

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. Ломоносова

На правах рукописи

СТЕПАНОВА АННА ВАЛЕРЬЕВНА

Регуляризирующие алгоритмы расчета силовых полей многоатомных
молекул методом масштабирующих множителей

Специальность

01.01.03 – математическая физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2018

Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: **Кочиков Игорь Викторович**, доктор физико-математических наук,

Научно-исследовательский вычислительный центр ФГБОУ ВО «МГУ имени М. В. Ломоносова» программист, Лаборатория вычислительного эксперимента и моделирования.

Научный руководитель: **Курамшина Гульнара Маратовна**, доктор химических наук, ФГБОУ ВО «МГУ имени М. В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник кафедры физической химии химического факультета.

Официальные оппоненты: **Леонов Александр Сергеевич**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Высшая математика» Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»

Лукьяненко Дмитрий Витальевич, кандидат физико-математических наук, доцент, ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В.Ломоносова», кафедра математики физического факультета физического факультета

Столяров Андрей Владиславович, доктор физико-математических наук, ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В. Ломоносова, заведующий кафедрой лазерной химии химического факультета.

Защита состоится 27 декабря 2018г. в 14.00 на заседании диссертационного совета МГУ.01.06 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г.Москва, Ленинские горы, МГУ, дом 1, стр.2, физический факультет, СФА.

e-mail: ff.dissovet@gmail.com.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на сайте ИАС «Истина»: <https://istina.msu.ru/dissertations/157395297/>.

Автореферат разослан _____ ноября 2018 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.01.06,

доктор физико-математических наук,

профессор

П.А.Поляков

Общая характеристика работы.

Многие задачи, возникающие при обработке данных физического эксперимента, относятся к классу обратных задач, в которых свойства изучаемого объекта определяются на основе некоторой математической модели, связывающей эти свойства с измеренными величинами. Классическими примерами таких задач являются определение силового поля молекулы из анализа колебательных спектров (ИК-поглощения и комбинационного рассеяния) или определение геометрической структуры молекул в газовой фазе из анализа данных газовой электронографии. Дополнительную информацию о структуре и свойствах молекул предоставляют вращательные спектры и другие виды экспериментальной информации. В этих задачах параметры молекулы связываются с экспериментально наблюдаемыми величинами посредством моделей, получаемых на основе квантовой механики.

Задача определения параметров силового поля многоатомной молекулы по экспериментальным данным относится к классу некорректно поставленных задач и не удовлетворяет всем трем условиям корректности математической задачи по Адамару¹ – существования решения, его единственности и устойчивости по отношению к возмущениям входных данных. Для решения подобных задач нельзя применять классические методы, так как даже небольшие погрешности в экспериментальных данных могут приводить к большим вариациям решения. Общие подходы к решению такого рода задач с приближенными данными предложены в теории решения некорректно поставленных задач, созданной в работах А. Н. Тихонова, впоследствии развитой в работах М. М. Лаврентьева, В. К. Иванова и их школ.

В данной диссертации в рамках теории регуляризации нелинейных некорректно поставленных задач на основе работ А. В. Гончарского, А. Г. Яголы,

¹ Hadamard, Jacques. // Sur les problèmes aux dérivées partielles et leur signification physique. — 1902. — P. 49–52.

А. С. Леонова, А. Б. Бакушинского, И. В. Кочикова и др., разработаны новые математические методы для получения устойчивых приближенных решений обратной задачи колебательной спектроскопии - расчета параметров молекулярного силового поля - при совместном использовании различных физико-химических экспериментальных данных и результатов квантовомеханических расчетов в рамках специальных моделей параметризации матрицы силовых постоянных в естественных и декартовых координатах.

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 (фрагментов ДНК, производных фуллеренов, полимеров, различных наноструктур и т.п.). Необходимость создания надежных баз данных по силовым постоянным для оценок колебательных спектров соединений, 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. В качестве дополнительной информации при решении этих задач было предложено использовать результаты квантовомеханических расчетов, массовое распространение которых началось с 1990-х годов. 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 поля².

Цель работы.

Основная цель работы состоит в развитии существующих и разработке новых математических методов в рамках теории регуляризации нелинейных некорректно поставленных задач для получения устойчивых приближенных решений обратной задачи колебательной спектроскопии, расчета параметров молекулярного силового поля молекул большой размерности, при совместном использовании различных физико-химических экспериментальных данных и результатов квантовомеханических расчетов.

В соответствии с этими целями были сформулированы 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 мат-

² И. В. Кочиков, Г. М. Курамшина, Ю. А. Пентин, А. Г. Ягола. Обратные задачи колебательной спектроскопии. Москва, КУРС, 2017.

рицей 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.

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

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.

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 конфе-

ренции «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 семинарах по проблемам решения обратных задач на физическом факультете и НИВЦ МГУ.

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи из перечня рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и 11 публикаций в сборниках материалов и тезисах докладов на конференциях. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Полный объем диссертации 100 страниц, список используемой литературы содержит 87 наименований, диссертация содержит 24 таблицы и 8 иллюстраций..

Основное содержание работы.

Во введении описан круг вопросов, затрагиваемых диссертацией, охарактеризованы актуальность, практическая значимость и новизна работы, а также изложено ее краткое содержание.

В первой главе диссертации дается краткое описание физических основ задачи о колебаниях молекулы и математическая постановка обратной колебательной задачи. Рассматриваются вопросы задания априорных ограничений на

матрицу силовых постоянных молекулы и выбора системы обобщенных координат.

В квантовой химии молекула рассматривается как система, состоящая из заряженных частиц (ядер и электронов). В рамках теории возмущений движение ядер и электронов молекулы может быть разделено, в результате чего выводится уравнение движения ядер в эффективном силовом поле $V(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$:

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

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 $\{q, \dots, q_n\}$, характеризующие отклонения положений ядер атомов от равновесных, где n – число степеней свободы относительного движения ядер. Для малых колебаний системы в окрестности равновесной конфигурации

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^n G_{kl} \hat{p}_k \hat{p}_l + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^n F_{kl} q_k q_l + O(q^3),$$

где $F_{kl} = \left[\partial^2 V / \partial q_i \partial q_j \right]_{eq}$ – матрица силовых постоянных. Эта матрица служит объектом уточнения при решении обратных задач.

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

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

где квадраты частот ω являются собственными значениями матрицы GF .

Частоты колебаний ω являются основной экспериментальной информацией, используемой в настоящей работе. Используются частоты изотопных разновидностей молекул, поскольку они имеют ту же самую матрицу силовых постоянных, а также кориолисовы постоянные и постоянные центробежного искажения, зависящие от этой матрицы. Равновесная конфигурация молекулы (получа-

емая, например, методами газовой электронографии) в рамках данной работы считается известной с некоторой погрешностью.

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

$$A(F) = \Lambda, \quad (1.1)$$

где $F \in R^{n(n+1)/2}$ – симметричная неотрицательно определенная матрица силовых постоянных (n – число обобщенных координат), Λ – набор 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.) и данные микроволновой спектроскопии.

Непрерывный конечномерный оператор A сопоставляет матрице F рассчитанный набор аналогов экспериментально измеряемых величин. В качестве параметров в оператор A входят массы ядер и координаты их центров в равновесной конфигурации.

Зависимости частот колебаний, а также молекулярных постоянных (кориолисовы постоянные, постоянные центробежного искажения и т.п.), составляющих правую часть уравнения (1.1), от элементов матрицы F , разнородны, нелинейны, не независимы, а при использовании данных с погрешностью могут быть несовместны. Несовместность может присутствовать и как следствие приближенного характера физической модели (например, пренебрежение ангармоничностью колебаний). Недостаточность экспериментальной информации часто приводит к невозможности выделения единственного решения данного уравнения. Полученное решение может быть также неустойчивым относительно малых изменений входных данных. Таким образом, рассматриваемая задача отно-

сится 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).

Предположим, что известна некоторая симметричная матрица F^0 , представленная вектором пространства Z размерности $n(n+1)/2$. Сформулируем задачу поиска нормального псевдо(квази)решения задачи (1.1) на множестве ограничений D : требуется найти

$$F_n = \operatorname{argmin} \|F - F^0\|, F \in \{F: \in D, \|AF - \Lambda\| = \mu\},$$

$$\text{где } \mu = \inf \|AF - \Lambda\|, F \in D \quad (1.2)$$

Элемент $F^0 \in Z$ можно определить 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 . Поэтому требуется решить задачу (1.2), когда известны лишь приближения A_h и Λ_δ и оценка ошибок $\eta = (h, \delta)$. Таким образом, требуется найти по приближенным данным $\{A_h, \Lambda_\delta, h, \delta\}$ приближение $F_\eta \in D$ к решению F_n , такое, что $F_\eta \rightarrow F_n$ при $\eta \rightarrow 0$, т.е. алгоритм поиска нормального псевдо(квази)решения задачи (1.1) должен быть регуляризирующим по Тихонову.

В такой постановке особую роль приобретает выбор матрицы F^0 стабилизатора, так как именно она в существенной мере определяет получаемое решение. В работе рассматривается специальное представление молекулярного си-

лового поля с помощью масштабирующих множителей Пулай³ – параметризация матрицы силовых постоянных масштабирующими множителями в виде $F(B) = BF^0B$, где B – матрица масштабирующих множителей, а F^0 – матрица силовых постоянных, полученная из некоторого квантовомеханического расчета. Вид матрицы B зависит от выбора системы координат.

Матрица силовых постоянных F , как и масштабирующая матрица B , зависят от выбора системы обобщенных координат, описывающих движение ядер молекулы. В предыдущих работах решение задачи (1.1) рассматривалось для системы независимых естественных координат и диагональной матрицы B . В первой главе показано, что решение задачи (1.1) даже в этой постановке оказывается неединственным, что требует построения принципа отбора из множества возможных решений, то есть построения регуляризирующих алгоритмов.

Во **второй главе** диссертации 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.

Задачу (1.1) можно переформулировать в виде операторного уравнения

$$Q(B) = \Lambda, \quad (2.1)$$

³ 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 - **101**(10) – p. 2550-2560.

где $Q(B) = A(BF^0B)$. В этом случае вместо экстремальной задачи (1.2) следует решать задачу поиска нормального квазирешения

$$B = \operatorname{argmin} \|B - E\|, B \in \{B: \|Q(B) - \Lambda\| = \mu\}, \mu = \inf \|Q(B) - \Lambda\| \quad (2.2)$$

на множестве диагональных матриц B . Нормальное квазирешение также может быть неединственным; множество таких квазирешений обозначим через \bar{B} .

В задаче (2.2) оператор Q и вектор Λ определены приближенно: вместо их точных значений известны Q_h и Λ_δ такие, что $\|\Lambda - \Lambda_\delta\| \leq \delta$ ($\delta > 0$ – погрешность эксперимента) и для любого B $\|Q_h(B) - Q(B)\| \leq \varphi(h, B)$, где $h \geq 0$ – параметр, характеризующий близость оператора Q_h к оператору Q , $\varphi(h, B)$ – некоторая функция такая, что $\lim_{h \rightarrow 0+0} \varphi(h, B) = 0$ 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 \bar{B}_n при $\eta = (h, \delta) \rightarrow 0$, т.е. алгоритм поиска решения \bar{B}_n должен быть регуляризирующим.

Регуляризирующий алгоритм построим на основе обобщенного принципа невязки, который формулируется следующим образом.

Введем функционал Тихонова:

$$M^\alpha(B) = \|Q_h(B) - \Lambda_\delta\|^2 + \alpha \|B - E\|^2 \quad (2.3)$$

Экстремаль этого функционала B_η^α существует для любого $\alpha > 0$. Пусть оценка погрешности оператора Q имеет вид

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

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

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

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 $B_\eta = E$):

$$\|Q_h(E) - \Lambda_\delta\| > \tilde{\mu}_\eta + \delta + \psi(h, 0)$$

Параметр регуляризации $\alpha(\eta)$ выбирается как обобщенное решение уравнения $\rho_\eta(\alpha_\eta) = 0$, то есть

$$\lim_{\alpha \rightarrow \alpha(\eta) - 0} \rho_\eta(\alpha) \leq 0 \leq \lim_{\alpha \rightarrow \alpha(\eta) + 0} \rho_\eta(\alpha). \quad (2.4)$$

В качестве приближенного решения выберем экстремаль функционала Тихонова $B_\eta = B_\eta^{\alpha_\eta}$.

Теорема 1: Регуляризирующий алгоритм, основанный на минимизации функционала (2.3) с выбором параметра регуляризации (2.4) является регуляризирующим, то есть приближенные решения $B_\eta = B_\eta^{\alpha_\eta}$ сходятся ко множеству нормальных квазирешений \bar{B}_n при $\eta = (h, \delta) \rightarrow 0$.

Предыдущая теорема относится к процедуре масштабирования силовых матриц в естественной системе координат. В настоящее время в квантовой химии активно используются комплексы программ, выполняющих квантовомеханические расчеты силовых матриц в декартовой системе координат. Для больших молекул и кластеров, состоящих из сотен и тысяч атомов, часто бывает затруднительным перевести эти матрицы в естественную систему координат, и этот процесс практически невозможно автоматизировать. Таким образом, возникает проблема разработки метода масштабирования и исследование его применимости для декартовой системы координат.

В естественной системе координат использование любой масштабирующей диагональной матрицы с положительными коэффициентами приводит к физически непротиворечивому потенциалу, т.к. для полученной матрицы сило-

вых 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.

В качестве обобщенных координат N -атомной молекулы рассмотрим декартовы компоненты векторов смещений ядер, т. е. введем $3N$ координат вида $\{\Delta R_{1x}, \Delta R_{1y}, \Delta R_{1z}, \dots, \Delta R_{Nx}, \Delta R_{Ny}, \Delta R_{Nz}\}$. Пусть M_1, \dots, M_N – массы атомов молекулы.

Пусть равновесная конфигурация молекулы $\{\mathbf{R}_1^0, \dots, \mathbf{R}_N^0\}$ 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 $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$. Поскольку в дальнейшем мы будем рассматривать малые колебания ядер вблизи положения равновесия, удобно ввести смещения ядер $\Delta \mathbf{R}_i$ так, что $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i^0 + \Delta \mathbf{R}_i$ ($i = 1, \dots, N$). Потребуем, чтобы смещения $\Delta \mathbf{R}_i$ не изменялись при параллельном переносе молекулы и ее вращения как целого. Эти требования приводят к условиям Экарта:

$$\sum_{i=1}^N M_i \Delta R_{i\alpha} = 0, \quad \sum_{i=1}^N M_i (R_{i\alpha}^0 \Delta R_{i\beta} - R_{i\beta}^0 \Delta R_{i\alpha}) = 0, \quad \alpha, \beta = x, y, z, \quad \alpha \neq \beta. \quad (2.5)$$

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 пред-

ставления кинетической энергии $\hat{T} = \sum_{i\alpha} \frac{1}{2M_i} \hat{p}_{i\alpha}^2$ и имеет вид:

$$G = \begin{pmatrix} \frac{1}{M_1} E & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \frac{1}{M_2} E & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \frac{1}{M_N} E \end{pmatrix},$$

т. е G – блочно-диагональная матрица, состоящая из блоков вида $\frac{1}{M_i} E$, где E – единичная матрица размера 3×3 .

Условия (2.5) могут быть представлены в виде $Wq = 0$, если ввести матрицы

$$W = \begin{pmatrix} M_1 E & M_2 E & \dots & M_N E \\ M_1 V_1 & M_2 V_2 & \dots & M_N V_N \end{pmatrix}, \quad V_i = \begin{pmatrix} 0 & -R_{iz}^0 & R_{iy}^0 \\ R_{iz}^0 & 0 & -R_{ix}^0 \\ -R_{iy}^0 & R_{ix}^0 & 0 \end{pmatrix}.$$

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

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

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 $(GF)l_k = \omega_k^2 l_k$, $k = 1, \dots, n$. Подставляя полученные выше представления для W , G и F в данное условие, получим ограничения на субматрицы $f_{(ij)}$:

$$\sum_{i=1}^N f_{(ij)} = 0, \sum_{i=1}^N V_i f_{(ij)} = 0, j = 1, 2, \dots, N \quad (2.6)$$

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

Пусть F^0 – матрица силовых постоянных, полученная из квантово-механического 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 (2.6).

Теорема 2: Пусть F^0 – матрица силовых постоянных, полученная из квантово-механического расчета и удовлетворяющая условиям (2.6), B – матрица масштабирующих множителей следующего вида:

$$B = \begin{pmatrix} \beta_{11}E & \beta_{12}E & \dots & \beta_{1N}E \\ \beta_{21}E & \beta_{22}E & \dots & \beta_{2N}E \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{N1}E & \beta_{N2}E & \dots & \beta_{NN}E \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

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:

$$\sum_{i=1}^N \beta_{1i} = \sum_{i=1}^N \beta_{2i} = \dots = \sum_{i=1}^N \beta_{Ni} = S = const \quad (2.8)$$

Тогда для матрицы $F = B^* F^0 B$ выполнены условия (2.6).

Таким образом, в случае декартовых координат можно ставить задачу (2.1) на множестве ограничений $F = B F^0 B$, где матрица B представлена в виде (2.7) с условиями (2.8). Пусть D – множество таких матриц B , тогда требуется найти нормальное квазирешение

$$B = \operatorname{argmin} \|B - E\|, B \in \{B : B \in D, \|Q(B) - \Lambda\| = \mu\}, \mu = \inf_{B \in D} \|Q(B) - \Lambda\| \quad (2.9)$$

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

Построим регуляризирующий алгоритм решения задачи масштабирования на основе обобщенного принципа невязки. Как и ранее, будем рассматривать функционал Тихонова (2.3). 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 $\hat{\mu}_\eta = \inf_{B \in D} (\|Q_h(B) - \Lambda_\delta\| + \delta + \psi(h, \|B - E\|))$ сформируем следующий алгоритм.

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

$$\|Q_h(E) - \Lambda_\delta\| > \tilde{\mu}_\eta + \delta + \psi(h, 0)$$

Параметр регуляризации $\alpha(\eta)$ выбирается как обобщенное решение уравнения (2.4). В качестве приближенного решения выберем экстремаль функционала Тихонова $B_\eta = B_\eta^{\alpha_\eta}$.

Теорема 3: Регуляризирующий алгоритм решения задачи (2.9) на множестве ограничений D , определяемом условиями (2.7, 2.8), основанный на минимизации функционала Тихонова (2.3) с выбором параметра регуляризации α по принципу обобщенной невязки (2.4), является регуляризирующим, то есть приближенные решения $B_\eta = B_\eta^{\alpha_\eta}$ сходятся ко множеству нормальных квазирешений \bar{B}_n при $\eta = (h, \delta) \rightarrow 0$.

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

1) возможность применения различных систем координат при решении обратной задачи колебательной спектроскопии с представлением матрицы силовых постоянных с помощью масштабирующей матрицы Пулаи (в том числе декартовых, естественных, зависимых и независимых);

2) широкое применение данных квантовомеханических расчетов.

Выводы.

1. 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 физико-химическими 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 НИВЦ 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.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:**Список публикаций в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI**

1. 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 — No 1 — P.28.
2. 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.
3. 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.
4. 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.

Статья в журнале без импакт фактора

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. — V. 13 — №3 — P.143.

Статья в сборнике

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. — V. 56 — P.291.

Список публикаций в сборниках материалов и тезисов конференций

1. *A.V. Stepanova*, I.V. Kochikov, G.M. Kuramshina. Scaled ab initio molecular force fields in Cartesian coordinates: application to indole and pyrrole molecules.// 17th European Symposium on Gas-phase Electron Diffraction, Hirschegg, Kleinwalsertal, Austria. — 2017. — P.50.
2. 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.
3. 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 Ni-

- troethane.//Twentieth Austin Symposium on Molecular Structure, The University of Texas at Austin, Austin, Texas, USA. — 2004. — V. 7 — P. 73.
4. 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
 5. 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.
 6. *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.
 7. 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
 8. 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.
 9. Ю.И. Тарасов, И.В. Кочиков, *А.В. Степанова*, Д.М. Ковтун, Н. Фогт, А.В. Клоченко. Дифракция электронов на молекулах 1 – нитропропана. Соотношение конформеров в зависимости от формы поверхности потенциальной энергии. // РСНЭ – 2003, Москва, ИК РАН. — 2003. — С.357.