 – P. 16502.
- 52. M. P. Andersson, P. Uvdal. New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the B3LYP density functional method with the triple-ξ basis set 6-311+G(d,p). // J. Phys. Chem. — 2005. — A109 — P. 2937.
- 53. Y. Tantirungrotechai, K. Phanasant, S. Roddecha, P. Suarawatanawong, V.Sutthikhum, J. Limtrakul. Scaling factors for vibrational frequencies and zeropoint vibrational energies of some recently developed exchange-correlation functionals.// J. Mol. Struct.: Theochem. — 2006. — V. 760 — P. 189.
- 54. C. E. Blom, C. Altona. Application of self-consistent-field ab initio calculations to organic molecules. II. Scale factor method for the calculation of vibrational frequencies from ab initio force constants: ethane, propane and cyclopropane. // Mol. Phys. 1976. V. 31 P. 1377.
- 55. P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J. E. Boggs, A. Vargha. Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled Quantum Mechanical (SQM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene. // J. Am. Chem. Soc. — 1983. — V. 105. — P. 7037.
- G. Rauhut, P. Pulay. Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 3093.

- 57. P. Pulay, G. Fogarasi and J. E. Boggs. The force field of benzene. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 3999.
- P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang and J. E. Boggs. Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants and dipole moment derivatives. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101(10). P. 2550.
- 59. G. Fogarasi, X. Zhou, P. W. Taylor, P. Pulay. The calculation of ab initio molecular geometries: efficient optimization by natural internal coordinates and empirical correction by offset forces.// J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114(21) P. 8191.
- 60. P. Groner, Hs. H. Gunthard. Indeterminacy of the potential matrix in redundant coordinates. // J. Mol. Str. 1976. V. 61 P. 151.
- А. Я. Цауне, В. П. Морозов. К вопросу о применении избыточных переменных в теории колебаний молекул. // Оптика и спектроскопия. III. Молекулярная спектроскопия. — Л. – 1967. — С. 90.
- J. Baker, A. A. Jarzecki, P. Pulay. Direct scaling of primitive valence force constants: An alternative approach to scaled quantum mechanical force fields.// J. Phys. Chem. — 1998. – V. 102 – P. 1412.
- И. В. Кочиков, Г. М. Курамшина, Ю. А. Пентин, А. Г. Ягола. Расчет силовых полей многоатомных молекул методом регуляризации Тихонова // Доклады АН СССР. 1985. Т. 283 № 4 С. 292.
- 64. И. В. Кочиков, Г. М. Курамшина, А. В. Степанова, А. Г. Ягола. Регуляризованный метод масштабирующих множителей для расчета силовых полей молекул. // Вестник Моск. ун-та, серия 3, Физика, Астрономия. – 1997. — № 5 — С. 21.
- 65. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, A. V. Stepanova, A. G. Yagola. Numerical aspects of the calculation of scaling factors from experimental data.// Вычислительные методы и программирование: Новые вычислительные технологии (Электронный журнал). 2004. Т. 5. С. 285.

- 66. И. Харгиттаи, М. Харгиттаи. Симметрия глазами химика. М. 1986.
- П. М. Зоркий. Симметрия молекул и кристаллических структур. М.: Издво Моск. ун-та. — 1986.
- Молекулярные постоянные неорганических соединений / Под ред. К. С. Краснова. Л.: Химия. 1979 С. 128.
- 69. C. Möller, M. S. Plesset. Note on an approximation on treatment for manyelectron system. // Phys. Rev. — 1934 — V. 46 — P. 618.
- J. A. Popple, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley. Electron correlation theories and their application to the study of simple reaction potential surfaces.// Int. J. Quant. Chem. Symp. — 1978. — V. 14 — P. 545.
- W. Kohn, L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. //Phys. Rev. – 1965 — V. 140 — P. A1133.
- 72. Леонов А.С. О применении обобщенного принципа невязки для решения некорректных экстремальных задач // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262 № 6 С. 1306.
- Ф. П. Васильев. Численные методы решения экстремальных задач. М. 1980.
- Б. Н. Пшеничный, Ю. М. Данилин. Численные методы в экстремальных задачах. — М. — 1975.
- 75. Н. Н. Калиткин. Численные методы. М. 1978.
- 76. I.V. Kochikov, G.M. Kuramshina, A.V. Stepanova. Scaled ab initio molecular force fields in Cartesian coordinates: application to benzene, pyrazine and isopropylamine molecules. // Asian Chemistry Letters. 2009. T. 13 № 3. P.143.
- L. Goodman, A. G. Ozkabak, S. N. Thakur. A benchmark vibrational potential surface: Ground-state benzene.// J. Phys. Chem. — 1991. — V. 95 – P. 9044.

- 78. S. Breda, I. D. Reva, L. Lapinsky, M. J. Nowak, R. Fausto. Infrared spectra of pyrazine, pyrimidine and pyridazine in solid argon. // J. Mol. Struct. — 2006. — V. 786 — P. 193.
- 79. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, A. V. Stepanova. Scaled ab initio molecular force fields in Cartesian coordinates: application to indole and pyrrole molecules.
 // 17-th European Symposium on Gas-phase Electron Diffraction, Hirschegg, Kleinwalsertal, Austria. 2017. P. 50.
- 80. W. B. Collier. Vibrational frequencies for polyatomic molecules. I. Indole and 2,3-benzofuran spectra and analysis. // The Journal of Chemical Physics. 1988. V. 88. P. 7295.
- 81. E. Geidel, F. Billes. Vibrational spectroscopic study of pyrrole and its deuterated derivatives: Comparison of the quality of the of the applicability of the DFT/Becke3P86 and the DFT/Becke3Lyp functionals. // Journal of Molecular Structure (Theohem) – 2000. — V. 507. — P. 75.
- T. Iijima, T. Kondou, T. Takenaka. Molecular structure of isopropylamine and cyclopropylamine as investigated by gas-phase electron diffraction. // J Mol Struct. — 1998. — V. 445 — P.23.
- 83. J. R. Durig, G. A. Guirgis, D. A. Compton. Analysis of torsional spectra of molecules with two internal C3V rotors. 13. Vibrational assignments, torsional potential functions, and gas phase thermodynamic functions of isopropylamined0 and -d2. //J Phys Chem A. — 1979. — V. 83. — P.1313.
- B4. D. Zeroka, J. O. Jensen, A. C. Samuels. Infrared spectra of some isotopomers of isopropylamine: A theoretical study.// Int. J. Quant Chem. 1999. V. 72 P. 109.
- 85. I.V. Kochikov, G.M. Kuramshina, A.V. Stepanova. New approach for the correction of Ab initio molecular force fields in Cartesian coordinates.
 //International Journal of Quantum Chemistry. John Willey & Sons Inc. (United States). 2009. V. 9 № 1 P.28.

- 86. J. Baker, A. A. Jarzecki, P. Pulay. Direct scaling of primitive valence force constants: An alternative approach to scaled quantum mechanical force fields.// J. Phys. Chem. A. — 1998. — V. 102. — P.1412.
- Yu. I. Tarasov, I. V. Kochikov, N. Vogt, A. V. Stepanova, D. M. Kovtun, A. A. Ivanov, A. N. Rykov, D. Z. Deyanov, B. K. Novosadov, J. Vogt. Electron diffraction and quantum chemical study of the structure and internal rotation in nitroethane. // Journal of Molecular Structure. 2008. V. 872 No. 2-3 P.150.