

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ  
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 544.163

**RQN-Code – ПРОГРАММА НА ОСНОВЕ ПОЛИНОМОВ КВАНТОВЫХ  
ЧИСЕЛ ДЛЯ РАСЧЕТА ЦЕНТРОВ ЛИНИЙ ИНФРАКРАСНОГО СПЕКТРА  
МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ И МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА<sup>1</sup>**

© 2024 г. М. Ю. Юрьев<sup>a</sup>, В. М. Вахромов<sup>a</sup>, А. О. Волощенко<sup>a</sup>, Л. Б. Клинок<sup>a</sup>

*Институт квантовой физики, Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
664074, Иркутск, Россия*

*e-mail: mixailyu2012@yandex.ru*

Поступила в редакцию 01.11.2023 г.

После доработки 01.11.2023 г.

Принята к публикации 20.11.2023 г.

Представлена компьютерная программа, основанная на формализме полиномов квантовых чисел [Konstantin V. Kazakov. Quantum theory of anharmonic effects in molecules. Elsevier, Amsterdam, 2012]. В статье представлено подробное описание алгоритма работы программы. В качестве примеров приведены результаты расчетов основных и резонансных уровней энергии и матричных элементов функции дипольного момента для изотопологов озона 16O<sub>3</sub>, 18O<sub>3</sub>, а также для соединений серы SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S.

*Ключевые слова.* Теория возмущений, дипольный момент, многоатомные молекулы, ангармонические колебания

DOI: 10.31857/S0044453724050147, EDN: PIXAWF

## ВВЕДЕНИЕ

Современные исследования, посвященные изучению скоплений межзвездного газа и атмосфер экзопланет, в значительной мере опираются на применение инфракрасной спектроскопии. После получения инфракрасного спектра исследуемого объекта возникает необходимость его интерпретации с целью определения химического состава газа. В случае, если исследователь обладает базой данных, включающей спектры различных многоатомных систем (молекул и связанных комплексов молекул), процесс интерпретации не представляет особых трудностей. Однако, с учетом постоянного совершенствования инфракрасных спектрометров и увеличения их разрешающей способности, возникают сложности при интерпретации спектров для ранее не исследованных многоатомных систем. Экспериментальные спектры приобретают более сложный характер, и правильная идентификация спектральных полос становится чрезвычайно трудоемкой задачей.

Для решения этой проблемы, как правило, используют теорию возмущений Рэлея–Шрёдингера и метод контактных преобразований. Теория

возмущений Рэлея–Шрёдингера основывается на представлении гамильтониана системы как суммы гамильтониана невозмущенной системы и оператора возмущения. Путем решения уравнения для возмущенного гамильтониана можно получить энергии возбужденных состояний системы.

Метод контактных преобразований (contact transformation method), основанный на канонической теории возмущений Ван Флека [1], является одним из подходов, применяемых для решения указанной проблемы. Он основан на использовании унитарных операторов  $T$ , выбранных таким образом, чтобы преобразованный гамильтониан  $THT^{-1}$  коммутировал с гармоническим гамильтонианом  $H^0$ . В свою очередь, собственные значения преобразованного оператора энергии остаются без изменений, при этом волновые функции испытывают изменения.

Для чисто колебательной задачи удалось развить альтернативный подход в теории возмущений [2, 3] – формализм полиномов квантовых чисел. Новый формализм опирается на дифференциальную по константе связи формулировку квантовой теории [4] и приводит к удивительно простым и наглядным уравнениям на искомые матричные элементы [2, 3, 5]. По существу, это рекуррентная схема, представленная в форме решения

<sup>1</sup> Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

задачи для нахождения полиномов квантовых чисел. В новом формализме сформулированы единые правила расчета наблюдаемых матричных элементов, определяющих частоты и интенсивности колебательных переходов. Иными словами, физические величины выражаются на языке полиномов, полиномы в свою очередь, могут быть вычислены с любой степенью точности и занесены в таблицу до востребования. С таблицей полиномов квантовых чисел для двухатомных молекул можно ознакомиться в монографии [6]. В работах [3, 5] с помощью формализма полиномов квантовых чисел были рассмотрены собственные колебания и электрооптика двухатомных молекул. Приведенные автором результаты вычислений для молекулы HI хорошо согласуются с экспериментальными данными.

На основе рекуррентных уравнений формализма полиномов квантовых чисел, мы разработали компьютерную программу PQN-Code, позволяющую производить расчет наблюдаемых матричных элементов, определяющих частоты и интенсивности колебательных переходов, для нелинейных многоатомных молекул с произвольной степенью точности.

Эта статья организована следующим образом. В разделе два мы приводим основные положения формализма полиномов квантовых чисел. В разделе три мы приводим алгоритм работы программы. В четвертом разделе демонстрируются примеры численных расчетов для изотопов озона ( $^{16}\text{O}_3$ ,  $^{18}\text{O}_3$ ), диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ) и сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ )

### ТЕОРИЯ

С подробным выводом уравнений формализма полиномов квантовых чисел вы можете ознакомиться в работах [2, 6, 9].

В формализме полиномов квантовых чисел, гамильтониан системы так же, как и в классической теории возмущений, выражается как сумма невозмущенного гамильтониана и возмущения, разложенного в ряд по малому параметру  $\lambda$ :

$$H = H_0 + \sum_{p>0} G_p \lambda^p, \quad (1)$$

где  $H_0$  – гармонический гамильтониан, которому соответствует энергия  $E_n^0 = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$  и вектор состояния  $|n\rangle$ , где  $n$  – колебательное квантовое число  $\omega$  – гармоническая частота. Отметим, что в дальнейшем энергии и частоты будут измеряться в обратных сантиметрах.

Для краткости записи мы будем использовать следующее обозначение  $|n\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_r\rangle =$

$= |n_1\rangle * |n_2\rangle * \dots * |n_r\rangle$ , каждый из векторов  $|n_i\rangle$  описывает колебание системы с гармонической частотой  $\omega_i$ ,  $r$  – число колебательных степеней свободы.

Возмущение  $G_p$  в новом формализме представляется в виде ряда:

$$G_p = \sum_{(j_1, j_2, \dots, j_r)_{p+2}} a_{j_1, j_2, \dots, j_r} \xi_1^{j_1} \xi_2^{j_2} \dots \xi_r^{j_r},$$

где  $a_{j_1, j_2, \dots, j_r}$  – ангармонические силовые постоянные выраженные в нормальных координатах. Они

включают в себя множитель  $\frac{2^{-\frac{p+2}{2}}}{j_1! j_2! \dots j_r!}$  и производные потенциальной энергии по нормальным координатам  $q$ ,  $\frac{\partial^{p+2} U}{\partial q_1^{j_1} \partial q_2^{j_2} \dots \partial q_r^{j_r}}$ .

Выражение  $(j_1, j_2, \dots, j_r)p + 2$  под знаком суммы означает, что суммирование идет по индексам  $(j_1, j_2, \dots, j_r)$  при условии, что  $(j_1 + j_2 + \dots + j_r) = p + 2$ ,  $\xi_s$  более удобная переменная, равная

$$\xi_s = \eta_s + \eta_s^+ = q_s \sqrt{2},$$

где  $\eta_s$  и  $\eta_s^+$  – операторы рождения и уничтожения для  $s$ -й компоненты соответственно,  $q_s$  – нормальные координаты,  $s = 1, 2, 3, \dots, r$ . Искомая энергия  $E_n(\lambda)$  и точное состояние  $|n, \lambda\rangle$  представляются, так же, как и в классической теории возмущений, в виде разложения по малому параметру  $\lambda$ :

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \sum_{\alpha>0} \lambda^\alpha E_n^\alpha, \quad (3)$$

$$|n, \lambda\rangle = |n^0\rangle + \sum_{\alpha>0} \lambda^\alpha |n, \alpha\rangle, \quad (4)$$

где  $E_n^\alpha$  – поправка к энергии гармонического осциллятора порядка  $\alpha$ ;  $|n, \alpha\rangle$  – поправка к волновой функции описывающей состояние  $n$  порядка  $\alpha$ . Обозначая вектор  $|n, \lambda\rangle$  круглой скобкой, мы подчеркиваем, что он характеризует точное значение.

С учетом разложений (3, 4) искомые приближения теории возмущений  $E_n^\alpha$  и  $|n, \alpha\rangle$  в рамках формализма полиномов квантовых чисел примут вид:

$$E_n^\alpha = \frac{1}{\alpha} \sum_{(p\beta\gamma)\alpha} p \langle n, \beta | G_p | n, \gamma \rangle, \quad (5)$$

$$|n, \alpha\rangle = \frac{1}{\alpha} \sum_{(pq\beta\gamma)\alpha} \sum_{m \neq n} p \Delta_q(n, m) \langle m, \beta | G_p | n, \gamma \rangle |m, \nu\rangle, \quad (6)$$

где

$$\Delta_q(n, m) = \frac{1}{q} \frac{\partial^q}{\partial \lambda^q} \left[ \frac{1}{E_n - E_m} \right]_{\lambda=0},$$

$$\Delta_0(n, m) = \frac{1}{E_n^0 - E_m^0},$$

$$E_n^0 = \hbar \sum_i \omega_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right).$$

Отметим, что запись  $m \neq n$  под знаком суммирования в уравнении (6) говорит о том, что суммирование идет по всем возможным значениям, удовлетворяющим этому неравенству. Запись  $(pq\beta\gamma)\alpha$  как и прежде подразумевает суммирование по индексам  $p, q, \beta, \gamma, \nu$  при выполнении условия  $p + q + \beta + \gamma + \nu = \alpha$ . Аналогично для  $(p\beta\gamma)\alpha$ .

Формализм полиномов квантовых чисел заменяет классическую расчетную схему на новую. Согласно классической схеме, для вычисления матричных элементов требуется многократно обращаться к уравнению Шрёдингера с целью улучшения точности собственных значений путем увеличения порядка рассматриваемого Гамильтониана. Только после всех этих операций производится расчет матричных элементов. В новой схеме промежуточные вычисления осуществляются в один этап. Например, процедуры расчета собственных значений и произвольных матричных элементов выполняются одновременно. Это позволяет улучшить эффективность расчетов и сократить время выполнения алгоритма.

Согласно формализму полиномов квантовых чисел [3, 2], поправки  $E_n^\alpha$  (5) и  $|n, \alpha\rangle$  (6) могут быть выражены следующим образом

$$E_n^\alpha = \frac{1}{\alpha} \sum_{(p\beta\gamma)\alpha} p \sum_{(j)p+2} \alpha_j \Pi_{\beta\gamma}^j(n, n), \quad (7)$$

$$|n, \alpha\rangle = \sum_{k=0}^{3\alpha} \sqrt{g_{n-k, n}} \Pi_{0\alpha}(n-k, n) |n-k\rangle + \sum_{k=1}^{3\alpha} \sqrt{g_{n, n+k}} \Pi_{\alpha 0}(n, n+k) |n+k\rangle, \quad (8)$$

где полиномы  $\Pi_{\beta\gamma}^j(n, n)$  имеют вид

$$\sqrt{g_{n, n+k}} \Pi_{\beta\gamma}^j(n, n+k) = \langle n, \beta | \xi^{j_1} \xi^{j_2} \dots \xi^{j_r} | n+k, \gamma \rangle \quad (9)$$

при этом  $g_{n, n+k} = (n+1)(n+2)\dots(n+k)$ ;  $g_{n, n} = 1$ .

Формализм позволяет определять ненулевые вклады возмущения (см. правило отбора ниже) и учитывает все промежуточные вычисления. Это преимущество достигается посредством разложения производных от энергии и волновых функций, в отличие от разложения собственных значений

и собственных функций, как это делается традиционно.

Как отмечалось выше, формализм позволяет определять, какие матричные элементы равны нулю, посредством правила отбора [2, 5, 10]. Согласно ему, полином  $\Pi_{(\beta, \gamma)}^j(n, n+k)$  отличен от нуля только в том случае, когда  $\sum_i k_i$  имеет ту же четность, что и  $\gamma + \beta + \sum_i j_i$ . Например, первая поправка к энергии  $E_n^1$  ( $\alpha = 1, p = 1, \beta = 0, \gamma = 0$ ) может быть записана с помощью (7) как

$$E_n^1 = \sum_{(j)3} a_j \Pi_{0,0}^j(n, n).$$

Можно заключить, что это выражение равно нулю без выполнения вычислений, поскольку  $\beta = 0, \gamma = 0$ , и  $\sum_i j_i = 3$ , и как следствие  $\gamma + \beta + \sum_i j_i$  имеют четность отличную от  $\sum_i k_i = 0$ .

$$E_n^1 = \sum_{(j)3} a_j \Pi_{0,0}^j(n, n) = \langle n | G_1 | n \rangle$$

Аналогичным образом получим полиномы для второй поправки ( $\alpha = 2$ ). Индексы  $p, \beta, \gamma$  имеют следующие значения для соответствующих им матричных элементов в полиномиальном виде

$$p = 2, \beta = 0, \gamma = 0: a_j \Pi_{0,0}^{(j)4}(n, n) = \langle n | G_2 | n \rangle,$$

$$p = 1, \beta = 1, \gamma = 0: a_j \Pi_{10}^{(j)3}(n, n) = \langle n, 1 | G_1 | n \rangle,$$

$$p = 1, \beta = 0, \gamma = 1: a_j \Pi_{01}^{(j)3}(n, n) \langle n | G_1 | n, 1 \rangle.$$

Полиномы вида  $a_j \Pi_{10}^{(j)3}$  и  $a_j \Pi_{01}^{(j)3}$  могут быть объединены в свертки  $a_j \Pi_{(\beta\gamma)1}^j(n, n)$ . Таким образом, конечная запись второй поправки к энергии  $E_n^2$  через полиномы может быть выражена как

$$E_n^2 = \frac{1}{2} \sum_{(p\beta\gamma)2} p \sum_{(j)p+2} a_j \Pi_{(\beta\gamma)}^j(n, n) = \frac{1}{2} \left( 2 \sum_{(j)4} a_j + \Pi_{0,0}^j(n, n) \sum_{(1\beta\gamma)2} \sum_{(j)3} a_j \Pi_{(\beta\gamma)1}^j(n, n) \right).$$

Согласно правилу отбора, ненулевыми будут полиномы  $\Pi_{0,0}^4(n, n)$ ,  $\Pi_{0,0}^{2,2}(n, n)$ ,  $\Pi_{(\beta\gamma)1}^3(n, n)$ ,  $\Pi_{(\beta\gamma)1}^{2,1}(n, n)$ , и  $\Pi_{(\beta\gamma)1}^{1,1,1}(n, n)$ . Они ранее были вычислены и представлены в работе [11].

Стоит отметить, что аналогичный результат можно получить и в рамках канонической теории возмущений Ван Флека. Однако в отличие от полиномиального формализма, каноническая теория для каждой новой задачи требует поиска соответствующих генераторов [1], тем самым, повторяя

всю расчетную схему с самого начала. Основные решения для трехатомных молекул уже табулированы, однако, если возникнет необходимость произвести расчет более сложной молекулы или увеличить точность решения, все вычисления придется производить заново. Эта особенность канонической теории не позволяет масштабировать расчеты. При этом в рамках формализма, табулируются не отдельные частные решения, а элементы общего решения, из которых можно сконструировать решение для молекулы произвольного размера и произвольной точности.

### Электрооптика молекул

Рассмотрим проблему электрооптического ангармонизма в контексте полиномиального формализма. В соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера, интенсивность электромагнитного излучения до прохождения через вещество ( $I_0$ ) и после ( $I$ ) связаны следующим образом:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\omega)bc}, \quad (11)$$

где  $b$  – толщина слоя вещества,  $C$  – концентрация молекул,  $\alpha(\omega)$  – коэффициент, характеризующий способность вещества поглощать излучение с частотой  $\omega$ . Эту величину можно представить в виде

$$\alpha(\omega) = S_{nm} f(\omega - \omega_0), \quad (12)$$

где  $S_{nm}$  – сила линии,  $f(\omega - \omega_0)$  – функция, определяющая форму контура спектральной линии с центром  $\omega_0$ . Сила линии  $S_{nm}$  пропорциональна энергии перехода между уровнями  $n$  и  $m$  ( $\hbar\omega_{nm}$ ), определяется вероятностями Эйнштейна, то есть квадратами матричных элементов электрооптического и магнитного дипольного момента  $d$  и  $\mu$  [6]. Наибольший интерес представляют электрические дипольные переходы. Запишем уравнение силы линии для свободных молекул:

$$S_{nm} = \hbar\omega_{nm} \frac{4\pi}{3\hbar c} |n|d|m|^2 (1 - e^{-\hbar\omega_{nm}/k_B T}) (Ng_m / Q) e^{-E_m/k_B T}. \quad (13)$$

Энергия перехода  $\hbar\omega_{nm} = E_n - E_m$ , где  $E_m$  и  $E_n$  есть энергия молекулы в состоянии  $|m\rangle$  и  $|n\rangle$  соответственно. Множитель  $\frac{4\pi}{3\hbar c} |n|d|m|^2$  получен из выражения для вероятности перехода молекулы из состояния  $m$  в состояние  $n$  в единицу времени. Величина  $(Ng_m/Q) e^{-E_m/k_B T}$  определяет число молекул в начальном состоянии с энергией  $E_m$  при температуре  $T$ , согласно закону Больцмана, где  $N$  – число молекул в единице объема,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $g_m$  – степень вырождения  $E_m$ ,  $Q$  – статистическая сумма

$$Q = \sum_s g_s e^{-E_s/k_B T}. \quad (14)$$

Фактор

$$(1 - e^{-\hbar\omega_{nm}/k_B T}) = (1 - N_n g_m / N_m g_n), \quad (15)$$

где  $N_m$  и  $N_n$  число молекул в начальном и конечном состоянии с кратностью вырождения  $g_m$  и  $g_n$  соответственно, учитывает эффекты вынужденного излучения. Этот множитель часто опускают, т. к. его значение близко к единице.

Как видно из уравнения (13), большая часть задачи расчета интенсивности сводится к определению матричного элемента функции дипольного момента, находящейся в обкладках точных значений собственных функций гамильтониана молекулы ( $n|q_i|m$ ). В общем случае это весьма трудоемкая процедура. С учетом нелинейности функции дипольного момента  $d$ , ангармонический эффект приобретает важное значение и требует более сложных расчетов для адекватного объяснения экспериментальных спектров. В случае многоатомных молекул с  $r$  колебательными степенями свободы, функцию дипольного момента можно представить как

$$d = \sum_l \sum_{(j)l} \frac{1}{j_1!^* j_2!^* \dots j_r!} d_{j_1, j_2, \dots, j_r}^{(l)} q_1^{j_1} q_2^{j_2} \dots q_r^{j_r}, \quad (16)$$

где  $d_{j_1, j_2, \dots, j_r}^{(l)}$  – есть производные функции дипольного момента по нормальным координатам ( $q_1^{j_1}, q_2^{j_2} \dots q_r^{j_r}$ ). Как видно из (16), чем выше обертоны, тем большее влияние будет оказывать нелинейная по нормальным координатам составляющая функции  $d$ . Разложим в ряд матричный элемент ( $n|q_i|m$ )

$$\begin{aligned} (n|d|m) &= d_0 \delta_{nm} + \sum_i^r d_i' (n|q_i|m) + \\ &+ \sum_{i,j}^r \frac{d_{ij}''}{2} (n|q_i q_j|m) + \dots \end{aligned} \quad (17)$$

Традиционный формализм, как правило, исходит из волновых функций определенного порядка, что может приводить к потере некоторых значительных вкладов. В полиномиальном же формализме каждый член разложения в функции дипольного момента рассматривается отдельно. Такой подход позволяет рассчитать весь матричный элемент в одном порядке по малому параметру [2, 3, 5, 6, 9].

Перепишем функцию (16) с помощью вибрационной переменной  $\xi$ , в результате

$$d = \sum_l \sum_{(j)l} D_{j_1, j_2, \dots, j_r}^l \xi^{j_1} \xi^{j_2} \dots \xi^{j_r}; \quad (18)$$

здесь мы переобозначили производные дипольного момента, внося в них фактор  $2^{-l/2}$  и произведение факториалов

$$D_{j_1, j_2, \dots, j_r}^l = \frac{2^{-l/2}}{j_1! * j_2! * \dots * j_r!} d_{j_1, j_2, \dots, j_r}^{(l)} \quad (19)$$

Теперь выражение (17) для расчета матричного элемента функции дипольного момента для многоатомной молекулы можно выразить в полиномиальном виде

$$(n|d|n+k) = \sqrt{g_{n,n+k}} \sum_{s\alpha} D_j \Pi_{(\beta\gamma)\alpha}^j(k), \quad (20)$$

где индексы  $j$  и  $\alpha$  ( $\alpha = \beta + \gamma$ ) определяют степени электрооптического и механического приближений соответственно.

В работе [12] мы успешно продемонстрировали возможность использования полиномиального формализма квантовых чисел для получения уравнения, позволяющего рассчитывать матричные элементы функции дипольного момента  $\langle n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_r | d | n_1, n_2, \dots, n_i + 1, \dots, n_r \rangle$  при переходе из одного произвольного состояния в другое, в котором отличается только одно колебательное квантовое число на единицу. Наша программа позволяет выполнять расчеты более сложных переходов, однако записать аналитические уравнения не представляется возможным в силу их громоздкости.

### ПРОГРАММА PQN-CODE

Название программы PQN-Code – это аббревиатура от английского Polynomial of quantum numbers. Программа была разработана на языке программирования Python с использованием различных библиотек, таких как collections, itertools, numpy и sympy. Цель программы состояла в расчете уравнений, энергии перехода  $n \rightarrow m$  и матричных элементов функции дипольного момента  $(n|d|m)$ , в аналитическом виде, а затем подстановке числовых значений гармонических частот, ангармонических постоянных и производных функции дипольного момента с помощью инструментов библиотеки sympy.

Уравнения (5) и (6) являются рекуррентными это означает, что для определения поправки порядка  $\alpha$  необходимо знать поправки более низких порядков. Для уменьшения глубины рекурсии и времени расчетов было решено создать базу данных, в которую записываются результаты расчета поправок в аналитическом виде.

Общий алгоритм расчета поправок к энергии и поправок к вектору состояния можно описать следующим образом.

1. Задание начальных условий и параметров для расчета. Количество колебательных степеней свободы и порядок поправки.

2. Инициализация переменных базы данных, которая используется для хранения аналитических решений поправок к энергии и векторам состояний.

3. Инициализация переменных: ангармонических постоянных, гармонических частот и производных функции дипольного момента.

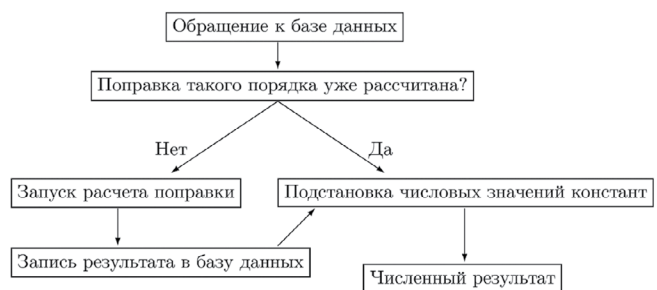
4. Запуск цикла для расчета поправок порядка  $a$  исходя из известных поправок меньших порядков. Для каждого состояния разыгрываются все возможные процессы и для каждого процесса вычисляется поправка к энергии и поправка к вектору состояния.

5. Запись аналитического решения в базу данных для использования в более высоких порядках поправок.

6. Повторение шагов 4–5 до достижения требуемой точности или уровня порядка поправок.

7. Окончательный расчет энергии и вектора состояния путем подстановки численных значений в аналитические решения из базы данных.

Схема алгоритма расчета поправок к энергии и поправок к вектору состояния имеет следующий вид:



Такой подход позволяет существенно ускорить процесс расчета поправок к энергии и вектору состояния. Важно отметить, что программа может быть доработана и расширена для учета более сложных моделей и методов, а также для улучшения точности расчетов.

### ПРИМЕРЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

Для апробации программы необходимы значения гармонических частот и ангармонических колебательных постоянных, а также производных функции дипольного момента. Если отсутствуют значения производных функции дипольного момента, программа будет присваивать матричному элементу функции дипольного момента значение, равное единице. Значения гармонических частот и ангармонических колебательных постоянных для изотопов озона  $^{16}\text{O}_3$  и  $^{18}\text{O}_3$  были взяты из статьи [13], для сероводорода – из статьи [14], а для

оксида серы – из статьи [15]. Значения колебательных постоянных приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что гармонические частоты  $\omega_1$  и  $\omega_3$  для всех соединений имеют близкие значения. Из этого следует, что между определенными парами колебательных квантовых чисел  $(n_1 + 2, n_2, n_3)$  и  $(n_1, n_2, n_3 + 2)$  может возникать резонанс, известный как резонанс Дарлинг–Деннисона [16].

Согласно резонансу Дарлинг–Деннисона, происходит переход между двумя уровнями энергии, при котором одно из колебательных квантовых чисел увеличивается на два, а второе уменьшается на два  $(n_1 + 2, n_2, n_3)$  и  $(n_1, n_2, n_3 + 2)$ . Некоторые примеры таких пар колебательных квантовых чисел включают (102), (300); (112), (311); (301), (103) и так далее. Эти пары включают уровни, которые могут взаимодействовать резонансным образом.

Решая секулярное уравнение, можно получить значения энергии для двух резонансных уровней  $(n_1 + 2, n_2, n_3)$  и  $(n_1, n_2, n_3 + 2)$ . Диагональные элементы секулярного уравнения могут быть определены как сумма гармонической энергии  $E_n^0$  и второй поправки к энергии  $E_n^2$ , рассчитанных с использованием уравнения (5).

Значения производных функции дипольного момента для молекул озона были получены из статьи [17], для сероводорода – из статьи [18], а для оксида серы – из статьи [19]. Значения производных функции дипольного момента приведены в табл. 2.

Так как дипольный момент является векторной величиной, мы имеем дело с проекциями производных функции дипольного момента на оси декартовой системы координат. В табл. 2 второй столбец обозначает одну из трех осей XYZ. В свою очередь, расчет матричного элемента функции дипольного момента осуществляется для каждой оси отдельно, согласно уравнению (20). Конечный результат рассчитывается по формуле:

$$(n|d|m) = \sqrt{(n|d^x|m)^2 + (n|d^y|m)^2 + (n|d^z|m)^2}. \quad (21)$$

Для расчета значений энергетических уровней и матричных элементов функции дипольного момента была использована разработанная программная платформа. В табл. 3 приведены результаты расчета энергий, представлены в обратных сантиметрах, а также матричных элементов функции дипольного момента для молекул  $^{16}\text{O}_3$ ,  $^{18}\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . В табл. 4 приведены результаты расчета основных состояний для изотопов озона  $^{16}\text{O}_3$  и  $^{18}\text{O}_3$  в сравнении с экспериментальными данными, полученными из статей Барба [20], Хеннига [21] и Ротмана [22] (база данных HITRAN), а также результаты расчета основных состояний для соединений  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в сравнении с экспериментальными данными из статей [23, 24, 25]. Переходы,

**Таблица 1.** Колебательные постоянные в нормальных координатах для молекул озона  $^{16}\text{O}_3$ ,  $^{18}\text{O}_3$  соединений серы  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ : гармонические частоты –  $\omega$ , кубические –  $k_{ijk}$  и квадратичные –  $k_{ijkl}$  ангармонические постоянные,  $\text{см}^{-1}$ .

| Кон-станта | $^{16}\text{O}_3$ [13] | $^{18}\text{O}_3$ [13] | $\text{H}_2\text{S}$ [14] | $\text{SO}_2$ [15] |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------|
| $\omega_1$ | 1134.9                 | 1069.85                | 2721.9                    | 1171               |
| $\omega_2$ | 716                    | 674.96                 | 1214.5                    | 525                |
| $\omega_3$ | 1089.2                 | 1026.77                | 2733.4                    | 1378               |
| $k_{111}$  | –49.5                  | –45.31                 | –200                      | 44                 |
| $k_{122}$  | –29.64                 | –27.13                 | 85.5                      | –12                |
| $k_{133}$  | –223.74                | –204.78                | –589.5                    | 159                |
| $k_{112}$  | –27.72                 | –25.37                 | –26                       | –19                |
| $k_{222}$  | –19.06                 | –17.44                 | –1.67                     | –7                 |
| $k_{233}$  | –53.59                 | –49.04                 | 9                         | 4.7                |
| $k_{1111}$ | 2.47                   | 2.19                   | 20.67                     | 1.8                |
| $k_{1122}$ | –0.98                  | –0.87                  | –50.75                    | –3.1               |
| $k_{2222}$ | 0.64                   | 0.57                   | –0.71                     | –1.4               |
| $k_{1133}$ | 27.81                  | 24.71                  | 120.75                    | 15                 |
| $k_{2233}$ | –5.56                  | –5.29                  | –53                       | –6.5               |
| $k_{3333}$ | 6.16                   | 5.47                   | 19.67                     | 3                  |
| $k_{1112}$ | –1.36                  | –1.2                   |                           |                    |
| $k_{1222}$ | 3.27                   | 2.9                    |                           |                    |
| $k_{1233}$ | 5.42                   | 4.81                   |                           |                    |

рассчитанные с учетом резонансного взаимодействия, отмечены символом «\*».

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты вычислений энергии для молекул озона  $^{16}\text{O}_3$  и  $^{18}\text{O}_3$ , представленные в табл. 4, демонстрируют почти идеальное соответствие экспериментальным данным. В то же время для соединений серы наблюдается ограниченная сходимость с экспериментально измеренными значениями. Мы полагаем, что теоретические результаты прямо зависят от выбранных значений ангармонических постоянных.

Основная причина этой разницы заключается в том, что в литературе встречается большее количество исследований посвященных молекулам озона. Молекулы  $^{16}\text{O}_3$  и  $^{18}\text{O}_3$  были подвергнуты более детальному исследованию, что привело к более полным теоретическим и экспериментальным данным. В отличие от этого, для соединений серы  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  имеется меньшее количество доступных экспериментальных и теоретических данных.

В литературных данных для соединений серы отсутствует информация о состояниях (2,0,1),

**Таблица 2.** Производные функции дипольного момента в нормальных координатах для молекул озона  $^{16}\text{O}_3$ ,  $^{18}\text{O}_3$  и соединений серы  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ , Д

| Производная | ось | $^{16}\text{O}_3$ [17] | $^{18}\text{O}_3$ [17] | $\text{H}_2\text{S}$ [18] | $\text{SO}_2$ [19] |
|-------------|-----|------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------|
| $d_0$       | $x$ | 0.5337                 | 0.5337                 | 0.92                      | 1.62673            |
| $d_1$       | $x$ | -0.021305              | -0.02087               | 0.0016                    | 0.13               |
| $d_2$       | $x$ | -0.06529               | -0.06796               | -0.0211                   | -0.194             |
| $d_{11}$    | $x$ | -0.00366               | -0.00336               | 0.0032                    | -0.0060334         |
| $d_{12}$    | $x$ | 0.00894                | 0.00907                | 0.0139                    | -0.0017            |
| $d_{22}$    | $x$ | -0.00122               | -0.0013                | -0.0048                   | 0.001441           |
| $d_{33}$    | $x$ | 0.00769                | 0.00601                | 0.0014                    | 0.000634           |
| $d_{111}$   | $x$ | -0.001049              |                        | 0.0001                    |                    |
| $d_{112}$   | $x$ | 0.000177               | 0.000262               | 0.0024                    |                    |
| $d_{122}$   | $x$ | -0.000537              | -0.000368              | 0.0016                    |                    |
| $d_{133}$   | $x$ | -0.000299              | -0.00162               | 0.0011                    |                    |
| $d_{222}$   | $x$ |                        |                        | 0.0024                    |                    |
| $d_{233}$   | $x$ | -4.94e-05              | -8.43e-05              | 0.0008                    |                    |
| $d_3$       | $z$ | -0.2616                | -0.2585                | 0.003                     | 0.3304             |
| $d_{13}$    | $z$ | 0.0481                 | 0.0389                 | -0.0058                   |                    |
| $d_{23}$    | $z$ | 0.00154                | 0.00199                | 0.0157                    |                    |
| $d_{113}$   | $z$ | 0.00898                | 0.00496                | -0.0003                   |                    |
| $d_{123}$   | $z$ | -0.00721               | -0.00566               | 0.0073                    |                    |
| $d_{223}$   | $z$ | 0.000248               | 0.000376               | 0.001                     |                    |
| $d_{333}$   | $z$ | -0.00758               | -0.00682               | -0.0006                   |                    |

**Таблица 3.** Результаты расчетов уровней энергии ( $\text{ст}^{-1}$ ) и матричных элементов функции дипольного момента для молекул озона  $^{16}\text{O}_3$  и  $^{18}\text{O}_3$  и соединений серы  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ 

| Переход<br>$n \rightarrow m$ | $^{16}\text{O}_3$ |                       | $^{18}\text{O}_3$ |                       | $\text{SO}_2$ |                       | $\text{H}_2\text{S}$ |                       |
|------------------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
|                              | $E_{nm}$          | $(n d m) \times 10^3$ | $E_{nm}$          | $(n d m) \times 10^3$ | $E_{nm}$      | $(n d m) \times 10^3$ | $E_{nm}$             | $(n d m) \times 10^3$ |
| 0,0,0 $\rightarrow$ 1,0,0    | 1103.0190         | 14.5819               | 1041.4895         | 14.5253               | 1155.3046     | 92.5538               | 2616.2083            | 1.9031                |
| 0,0,0 $\rightarrow$ 0,0,1    | 1041.8963         | 174.2961              | 984.5415          | 174.7313              | 1358.4289     | 234.0                 | 2621.7282            | 0.5804                |
| 0,0,0 $\rightarrow$ 0,1,0    | 700.8647          | 45.0075               | 661.3366          | 46.7862               | 516.2643      | 136.7943              | 1175.6617            | 13.2537               |
| 0,0,0 $\rightarrow$ 1,1,0    | 1794.7863         | 4.7860                | 1694.7440         | 5.7832                | 1669.4620     | 2.4540                | 3771.4971            | 6.8305                |
| 0,0,0 $\rightarrow$ 0,1,1    | 1725.5999         | 8.3690                | 1630.2788         | 8.0759                | 1870.0024     | 1.2445                | 3762.9289            | 8.0086                |
| 0,0,0 $\rightarrow$ 1,1,1    | 2784.4379         | 1.5574                | 2632.5073         | 1.2176                | 3009.2536     | 0.1315                | 6265.2420            | 0.7098                |
| 0,0,0 $\rightarrow$ 2,0,1    | 3185.5091         | 4.1619                | 3011.3779         | 3.2                   | 3632.9129     | 1.3794                | 7576.2815            | 0.6452                |
| 0,0,0 $\rightarrow$ 0,0,3    | 3044.6126         | 3.0687                | 2882.1606         | 2.3619                | 4045.0929     | 0.5593                | 7764.2191            | 0.3763                |
| 0,0,0 $\rightarrow$ 3,0,0    | 3290.7604         | 0.1215                | 3107.8475         | 0.1107                | 3442.3159     | 0.1919                | 7751.0554            | 0.2681                |
| 0,0,0 $\rightarrow$ 1,0,2    | 3084.3885         | 0.4078                | 2919.8057         | 0.2789                | 3834.6090     | 0.0901                | 7576.2773            | 0.2847                |
| 0,0,0 $\rightarrow$ 2,1,0    | 2883.5859         | 0.1696                | 2723.4019         | 0.2212                | 2814.7972     | 0.0541                | 6264.6143            | 0.4944                |
| 0,0,0 $\rightarrow$ 0,1,2    | 2724.4853         | 0.5100                | 2576.4012         | 0.5118                | 3213.6821     | 0.0296                | 6356.4900            | 0.4434                |
| 0,0,0 $\rightarrow$ 0,2,0    | 1399.7233         | 1.1791                | 1320.8905         | 1.1756                | 1027.1918     | 7.3448                | 2339.9019            | 1.5479                |
| 0,0,0 $\rightarrow$ 2,0,0    | 2201.4407         | 0.5632                | 2078.6812         | 0.5795                | 2302.7492     | 1.5978                | 5144.0918            | 1.3576                |
| 0,0,0 $\rightarrow$ 0,0,2    | 2057.4182         | 4.3471                | 1945.8111         | 3.6133                | 2706.7968     | 2.7058                | 5235.3570            | 0.6299                |
| 0,0,0 $\rightarrow$ 1,0,1    | 2109.8318         | 40.9558               | 1994.8519         | 35.2847               | 2499.7870     | 15.7674               | 5144.4143            | 3.2045                |
| 1,0,0 $\rightarrow$ 1,0,1    | 61.1227           | 29.8379               | 56.9480           | 32.7068               | 203.1243      | 39.0653               | 5.5199               | 2.39                  |
| 1,1,0 $\rightarrow$ 0,1,1    | 69.1865           | 29.8379               | 64.4652           | 32.7068               | 200.5404      | 39.0653               | 8.5682               | 2.39                  |

**Таблица 4.** Сравнение наблюдаемых и рассчитанных центров полос ( $\text{см}^{-1}$ ) молекул  $^{16}\text{O}_3$ ,  $^{18}\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  наблюдаемых значений перехода.  $\Delta$  представляет разницу между наблюдаемыми и расчетными данными

| Состояние | $^{16}\text{O}_3$ |          | $^{18}\text{O}_3$ |          | $\text{SO}_2$ |          | $\text{H}_2\text{S}$ |          |
|-----------|-------------------|----------|-------------------|----------|---------------|----------|----------------------|----------|
|           | $E_{nm}$          | $\Delta$ | $E_{nm}$          | $\Delta$ | $E_{nm}$      | $\Delta$ | $E_{nm}$             | $\Delta$ |
| 1,0,0*    | 1103.0190         | 0.1183   | 1041.4895         | 0.0665   | 1155.3046     | -3.9246  | 2616.2083            | -1.8003  |
| 0,0,1*    | 1041.8963         | 0.1877   | 984.5415          | 0.2775   | 1358.4289     | 3.3311   | 2621.7282            | 6.7269   |
| 0,1,0     | 700.8647          | 0.0663   | 661.3366          | 0.1554   | 516.2643      | 1.4257   | 1175.6617            | 6.9125   |
| 1,1,0*    | 1794.7863         | 1.4756   | 1694.7440         | 1.426    | 1669.4620     | -4.392   | 3771.4971            | 7.6694   |
| 0,1,1*    | 1725.5999         | 0.9226   | 1630.2788         | -0.3606  | 1870.0024     | 5.5476   | 3762.9289            | 26.3399  |
| 1,1,1     | 2784.4379         | 0.8011   | 2632.5073         | 1.7287   | 3009.2536     | 1.9964   | 6265.2420            | 23.9315  |
| 2,0,1*    | 3185.5091         | 0.9019   | 3011.3779         | 1.1641   | 3632.9129     |          | 7576.2815            |          |
| 0,0,3*    | 3044.6126         | 1.4754   | 2882.1606         | 2.3619   | 4045.0929     | 9.1671   | 7764.2191            | 15.1004  |
| 3,0,0*    | 3290.7604         | -0.8304  | 3107.8475         | -0.7695  | 3442.3159     | -11.1295 | 7751.0554            | 1.2090   |
| 1,0,2*    | 3084.3885         | -0.6865  | 2919.8057         | 0.1573   | 3834.6090     |          | 7576.2773            |          |
| 2,1,0*    | 2883.5859         | 2.5921   | 2723.4019         | 2.4741   | 2814.7972     | -6.4772  | 6264.6143            | 23.5319  |
| 0,1,2*    | 2724.4853         | 1.6217   | 2576.4012         | 2.5878   | 3213.6821     |          | 6356.4900            |          |
| 0,2,0     | 1399.7233         | -0.4503  | 1320.8905         | -0.1955  | 1027.1918     | -0.1918  | 2339.9019            | 14.0625  |
| 2,0,0*    | 2201.4407         | -0.2855  | 2078.6812         | -0.3072  | 2302.7492     | 2.2508   | 5144.0918            | 0.9844   |
| 0,0,2*    | 2057.4182         | 0.4726   | 1945.8111         | 0.6439   | 2706.7968     | 4.2032   | 5235.3570            | 7.7444   |
| 1,0,1     | 2109.8318         | 0.9525   | 1994.8519         | -0.7509  | 2499.7870     | -0.237   | 5144.4143            | 2.8062   |

(0,1,2) и (1,0,2). Мы рассчитали данные состояния с учетом резонанса Дарлинг–Деннисона. В расчете брались следующие резонансные пары (2,0,1), (0,0,3); (3,0,0), (1,0,2) и (2,1,0), (0,1,2). Мы предполагаем, что для диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ) должны наблюдаться пики в окрестностях значений  $3213 \text{ см}^{-1}$ ,  $3632 \text{ см}^{-1}$  и  $3834 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие состояниям (0,1,2), (2,0,1) и (1,0,2) соответственно. Особенно хорошо различим должен быть пик (2,0,1), т. к. значение матричного элемента функции дипольного момента при переходе из основного состояния (0,0,0) в возбужденное (2,0,1) имеет величину 1.3794, превышающую значение 1,2445 рассчитанное для перехода из основного состояния (0,0,0) в возбужденное (0,1,1), см. табл. 3.

Нам удалось разработать программу Qde, в которой реализованы все основные преимущества формализма полиномов квантовых чисел применительно к общей проблеме ангармоничности. Мы можем правильно отслеживать конкуренцию различных порядков и учесть вклад каждого возмущения  $G_p$  в искомым результат. Например, первый порядок определяется величиной  $G_1$ , тогда как второй порядок уже состоит из  $G_1^2$  и  $G_2$ . Используя рекуррентный характер теории возмущений и низшие приближения, мы получаем аналитические выражения для поправок высокого порядка. Это позволяет избавиться от повторений в вычислениях, т. к. информация о возмущении уже содержится

в предшествующих приближениях и нет необходимости возвращаться к ней. Нам не требуется перенормировка волновой функции при переходе от текущего порядка теории возмущений к следующему.

Несмотря на это, текущая версия программы уже может быть использована в качестве экспресс-метода для моделирования спектров многоатомных молекул. Она также может использоваться для определения достоверности рассчитанных значений ангармонических постоянных и производных функции дипольного момента.

В будущем разработанную программу можно использовать вместе с искусственной нейронной сетью, чтобы проводить расчет ангармонических постоянных и производных функции дипольного момента. Такое сочетание позволит полностью решить прямую задачу спектроскопии.

Также важно отметить, что разрабатываемая программа имеет потенциал для дальнейшего развития. Планируется улучшение эффективности работы программы с помощью оптимизации алгоритмов и использования параллельных вычислений, чтобы сократить время расчетов и ускорить процесс моделирования спектров.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что разработанная программа является полезным и перспективным инструментом для моделирования спектров молекул.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Vleck J.H.* // *Physical Review*. 1929. V. 33(4). P. 467.
2. *Kazakov K.V.* *Quantum theory of anharmonic effects in molecules*. Elsevier, Amsterdam, 2012.
3. *Kazakov K.V.* // *Optics and Spectroscopy* (English translation of *Optika i Spektroskopiya*). 2004. V. 97(5). P. 725–734.
4. *Киржниц Д.А.* В кн.: *Проблемы теоретической физики*. Памяти И.Е. Тамма. 1972.
5. *Kazakov K.V.* // *Optics and Spectroscopy* (English translation of *Optika i Spektroskopiya*). 2008. V. 104(4). P. 477–490.
6. *Казakov К.В.* *Фрагменты квантовой физики*. 2010.
7. *Kazakov K.V.* // *Optics and Spectroscopy*. 2004. V. 97(5). P. 725–734.
8. *Kazakov K.V.* // *Ibid.* 2008. V. 104(4). P. 477–490.
9. *Kazakov K.V.* *Uncommon Paths in Quantum Physics*. Elsevier, Amsterdam, 2014.
10. *Kazakov K.V.* // *Russian Physics Journal*, 2005. V. 48(9). P. 954–965.
11. *Yur'ev M.Yu., Vakhromov V.M., Voloshchenko A.O., Klink L.B.* // *Optics and Spectroscopy*. 2021. V. 129(9). P. 1045–1054.
12. *Юрьев М.Ю., Вахромов В.М., Волощенко А.О., Клинк Л.Б.* // *Оптика и спектроскопия*. 2021. V. 129(7). P. 832–840.
13. *Иванов, Панченко.* // *Успехи физических наук*. 1994. V. 164(7). P. 725–742.
14. *Halonen L., Carrington T. Jr.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88(7). P. 4171–4185.
15. *Isaacson A.D., Truhlar D.G., Scanlon K., Overend J.* // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 75(6). P. 3017–3024.
16. *Darling B.T., Dennison D.M.* // *Phys. Rev.* 1940. V. 57(2). P. 128.
17. *Сулакшина О.Н., Борков Ю.Г.* // *Оптика атмосферы и океана*. 1998. Т. 11. № 01. С. 22–26.
18. *Сулакшина О.Н., Тютерева Вл.Г., Борков Ю.Г.* // *Оптика атмосферы и океана*. 2001. Т. 14. № 9. С. 824–832.
19. *Patel D., Margolese D., Dyke T.R.* // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70(6). P. 2740–2747.
20. *Barbe A., Chichery A., Cours T., Tyuterev V.I., Plateaux J.J.* // *J. Mol. Struct.* 2002. V. 616(1–3). P. 55–65.
21. *Hennig P., Strey G.* // *Zeitschrift fur Naturforschung A*. 1976. V. 31(3–4). P. 244–250.
22. *Rothman L.S., Gamache R.R., Goldman A.* *The hitran database: 1986 edition.* // *App. Opt.* 1987. V. 26(19). P. 4058–4097.
23. *Yamanouchi K., Takeuchi S., Tsuchiya S.* // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92(7). P. 4044–4054.
24. *Carney G.D., Kern C.W.* // *Int. J. Quant. Chem.* 1975. V. 9(S9). P. 317–323.
25. *Bykov A.D., Naumenko O.V., Smirnov M.A. et al.* // *Can. J. Phys.* 1994. V. 72(11–12). P. 989–1000.