

И.В. Кочиков
Г.М. Курамшина
Ю.А. Пентин
А.Г. Ягола

ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ



МОНОГРАФИЯ

**И.В. КОЧИКОВ
Г.М. КУРАМШИНА
Ю.А. ПЕНТИН
А.Г. ЯГОЛА**

ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

МОНОГРАФИЯ

Второе издание, переработанное и дополненное

Москва
КУРС
2017

УДК 519.6:539.194:535.338(075.4)
ББК 26.2я431
К75

ФЗ № 436-ФЗ	Издание не подлежит маркировке в соответствии с п. 1 ч. 4 ст. 11
----------------	---

Кочиков И.В.,
К75 Обратные задачи колебательной спектроскопии : монография. 2-е изд., перераб. и доп. / И.В. Кочиков, Г.М. Курамшина, Ю.А. Пентин, А.Г. Ягола. — М.: КУРС, 2017. — 336 с.

ISBN 978-5-906923-38-7 (КУРС)

В книге рассмотрены постановки различных обратных задач восстановления молекулярных характеристик по экспериментальным данным, полученным методами колебательной спектроскопии. Предложены устойчивые алгоритмы решения задач восстановления силовых полей многоатомных молекул, предусматривающие возможность использования дополнительной экспериментальной информации, получаемой другими физическими методами (средние амплитуды колебаний, кориолисовы постоянные колебательно-вращательного взаимодействия, постоянные центробежного искажения и др.). Описаны современные численные методы минимизации функционалов. Даны основы теории решения некорректных задач. Описан комплекс программ, реализующих соответствующие регуляризирующие алгоритмы. Эффективность алгоритмов и возможности разработанного комплекса программ иллюстрируются примерами расчета силовых полей большого круга соединений.

Книга предназначена для студентов и аспирантов физико-математических и химических специальностей, научных работников и инженеров, интересующихся численными методами решения некорректно поставленных задач и их применением для обработки и интерпретации колебательных спектров многоатомных молекул с использованием результатов квантово-химических расчетов.

УДК 519.6:539.194:535.338(075.4)
ББК 26.2я431

ISBN 978-5-906923-38-7 (КУРС)

© Кочиков И.В., Курамшина Г.М.,
Пентин Ю.А., Ягола А.Г., 2017
© КУРС, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1 ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ. ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ	12
§ 1.1. Классическая теория малых колебаний. Предварительное рассмотрение	12
§ 1.2. Упрощенная квантовомеханическая постановка задачи	21
Литература	29
Глава 2 ПОЛНАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ О КОЛЕБАНИЯХ	30
§ 2.1. Колебательно-вращательное взаимодействие (классическое рассмотрение)	30
§ 2.2. Центробежное искажение (классическое рассмотрение)	34
<i>Линейные молекулы</i>	36
§ 2.3. Квантовомеханический подход	37
§ 2.4. Адиабатическое приближение	42
§ 2.5. Колебательно-вращательное взаимодействие (квантовомеханическое рассмотрение)	45
§ 2.6. Центробежное искажение (квантовомеханическое рассмотрение)	47
§ 2.7. Адиабатическая теория возмущений	49
Литература	53
Глава 3 МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ	55
§ 3.1. Введение. Параметры модели	55
§ 3.2. Неэмпирические методы	57
§ 3.3. Результаты и трудности применения неэмпирических методов	60
§ 3.4. Полуэмпирические методы	63
§ 3.5. Эмпирические методы	65
Литература	70

Глава 4

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ЗАДАЧА В ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТАХ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАВИСИМЫХ КООРДИНАТ

§ 4.1. Модели силовых полей	71
§ 4.2. Выбор обобщенных координат	74
§ 4.3. Построение вспомогательных матриц	77
4.3.1. Матрица кинематических коэффициентов	77
4.3.2. Координаты изменения длин связей	79
4.3.3. Координаты изменения валентных углов	79
4.3.4. Координаты изменения углов между связью и плоскостью пары других связей (или выхода связи из плоскости)	80
4.3.5. Угол между двумя плоскостями	82
4.3.6. Пример построения матрицы B для крутильной координаты	83
4.3.7. Пример построения матрицы G	84
4.3.8. Построение матрицы H	85
4.3.9. Другие матрицы	86
§ 4.4. Использование зависимых координат	87
Литература	99

Глава 5

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ЗАДАЧА В КООРДИНАТАХ СИММЕТРИИ

§ 5.1. Использование симметрии молекул	100
§ 5.2. Учет симметрии при расчете колебаний молекулы	109
§ 5.3. Вычисление молекулярных постоянных в координатах симметрии	117
Литература	121

Глава 6

НЕКОРРЕКТНО ПОСТАВЛЕННЫЕ ЗАДАЧИ И МЕТОД РЕГУЛЯРИЗАЦИИ. РЕГУЛЯРИЗИРУЮЩИЕ АЛГОРИТМЫ ПОСТРОЕНИЯ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

§ 6.1. Корректные и некорректные задачи	122
§ 6.2. Некорректность задачи восстановления силового поля молекулы по экспериментальным данным	127
§ 6.3. Математическая постановка обратной колебательной задачи	130
§ 6.4. Некорректность задачи отыскания нормального псевдорешения систем линейных алгебраических уравнений	134

§ 6.5. Регуляризирующие алгоритмы отыскания нормального псевдорешения СЛАУ	140
§ 6.6. Нелинейные некорректные задачи.....	144
§ 6.7. Обратная колебательная задача для одной молекулы.....	148
§ 6.8. Совместный расчет силовых полей рядов многоатомных молекул	154
Литература	157

Глава 7

ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ	159
§ 7.1. Отыскание собственных значений и собственных векторов.....	160
§ 7.2. Минимизация функционалов. Простые ограничения	165
§ 7.3. Метод линеаризации.....	169
§ 7.4. Вычисление градиентов функционалов.....	170
§ 7.5. Оценка погрешности оператора	172
§ 7.6. Оценки меры несовместности	176
§ 7.7. Выбор параметра регуляризации	177
§ 7.8. Проектирование градиентов в координатах симметрии.....	179
Литература	183

Глава 8

АНАЛИЗ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ	184
§ 8.1. Классическое и квантовомеханическое рассмотрение интенсивностей в колебательных спектрах молекул.....	185
§ 8.2. Математическая модель	189
§ 8.3. Постановки обратных задач	195
§ 8.4. Вычислительные аспекты	196
Литература	201

Глава 9

ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ АЛГОРИТМОВ РЕШЕНИЯ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	202
§ 9.1. Требования, предъявляемые к комплексу программ, и общая структура комплекса	202
§ 9.2. Структура файла входных данных.....	204
<i>Файл входных данных для расчета силового поля WOF_4</i>	208
§ 9.3. Детальная структура и описание работы комплекса программ.....	210

Файл выходных данных для расчета силового поля WOF_4	214
§ 9.4. Некоторые сервисные возможности и расширение комплекса программ «СПЕКТР».....	219
Анализ координат симметрии для WOF_4	222
Литература	223

Глава 10

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ.....

§ 10.1. Вводные замечания.....	224
§ 10.2. Силовое поле молекулы воды.....	227
§ 10.3. Силовые поля оксотетрафторидов переходных металлов	236
§ 10.4. Силовое поле молекулы фтороформа	239
§ 10.5. Пример совместного расчета силовых полей двух молекул.....	244
Литература	251

Глава 11

ВКЛЮЧЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ В РЕГУЛЯРИЗИРУЮЩИЕ ПРОЦЕДУРЫ РАСЧЕТА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ

§ 11.1. Квантовохимические расчеты в современной химии	252
§ 11.2. Регуляризованное квантовомеханическое силовое поле молекулы	256
§ 11.3. Преобразование матрицы силовых постоянных из декартовых координат в естественные	260
§ 11.4. Масштабирование квантовомеханических силовых полей. Использование декартовых координат	267
§ 11.5. Обобщенная обратная задача структурной химии	271
§ 11.6. Модель колебаний большой амплитуды.....	274
§ 11.7. Общие свойства обратных задач, связанных с определением молекулярного силового поля и структурных параметров.....	288
§ 11.8. Описание пакета программ СПЕКТР (WDisp) для интерпретации экспериментальных данных	295
§ 11.9. Примеры решения обратных задач	301
§ 11.10. Программа автоматизированного анализа симметрии молекул.....	303
§ 11.11. Примеры использования комплекса программ.....	311
Литература	321

Приложение

**СИСТЕМЫ ЕДИНИЦ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ РЕШЕНИИ ЗАДАЧ
В КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

326

1.а.	Частота колебаний.....	326
2.б.	Матрица кинематических коэффициентов G	327
3.с.	Матрица силовых постоянных F	327
4.д.	Электрооптические параметры.....	328