

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки «Физика»

Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Многомерная колебательная задача на основе ангармонического нулевого приближения и техники лестничных операторов

УДК 530.145.6:517.983.001.5

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ71	Чан С.		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИШФВП	Бехтерева Е.С.	д.ф.-м.н., профессор		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОЭФ ИЯТШ	Лидер А. М.	д.т.н., доцент		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Меньшикова Е.В.	к.ф.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Исаева Е.С.			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЭФ	Лидер А.М.	д.т.н., доцент		

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП

(Подпись)

(Дата)

Лидер А.М.
(Ф.И.О.)

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	Обзор литературы, Поиск и анализ лестничных операторов гамильтониана Морзе, Построение многомерного алгебраического колебательного гамильтониана, Решение одномерного тестового расчёта, Раздел «социальная ответственность» Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Меньшикова Е.В.
социальная ответственность	Исаева Е.С.
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Глава 2. Построение многомерного колебательного гамильтониана	
2.2 Преобразование оператора кинетической энергии	
2.3 Преобразование ангармонического силового поля	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
--	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИШФВП	Бехтерева Е.С.	д.ф.-м.н., профессор		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ71	Чан С.		

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки (специальность) «Физика»

Уровень образования Магистр

Отделение школы (НОЦ) Экспериментальной физики

Период выполнения _____ (осенний / весенний семестр 2018 /2019 учебного года)

Форма представления работы:

Магистерская работа

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
08.09. 2017	<i>Литературный обзор</i>	10
01.12.2017	<i>Проведение теоретических исследований</i>	30
01.06.2018	<i>Проведение тестового расчёта</i>	40
01.04.2019	<i>Социальная ответственность</i>	10
01.05.2019	<i>Финансовый менеджмент, ресурсэфективность и ресурсосбережение</i>	10

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИШФВП	Бехтерева Е.С.	д.ф.-м.н., профессор		

Консультант (при наличии)

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОЭФ ИЯТШ	Лидер А.М.	д.т.н., доцент		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЭФ	Лидер А.М.	д.т.н. доцент		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа – 123 страницы, 5 рисунок, 27 таблиц, 107 источников, 1 приложение.

Ключевые слова: Колебательное движение молекул, колебательная молекулярная спектроскопия, лестничные операторы, гамильтониан Морзе, вариационный метод.

Объектом исследования является метод решения многочастичной молекулярной колебательной задачи.

Цель работы - построение метода решения многочастичной молекулярной колебательной задачи на основе ангармонического нулевого приближения.

В результате работы было определено, что лестничные операторы в базисе функций QNSB являются подходящим вариантом для решения колебательной задачи многоатомной молекулы. Был сформулирован подход построения многомерного колебательного гамильтониана с использованием данных операторов, и соответственно, была выведена формула нормального упорядочивания лестничных операторов. Тестовой расчёт для расчёта колебательных уровней молекулы фтористого водорода был проведен с помощью программы Gaussian09, квантово-механической модели CCSD(T)/aug-cc-pVQZ и построенного подхода. Сравнение полученных результатов с методом дискретных переменных подтверждает эффективность данного метода.

Область применения: результаты данной работы могут применяться в прямой задаче молекулярной спектроскопии для теоретического симулирования инфракрасного спектра многоатомной молекулы при определенных условиях и служить теоретическими справочными данными для интерпретации ИК спектров.

Содержание

Введение	8
Глава 1. Общие аспекты потенциала Морзе, алгебраических методов и их применение для решения одномерной колебательной задачи.....	10
1.1 Введение к главе 1	10
1.2 Потенциал Морзе	12
1.3 Теоретическая основа для построения лестничных операторов гамильтониана Морзе	14
1.3.1 Теория факторизации.....	17
1.3.2 Вибронная Модель $SU(2)$	19
1.3.3 Суперсимметричная квантовая механика.....	23
1.3.4 Алгебраические лестничные операторы Морзе.....	27
1.3.5 Введение в QNSB (Quasi Number State Basis)	33
Глава 2. Построение многомерного колебательного гамильтониана.....	37
2.1 Правило Подольского и элемент объема.....	37
2.2 Преобразование оператора кинетической энергии	38
2.3 Преобразование ангармонического силового поля	45
2.4 Нормальное упорядочивание генераторов алгебры $su(1,1)$	51
2.5 Вывод к главе 2.....	55
Глава 3 Численный пример	57
3.1 Расчет коэффициентов силового поля	57
3.2 Метод дискретных переменных	60
3.3 Теория возмущений второго (VPT2) и четвертого порядков (VPT4).....	65
3.4 Вариационный расчет с использованием Морзе-подобного базиса.....	67
3.5 Вариационный расчет на основе вибронной модели $SU(2)$	70
Глава 4. Финансовый менеджмент	74
4.1 FAST анализ.....	74
4.2 SWOT-анализ.....	76
4.3 Инициация проекта	77

4.4 План проекта.....	79
4.5 Бюджет научного исследования	81
4.6 Реестр рисков проекта	84
4.7 Оценка сравнительной эффективности исследования	85
Глава 5. Социальная ответственность.....	90
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.	90
5.1.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства.....	90
5.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя.	91
5.2 Производственная безопасность.....	93
5.2.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований.	94
5.2.2 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов.	97
5.2.3 Экологическая безопасность.....	99
5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	100
Вывод.....	102
Заключение.....	103
Список литературы	105
Список публикаций и апробация работы	114
Приложение	115

Введение

Данная работа посвящена построению метода решения многочастичной молекулярной колебательной задачи на основе ангармонического нулевого приближения.

Актуальность работы и постановка задачи: Колебательная и колебательно-вращательная спектроскопия высокого разрешения долгое время была одним из наиболее важных и полезных инструментов для изучения динамики и потенциалов взаимодействия многоатомных систем.

Первичная информация, полученная непосредственно из колебательно-вращательного спектра молекулы, - это положение линий и интенсивности, которые могут использоваться в качестве «отпечатка пальца» молекулы при обнаружении и идентификации вещества в различных средах. На основе анализа и интерпретации спектральных линий можно определить параметры квантовых состояний, геометрической структуры и поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекул, которые применяются при расчете термодинамических величин молекул и используются в исследованиях химической кинетики. Однако наиболее важным приложением молекулярной спектроскопии в данный момент является изучение фундаментальных свойств (температуры, давления, плотность и т.д.) веществ в атмосфере Земли, атмосферах планет и межзвездных средах. Все перечисленные приложения требуют точного описания колебательно-вращательных состояний молекул.

Более того, благодаря технологическому прорыву в лазерной спектроскопии высокого разрешения и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье в последние десятилетия, была получена подробная и исчерпывающая информация о колебательных состояниях различных молекул. Большой интерес был сфокусирован на нетрадиционных молекулах, таких как нежесткие молекулы, ионы, радикалы, кластеры и пептиды, что стимулировало разработку сложных теоретических методов и вычислительных программ для описания различных молекул и их возбужденных колебательно-колебательных состояний.

Таким образом, необходимо разработать надежный и альтернативный

подход и соответствующую компьютерную программу для точного описания колебательного и вращательно-колебательного движения многоатомных молекул. В первую очередь, необходимо построить всестороннюю теоретическую основу для решения многомерной колебательной задачи для молекул.

В данной работе начиная с простейшей ангармонической модели - осциллятор Морзе, который точно описывает валентное колебание молекул, мы даем всесторонний анализ лестничных операторов осциллятора Морзе, который, по нашему мнению, дает большое упрощение к колебательной задаче многоатомной молекулы. Затем обобщим один из наиболее перспективных подходов на многомерный случай.

Целью работы является построение метода решения многочастичной молекулярной колебательной задачи на основе ангармонического нулевого приближения.

Для достижения поставленных целей были определены следующие **задачи**:

1. Исследовать лестничные операторы осциллятора Морзе и возможность их применения в колебательной задаче;
2. Построить многомерный колебательный гамильтониан в представлении алгебраического пространства;
3. Провести одномерный тестовый расчёт на основе одного из перспективных вариантов – QNSB (quasi number state basis).

Глава 1. Общие аспекты потенциала Морзе, алгебраических методов и их применение для решения одномерной колебательной задачи

1.1 Введение к главе 1

Традиционный подход, применяемый для описания колебательно-вращательного движения ядер молекулярной системы, осуществляется в рамках приближения Борна-Оппенгеймера [1], гармонического приближения и приближения полужёсткого ротатора [2]. Колебательно-вращательный гамильтониан многоатомной молекулы представляет собой функцию от нормальных координат, полученных путем одновременной диагонализации матрицы жёсткости молекулы и матрицы Гесса адиабатической потенциальной поверхности, и трех проекций углового момента (выраженных через углы Эйлера), сохраняющихся из условий Эккарта. Кубичные и квартичные параметры силового поля учитываются как малые добавки в потенциальную функцию и описывают ангармонизм колебаний. Квантовомеханический гамильтониан для описания колебательно-вращательного движения многоатомных молекул был впервые построен Darling, Dennison, Wilson and Howard [3] на основе правила Подольского [4] и позже был упрощен Watson [5] путем выделения псевдопотенциала (Watson term). Данный гамильтониан, так называемый гамильтониан Ватсона, до сих пор является основой квантовой механики молекул и широко применяется в колебательной и колебательно-вращательной задачах молекул [6].

Преимущество использования гамильтониана Ватсона заключается в удобстве его комбинации с колебательно-вращательной теорией возмущений, что приводит к достижению достаточных высоких точностей предсказаний, сравнимых с экспериментальной точностью для основного и хорошо разделенных полиад взаимодействующих состояний полужёстких молекул произвольного размера [7]. В самом деле, теория возмущений в обычном случае дает подходящее предсказание лишь для низковозбуждённых состояний (максимально до трех-четырех квантов колебательного возбуждения [8]), а для средне- и высоковозбужденных состояний условие сходимости ряда теории возмущений не удовлетворяется.

Альтернативным подходом для описания колебательно-вращательных состояний является вариационный метод [9], который чаще всего сочетается с колебательно-вращательным гамильтонианом молекул в криволинейной системе координат. Конкретную реализацию данного подхода мы рассмотрим в следующей главе. Следует отметить, что в зависимости от размерности базиса функции, вариационный метод дает достаточно точные решения для всех состояний с более трудоемкой вычислительной затратой, так что он является подходящим методом только для малых молекул.

Из вышеизложенного факта следуют две фундаментальных проблемы в рамках колебательной задачи: отсутствие подходящего подхода для описания высоковозбужденных состояний молекул среднего размера, и отсутствие альтернативного метода для описания движения нежёстких молекул, в частности, движения с большой амплитудой, которое в данной работе мы будем рассматривать. С математической точки зрения, общий признак обеих проблемы следует из негибкости разложения по прямолинейным координатам потенциальной функций, т.е. радиус сходимости разложения ряда Тейлора в конфигурационном пространстве ядер молекул ограничивает эффективность описания точного потенциала в исследуемом расстоянии.

Одна из возможностей выйти из данных проблем, очевидно, заключается во введении альтернативной модели, которая с нулевого приближения уже описывает ангармонический характер колебательного движения. Для полного описания колебательного движения многоатомных молекул таких моделей нужно несколько, например, для описания валентного колебания и деформационного колебания требуются разные модели. Поэтому для простоты анализа рекомендуется сначала рассмотреть по каждому типу модели в одномерном случае.

По вышеизложенным причинам, в данной работе мы рассмотрим один из ангармонических потенциалов – потенциал Морзе, который хорошо описывает валентное колебание молекул. Структура первой главы следующая: в разделе 1.2 будут рассмотрены одномерный осциллятор Морзе и его аналитическое решение для всех связных состояний; в 1.3 будет указана проблема, возникающая при

использовании потенциала Морзе, возможность её решения - построение лестничных операторов, и основные теории для реализации данной цели; в разделе 1.4 рассмотрен главный обобщенный результат из 1.3 – quasi number state basis (QNSB), и соответствующие на его лестничные операторы.

1.2 Потенциал Морзе

Потенциал Морзе является одной из простейших моделей, весьма точно описывающих реальные потенциалы двухатомных молекул и имеющих аналитическое решение [10]:

$$V(x) = V_0 [\exp(-2\alpha x) - 2\exp(-\alpha x)]. \quad (1.2.1)$$

где $x = r - r_0$ – координата относительно точки минимума энергии, а величины V_0, α являются параметрами, определяющими глубину относительно бесконечного значения координаты и кривизну потенциала в точке минимума, соответственно. Иллюстрация данного потенциала представлена в рисунке 1.1.

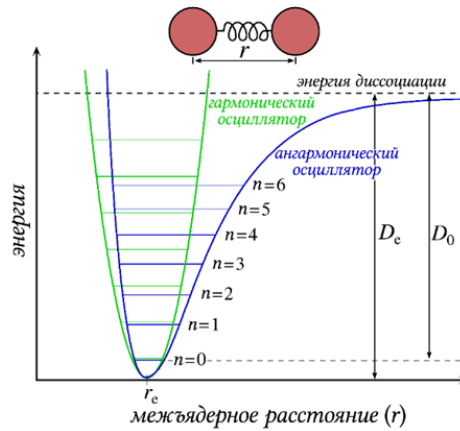


Рис.1.1 Потенциал Морзе

При $x = 0$ потенциал $V(x)$ равен энергии диссоциации V_0 с обратным знаком, а на бесконечности обращается в ноль. В литературе потенциал (1.2.1) часто выражают с использованием криволинейной координаты Морзе $\xi = 1 - \exp(-\alpha x)$, [11],

$$V(x) = V_0 [\exp(-2\alpha x) - 2\exp(-\alpha x)] = -V_0 + V_0 [1 - \exp(-\alpha x)]^2 = -V_0 + V_0 \xi^2. \quad (1.2.1)$$

Уравнение Шредингера, ассоциированного с потенциалом (1.2.1), имеет вид:

$$H_M \psi_n(x) \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 (\exp(-2\alpha x) - 2\exp(-\alpha x)) \right] \psi_n(x) = E_n \psi_n(x). \quad (1.2.3)$$

Далее удобно ввести вспомогательную переменную y и постоянную осциллятора Морзе σ , зависящую от параметров кривизны потенциала V_0, α и приведенной массы μ :

$$y = 2\sigma \exp(-\alpha x) = (2\tau - 1) \exp(-\alpha x), \quad \sigma = \frac{\sqrt{2\mu V_0}}{\hbar \alpha}, \quad \tau(\nu) = \frac{\sqrt{2\mu V_0}}{\hbar \alpha} - \frac{1}{2}. \quad (1.2.4)$$

В литературе вместо параметра σ часто используется параметр $\tau = \sigma - \frac{1}{2}$, целая часть которого равна числу связанных состояний плюс единица, $n_{\max} = [\tau] + 1$. Мы предпочитаем использовать параметр σ в связи с тем, что использование аддитивной константы в определении координаты (1.2.4) нецелесообразно. Решение уравнения (1.2.3) хорошо известно из литературы, (см., например, [12])

$$\psi_n^\sigma(y) = N_n^\sigma \times y^{M(n)} \exp\left(-\frac{y}{2}\right) \times L_n^{2M(n)}(y). \quad (1.2.5)$$

Здесь функция квантового числа M_n определена следующим образом:

$$M_n = \tau - n = \sigma - \left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{2\mu V_0}}{\hbar \alpha} - \left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar \alpha} \sqrt{E_n}, \quad (1.2.6)$$

а нормирующий фактор N_n^σ в выражении (1.2.5) равен:

$$N_n^\sigma = \sqrt{2\alpha \left(\sigma - n - \frac{1}{2}\right) \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(2\sigma - n)}}, \quad (1.2.7)$$

В формуле (1.2.5) величины $L_n^{2M(n)}(y)$ суть присоединенные полиномы Лагерра,

$$L_n^\lambda(y) = \frac{\exp(y)y^{-\lambda}}{n!} \frac{d^n}{dy^n} (y^{\lambda+n} e^{-y}). \quad (1.2.8)$$

Волновая функция основного состояния осциллятора Морзе имеет следующий вид:

$$\psi_0^\sigma(y) = N_0^\sigma \times y^{\sigma-1/2} \exp\left(-\frac{y}{2}\right). \quad (1.2.9)$$

При условии $E_n < V_0$ осциллятор Морзе находится в квантованном состоянии, описываемом $\psi_n(x)$, в противном случае уровни энергии образуют континуум. Собственные значения E_n для связанных состояний равны [13]:

$$E_n = \omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (1.2.10)$$

где гармоническая частота ω_e и постоянная ангармоничности $\omega_e x_e$ определены уравнениями:

$$\omega_e = \hbar \alpha \sqrt{\frac{2V_0}{\mu}}, \quad (1.2.11)$$

$$\omega_e x_e = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} = \frac{\omega_e^2}{4V_0}, \quad (1.2.12)$$

Поразительным фактом является то, что взятие производных от функции Морзе вплоть до четвертой и дальнейшее применение колебательной теории возмущений второго порядка приводит к выражению, идентичному (1.2.10). [11, 14-15] Из последней формулы видно, что квантованные уровни энергии осциллятора Морзе E_n постепенно сходятся, при этом должно удовлетворяться условие

$$n \leq (\sigma - 1) / 2, \quad (1.2.13)$$

то есть максимальное квантовое число равно целой части от $(\sigma - 1) / 2$.

1.3 Теоретическая основа для построения лестничных операторов гамильтониана Морзе

Актуальность использования потенциала Морзе как качественное нулевое приближение для точного описания валентного колебания давно была осознана специалистами [16-19]. Совершенная компьютерная программа для точного предсказания колебательно-вращательных состояний малых молекул (именно, трехатомных молекул) была построена Per Jensen (MORBID) [16] и Tennyson (TRIATOM, DVR3D) [17] в 80,90-ых годах. Обе программы основываются на вариационном принципе для решения уравнения Шредингера.

Ядро программы MORBID заключается в использовании гамильтониана, построенного в представлении линеаризованно-симметризованных координатах [20]. По этой причине она хорошо работает для жёстких молекул. В данной программе используется собственный базис Морзе (формула 1.5) для описания валентного колебания, в этом случае все матричные элементы физических величин

могут быть вычислены аналитическим образом [20]. Однако деформационное движение и соответствующие интегралы учитываются численным методом [21]. По сравнению с ней, TRIATOM использует точный колебательно-вращательный гамильтониан во внутренних рассеянных координатах (как обобщенный случай гамильтониана МГП трехатомной молекулы [22], который был введен Handy, Johnson, Sutcliffe и Tennyson [23-24]). Для изгибного колебания был выбран базис как полином Лежандра, соответственно для валентного колебания была выбрана Морзе-подобная функция или функция сферического осциллятора [17]. Однако все матричные элементы вычисляются численным образом по методу Гаусса или DVR (Discrete Variable Representation method).

Однако, реализация компьютерной программы не означает, что проблема определения потенциала была решена. Во первых, вышесказанные программы лишь работают для трёхатомной молекулы. Более того, использование координаты и потенциала Морзе является нетривиальной задачей, фактически оно только применяется в вариационном методе по следующим двум причинам: во-первых, в отличие от случая гармонического осциллятора, представление операторов физических величин (например, импульс и координата) в собственном базисе Морзе является полной заполненной матрицей; во-вторых, собственный базис Морзе является неполным набором. Эти два факта, во-первых, непосредственно усложняют использование осциллятора Морзе в теории возмущений выше второго порядка. Во-вторых, конечное количество базисных функций ограничивает размер матрицы гамильтониана, что приводит к расхождению вычисленных собственных значений от реальных. Более того, полная заполненная матрица усложняет процедуру её диагонализации, что требует больших вычислительных затрат для больших молекул.

Однако, данную проблему возможно обойти путем введения алгебраического метода. За последние 30 лет в области ядерной физики были введены различные алгебраические методы, нашедшие применение в задачах молекулярной спектроскопии. А именно, если вспомнить лестничные операторы в случае гармонического осциллятора, которые дают большое упрощение к

процедуре теории возмущений для многомерной колебательной задачи [25]. То использование лестничных операторов осциллятора Морзе, возможно, дает некоторое упрощение. В идеальном случае, лестничные операторы Морзе дают вторичное квантование гамильтониана, и следовательно, возможность реализовать каноническую теорию возмущений Ван Влека. Даже в худшем случае, задача поиска лестничных операторов эквивалентна к поиску базиса представления, в котором физические величины становятся разреженными матрицами, что значительно упростит численный расчёт. В связи с вышесказанным, цель данного обзора состоит в поиске лестничных операторов, построенных по алгебраическим методам.

В этом разделе будут рассмотрены несколько существующих подходов к построению лестничных операторов одномерного осциллятора Морзе и будет проведено обсуждение их свойств по сравнению со свойствами гармонического осциллятора. В частности, внимание обращено на установление коммутационных соотношений между гамильтонианом и лестничными операторами, определение типа реализуемой ими алгебры, поиску вида операторов координаты и импульса, выраженных через лестничные операторы.

Используя метод факторизации, Dong с сотр. [26] предложил набор лестничных операторов осциллятора Морзе, реализующих представление компактной алгебры $su(2)$ (раздел 1.3.1). Этот подход был далее развит в работах [27-31]. Lemus использовал вибронную модель $SU(2)$, построенную на формальной аналогии осциллятора Морзе и алгебраическими свойствами операторов углового момента (раздел 1.3.2) [27,32]. С его помощью были решены задачи с колебательно-вращательным гамильтонианом для молекул H_2O , CO_2 , H_2S , O_3 и др. [28,30,31,33]. Gendenshtein [34] и Dutt [35] развивал суперсимметричную квантовую механику для факторизации гамильтониана в произведении двух операторов (раздел 1.3.3). На основе их работы Balantekin (1998) [36] и Fukui [37] предложили алгебраические лестничные операторы для потенциалов, имеющих суперсимметрию первого рода (раздел 1.3.4). Более того, на основе подхода SUSY Molnar [38] предложил набор лестничных операторов, которые позволяют представить гамильтониан в удобном

виде. Позже, Bordonì предложил набор функций Морзе-подобного базиса, и на их основе ввел некомпактную алгебру $su(1,1)$, что позволило хорошо описать поведение молекулы вплоть до энергии диссоциации [39]. Ниже будут рассмотрены три указанных подхода к построению лестничных операторов осциллятора Морзе и изучены их свойства.

1.3.1 Теория факторизации

Метод факторизации – это операторная процедура, которая решает задачу о собственных значениях квантовомеханической системы, для которой возможно точное решение [40-43]. Данный подход утверждает, что обыкновенное дифференциальное уравнение второго порядка может эквивалентно превращать к системе двух дифференциальных уравнений первого порядка путем введения лестничных операторов. Применение метода факторизации к осциллятору Морзе [26,44-47], приводит к описанию системы в терминах лестничных операторов, которые вкупе с ассоциированными операторами образуют алгебру.

Метод факторизации строит дифференциальные операторы первого порядка, изменяющие квантовые числа волновых функций на единицу с умножением на константу:

$$O_{\pm} \Psi_n(y) = o_{\pm} \Psi_{n\pm 1}(y). \quad (1.3.1)$$

Операторы $O_{\pm}$ строятся на основе следующего анзаца:

$$O_{\pm} = P_{\pm}(y) \frac{d}{dy} + Q_{\pm}(y), \quad (1.3.2)$$

где $P_{\pm}(y), Q_{\pm}(y)$ – подлежащие определению алгебраические функции.

Dong с сотр. показал [26], что для собственных функций осциллятора Морзе операторы, удовлетворяющие условиям (1.3.1) и (1.3.2), имеют вид:

$$\begin{aligned} K^+ &= \left[\frac{d}{dy} (2M_n - 1) + \frac{1}{y} M_n (2M_n - 1) - \sigma \right] \sqrt{\frac{M_n - 1}{M_n}}, \\ K^- &= - \left[\frac{d}{dy} (2M_n + 1) - \frac{1}{y} M_n (2M_n + 1) + \sigma \right] \sqrt{\frac{M_n + 1}{M_n}}. \end{aligned} \quad (1.3.3)$$

Как легко видеть, операторы K^+, K^- являются функцией квантового числа n ,

что является их принципиальным отличием от лестничных операторов гармонического осциллятора. В работе Dong с сотр. [26] утверждается, что величина M_n (1.3.3) диагональный оператор, однако она не зависит операторов координаты и импульса и является просто алгебраической величиной, зависящей от статических параметров гамильтониана.

Действие K^+, K^- на собственные функции осциллятора Морзе дает результат, ожидаемый от лестничных операторов:

$$K^- \Psi_n(y) = \sqrt{n(2\sigma - n)} \Psi_{n-1}(y), \quad (1.3.4)$$

$$K^+ \Psi_n(y) = \sqrt{(n+1)(2\sigma - n - 1)} \Psi_{n+1}(y). \quad (1.3.5)$$

Действие коммутатора $[K^+, K^-]$ на собственную функцию

$$[K^+, K^-] \Psi_n = 2 \left(n - \frac{\nu - 1}{2} \right) \Psi_n, \quad (1.3.5)$$

позволяет определить оператор K_0 , который обладает свойством оператора номера уровня,

$$K_0 \Psi_n(y) = \left[y \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d}{dy} - \frac{M_n^2}{y} - \frac{y}{4} + n + \frac{1}{2} \right] \Psi_n(y) = \left(n - \sigma - \frac{1}{2} \right) \Psi_n(y). \quad (1.3.6)$$

Операторы K^+, K^-, K_0 удовлетворяют коммутационным соотношениям алгебры $su(2)$ и реализуют соответствующее конечномерное унитарное представление:

$$[K^+, K^-] = 2K_0, \quad [K_0, K^+] = K^+, \quad [K_0, K^-] = -K^-. \quad (1.3.7)$$

С помощью оператора K_0 гамильтониан осциллятора Морзе может быть записан в виде:

$$H = -\frac{\hbar\omega}{2\sigma} K_0^2, \quad \omega = \sqrt{\frac{2\alpha^2 V_0}{\mu}}. \quad (1.3.8)$$

Коммутатор гамильтониана и генераторов K^+, K^-, K_0 можно получить посредством соотношений (1.3.7).

Используя определение (1.3.3-1.3.6), нетрудно получить выражения для операторов обратной координаты $\frac{1}{y}$ и импульса $\frac{d}{dy}$ посредством K^+, K^-, K_0 [26]:

$$\frac{d}{dy} = K^+ \left[\frac{1}{2(2M_n - 1)} \sqrt{\frac{M_n}{M_n - 1}} \right] - K^+ \left[\frac{1}{2(2M_n - 1)} \sqrt{\frac{M_n}{M_n + 1}} \right] + \frac{\sigma}{(2M_n + 1)(2M_n - 1)}, \quad (1.3.9)$$

$$\frac{1}{y} = K^+ \left[\frac{1}{2(2M_n - 1)} \sqrt{\frac{M_n}{M_n - 1}} \right] + K^+ \left[\frac{1}{2(2M_n - 1)} \sqrt{\frac{M_n}{M_n + 1}} \right] + \frac{\sigma}{(2M_n + 1)(2M_n - 1)}. \quad (1.3.10)$$

В работе [26] также получены замкнутые выражения для матричных элементов операторов обратной координаты $\frac{1}{y}$ и импульса $\frac{d}{dy}$, которые мы не будем воспроизводить.

Однако, исходя из (1.3.3-1.3.6) нельзя вывести соотношение операторами физических величин $p_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$ и координаты, что приводит к проблеме построения возмущенного гамильтониана Морзе через лестничные операторы. Таким образом, главным недостатком результатов от данного подхода является их неприменимость в колебательной задаче.

1.3.2 Вибронная Модель SU(2)

Алгебраический метод для анализа молекулярных колебательно-вращательных спектров называемый также вибронной моделью (термин введен в работе [48]), восходит к работам Iachello и Lemus [48-54]. Суть данного метода заключается в искусственной конструкции алгебраического эффективного гамильтониана, описывающего колебательно-вращательные состояний исследуемой системы на основе линейной комбинации операторов Казимира унитарных групп Ли $U(n)$, связанных с динамической симметрией системы. Модифицированная версия данного метода, введенная Lemus и соавторами [55] и известная как расширенная SU(2) модель, стремится к построению приближенного эквивалентного соотношения между абстрактной алгеброй Ли $su(2)$, описывающей динамическую симметрию двухатомной молекулы, и осциллятором Морзе.

Коммутационные соотношения алгебры $su(2)$ выражаются через три генератора $J_{\pm}, J_z$:

$$[J_z, J_{\pm}] = \pm J_{\pm}, [J_+, J_-] = 2J_z, \quad (1.3.11)$$

Определим число N , связанное с числом j , обозначающим неприводимое представление алгебры $su(2)$, следующим образом:

$$j = \frac{N}{2}. \quad (1.3.12)$$

Следовательно, $J_{\pm}$ нормированы через N , а J_z входит в диагональный оператор $\hat{v}$:

$$b \equiv \frac{J_+}{\sqrt{N}}, b^{\dagger} = \frac{J_-}{\sqrt{N}},$$

$$\hat{v} = \frac{N}{2} - J_z. \quad (1.3.13)$$

Тогда коммутационные соотношения (1.25) превращают в следующий вид:

$$[\hat{v}, b] = -b, [\hat{v}, b^{\dagger}] = b^{\dagger}, [b, b^{\dagger}] = 1 - \frac{2\hat{v}}{N}. \quad (1.3.14)$$

В общем случае выбор цепочки групп начинается с группы динамической симметрии $U(p+1)$, где p - колебательный степень свободы, и заканчивается в группе геометрической симметрии. Выбор возможно несколько, и каждый вариант соответствует некоторому особенному колебанию. Однако для двухатомной молекулы такой выбор единственный, т.е., $U(2) \supset O(2)$. Ключевое наблюдение состоит в том, что линейная комбинация операторов Казимира алгебры $su(2)$ $J^2 = \frac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+) + J_z^2$ и алгебры $o(2)$ J_z^2 может симулировать спектр гамильтониана Морзе. Для этого рассмотрим алгебраический гамильтониан:

$$H^{\text{alg}} = \frac{\hbar\omega_0}{N}(J^2 - J_z^2) = \frac{\hbar\omega_0}{2}(bb^{\dagger} + b^{\dagger}b). \quad (1.3.15)$$

который диагонален в неприводимом базисе алгебры $su(2)$ $|j, m\rangle = |N, v\rangle$. Здесь ω_0 - неопределенная константа. Собственное значение данного гамильтониана непосредственно вычислить путем действия H^{alg} на $|N, v\rangle$:

$$H^{\text{alg}}|N, v\rangle = E_v^{\text{alg}}|N, v\rangle = \left\{ -\frac{\hbar\omega_0}{N}\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{\hbar\omega_0(N+1)}{N}\left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar\omega_0}{4N} \right\} |N, v\rangle. \quad (1.3.16)$$

Последняя формула показывает, что данный алгебраический гамильтониан имеет Морзе-подобный спектр. Действительно, из формулы (1.2.10) следует, что:

$$E_n = -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{\hbar \alpha \sqrt{2V_0}}{\sqrt{\mu}} \left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (1.3.17)$$

Если сравнить коэффициент перед квантовым числом, то можно получить соотношение, при котором спектр алгебраического гамильтониана изоморфен гамильтониану Морзе с точностью до константы:

$$\omega_0 = \frac{\hbar \alpha^2 N}{2\mu}; N = \sqrt{\frac{8\mu V_0}{\hbar^2 \alpha^2}} - 1 = 2\sigma - 1. \quad (1.3.18)$$

Поскольку число N предлагается целым и определяет число квантованных состояний, то в базисной функции $|N, \nu\rangle$ можно взять целую часть, $[N]$. Действие операторов $b, b^\dagger$ на собственный базис $|j, m\rangle = |N, \nu\rangle$ непосредственно следует из теории углового момента:

$$\begin{aligned} b|[N], \nu\rangle &= \sqrt{\nu \left(1 - \frac{\nu-1}{N}\right)} |[N], \nu-1\rangle, \\ b^\dagger |[N], \nu\rangle &= \sqrt{(\nu+1) \left(1 - \frac{\nu}{N}\right)} |[N], \nu+1\rangle, \\ \hat{\nu} |[N], \nu\rangle &= \left(\frac{N}{2} - m\right) |[N], \nu\rangle. \end{aligned} \quad (1.3.19)$$

Отсюда видно, что операторы $b, b^\dagger$ меняют “квантовое число” на единицу. Следует отметить, при гармоническом пределе, т.е., если глубина ямы V_0 стремится к бесконечности, то N также стремится к бесконечности, все вышесказанные соотношения переходят в случае гармонического осциллятора:

$$\left\{ \begin{array}{l} [\hat{\nu}, b] = -b, \\ [\hat{\nu}, b^\dagger] = b^\dagger, \\ [b, b^\dagger] = 1 - \frac{2\hat{\nu}}{N} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} [\hat{n}, a] = -a \\ [\hat{n}, a^\dagger] = a^\dagger, \hat{n} = a^\dagger a \\ [a, a^\dagger] = 1 \end{array} \right. \quad (1.3.20)$$

Вышеизложенный весь формализм известен как $SU(2)$ модель. Lemus предполагает, что формула (1.3.20) может рассматриваться обратно, т.е., замена лестничных операторов $a, a^\dagger$ в случае гармонического осциллятора на операторы $b, b^\dagger$ может трактоваться как процедура ангармонизации, и суть такой замены эквивалентна замене гармонического потенциала на потенциала Морзе.

Однако, данный подход имеет тот очевидный недостаток: поскольку весь формализм чисто алгебраический, то сопоставление генераторов $b^\dagger, b$ с операторами физических величин затруднительно. Пытаясь решить данную проблему, Carvajal [55] предложил расширенную SU(2) модель и линеаризацию лестничных операторов. Путем сравнения члена взаимодействия между двумя валентными колебаниями, отдельно в рамках модели Морзе и SU(2) модели, и исследования сходимости матричных элементов оператора импульса и координат Морзе, было предположено линеаризованные лестничные операторы осциллятора Морзе:

$$p \approx \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\mu\omega_0} (b^\dagger - b),$$

$$\frac{\xi}{\alpha} \approx \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega_0}} (b^\dagger + b). \quad (1.3.21)$$

где $\xi = 1 - \exp(-\alpha x)$. Более точное приближение изложено в работе [55]. При использовании (1.3.21) только взаимодействие между соседними состояниями входит в учет, и в таком случае расширенная SU(2) модель дает качественное приближение двух взаимодействующих осцилляторов Морзе. Предполагая, что деформационное движение молекулы также описывается осциллятором Морзе, Lemus и соавторы принимали данную модель для ряда малых молекул, в том числе H_2O , CO_2 и H_2CO .

Таким образом, SU(2) модель предложит необычный подход для описания валентного колебания и хороший прецедент использования алгебры Ли в колебательной задаче. Особенно следует отметить, что поскольку матричный элемент осциллятора Морзе достаточно сложный [20], то тривиальное соотношение между операторами физических величин и лестничными операторами не ожидаемо. В таком случае SU(2) модель предложит отличную идею, что вместо точного можно строить соотношение, которое последовательно приближает к точным. На основе SU(2) модели Lemus и соавторы развили целый набор методики исследования колебательно-вращательной структуры малых молекул, в том числе теория возмущений на основе преобразования Ван Влека [56]

и глобальный алгебраический колебательно-вращательный гамильтониан молекулы типа XY_2 [57]. Однако, главный недостаток данного подхода заключается в том, что несмотря на тот факт, что алгебраический гамильтониан дает Морзе-подобный спектр, это не означает, что существует прямое соответствие между истинной волновой функцией Морзе и неприводимым базисом $SU(2)$. Это непосредственно приводит к неточному предсказанию значения дипольного момента.

1.3.3 Суперсимметричная квантовая механика

Теория суперсимметрии (SUSY) возникла при попытке получить единое описание всех типов элементарных взаимодействий в природе, т.е. объединить описания бозонов и фермионов в новом математическом формализме [58-60]. За последних 20 лет идеи суперсимметрии нашли применение в областях ядерной, атомной, молекулярной, статистической физики и физики конденсированного состояния, которые касаются связанных и рассеянных состояний в квантовой механике. Суперсимметричная квантовая механика (SUSY QM) объясняет причины существования аналитического решения уравнения Шредингера для некоторых одномерных потенциалов, и предлагает подходы к получению подобных потенциалов на основе понятия форм-инвариантных (shape invariant) потенциалов, введенных Gendenshtein (1983) [61] и рассмотренных ниже.

При применении SUSY QM к решению одномерного уравнения Шредингера гамильтониан исследуемой системы представлен произведением двух эрмитово-сопряженных операторов $A, A^\dagger$, связываемых с операторами криволинейной координаты и импульса, соответственно. Следовательно, факторизуемый гамильтониан будет напоминать структуру гамильтониана гармонического осциллятора в представлении вторичного квантования, который строится через произведение операторов рождения и уничтожения. Далее процедура поиска собственных значений (решение спектральной задачи) гамильтониана строится алгебраически. Таким образом, подход SUSYQM является обобщенным операторным методом решения уравнения Шредингера, непосредственно

связанным с построением лестничных операторов, обеспечивающим углубленное изучение алгебраических свойств полученных операторов. Рассмотрим основные положения метода SUSY QM с целью установления связи между формами гамильтонианов, выраженных посредством операторов , волновой функцией основного состояния и формами потенциалов. [62-64]

Суть данного метода заключается в следующем: пусть φ_0 – гладкая волновая функция основного состояния во всем координатном пространстве. Определить гамильтониан H_- , собственное значение которого на φ_0 равно нули:

$$H_- \varphi_0 = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_-(x) \right] \varphi_0 = 0 ,$$

$$V_-(x) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\varphi_0''}{\varphi_0} . \quad (1.3.22)$$

При этом заметить, что данный потенциал также следует из стационарного уравнения Шредингера основного состояния, в котором перенести собственное значение в левую сторону равенства. Затем, определить так называемый “суперпотенциал” и следующие операторы:

$$W(x) = -\frac{\hbar}{\sqrt{2m}} \frac{\varphi_0'}{\varphi_0} ,$$

$$A = \frac{\hbar}{\sqrt{2m}} \left(\frac{d}{dx} - \frac{\varphi_0'}{\varphi_0} \right) = \frac{\hbar}{\sqrt{2m}} \frac{d}{dx} + W(x) ,$$

$$A^\dagger = \frac{\hbar}{\sqrt{2m}} \left(-\frac{d}{dx} - \frac{\varphi_0'}{\varphi_0} \right) = -\frac{\hbar}{\sqrt{2m}} \frac{d}{dx} + W(x) . \quad (1.3.23)$$

Тогда гамильтониан H_- факторизуется в виде:

$$H_- = A^\dagger A = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_-(x) . \quad (1.3.24)$$

Следовательно, можно ввести сопряженный оператор H_+ :

$$H_+ = A A^\dagger = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_+(x) ,$$

$$V_+(x) = V_-(x) - \frac{\hbar^2}{m} \frac{d}{dx} \frac{\varphi_0'}{\varphi_0} . \quad (1.3.25)$$

V_+ и V_- называются суперсимметричными партнерскими потенциалами

(supersymmetric partner potentials). Их более удобно выражать через суперпотенциал (1.3.23), если известно основное состояние:

$$V_{\pm}(x) = W^2(x) \pm \frac{\hbar}{\sqrt{2m}} \frac{dW(x)}{dx}. \quad (1.3.26)$$

Можно показать [65], H_+ и H_- имеют изоморфный спектр кроме $E_0^{(-)}$ - основного состояния гамильтониана H_- . Операторы в (1.3.23) играют роль “оператор сдвига (shift operator)” между двумя спектрами:

$$\begin{aligned} \psi_n^{(+)} &= \left(E_{n+1}^{(-)}\right)^{-1/2} A \psi_{n+1}^{(-)}, \\ \psi_{n+1}^{(-)} &= \left(E_n^{(+)}\right)^{-1/2} A^\dagger \psi_n^{(+)}. \end{aligned} \quad (1.3.27)$$

Таким образом, операторы связывают между собой состояния с одинаковой энергией для потенциалов-партнеров $V_{\pm}(x)$, номера уровней которых различаются на единицу. Более того, Gendenshtein показал [61], операторы (1.3.23) будут “лестничными”, когда суперсимметричные партнерские потенциалы удовлетворяют условию “форм-инвариантности (shape invariance)”:

$$V_+(a_1, x) = V_-(a_2, x) + g(a_1), \quad a_2 = f(a_1) \quad (1.3.28)$$

Здесь $V_{\pm}(a_k, x)$ – потенциал, зависящий от параметра $a_k = f^{[k-1]}(a_1) = \underbrace{f(\dots f}_{k-1}(a_1))$, а

$f(a_1), g(a_1)$ суть некие функции. Данное условие означает, что формы V_+ и V_- подобные, но отличаются в них коэффициенты. Если скоро потенциалы-партнеры параметризованы, то суперпотенциал операторы связи и волновые функции также будут функциями параметров: $W(a_k, x), A(a_k, x), A^\dagger(a_k, x), \psi_0^{\pm}(a_k, x)$.

При соблюдении условия форм-инвариантности (1.3.28) можно построить последовательность гамильтонианов, отвечающих иерархии потенциалов-партнеров: [65]

$$H^{(k)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V_-(x, a_k) + \sum_{j=1}^{k-1} g(a_j). \quad (1.3.29)$$

$$H^{(k+1)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V_-(x, a_{k+1}) + \sum_{j=1}^{k+1} g(a_j) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V_+(x, a_k) + \sum_{j=1}^{k-1} g(a_j). \quad (1.3.30)$$

Гамильтониан $H^{(k+1)}$ получается заменой $V_-(x, a_k) \rightarrow V_+(x, a_k) = V_-(x, f(a_k)) + g(a_k)$ в $H^{(k)}$, следовательно они являются суперсимметричными гамильтонианами-партнерами и их спектры идентичны, кроме основного состояния для $H^{(k)}$. Следовательно, процедура построения последовательности параметризованных гамильтонианов позволяет получить последовательность возбужденных уровней энергии и волновых функций исходного гамильтониана $H^{(0)} = H$. Можно показать, что собственные функции могут быть получены, начиная с функции основного состояния $\psi_0^{(-)}(x, a_{n+1})$ (без учета нормировки): [65]

$$\psi_0^{(-)}(x, a_k) = \exp\left(-\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int^x W(x, a_k) dx\right). \quad (1.3.31)$$

$$\psi_n^{(-)}(x, a_1) \approx A^2(x, a_1) A^\dagger(x, a_2) \dots A^\dagger(x, a_n) \psi_0^{(-)}(x, a_{n+1}). \quad (1.3.32)$$

Из этого уравнения следует важный вывод, что иерархия волновых функций, получающихся путем последовательного действия операторов связи на функцию основного состояния, отвечает иерархии гамильтонианов родственной структуры, но с различной параметризацией.

Полный спектр оператора H_- описывается следующим образом: [61, 65]

$$E_0^{(-)} = 0, \quad E_k^{(-)} = \sum_{j=1}^k g(a_j). \quad (1.3.33)$$

Принципиальным отличием процедуры построения волновой функции $\psi_n^{(-)}(x, a_1)$ из функции основного состояния (1.3.32) от аналогичной процедуры для гармонического осциллятора является то, что в последнем случае $a_1 = a_2 = \dots = a_{k+1} = \omega$, поэтому все волновые функции основного состояния для иерархии гамильтонианов $H^{(k)}, k = 0, 1, 2, \dots$ идентичны, что не имеет места в общем случае подхода на основе SUSY.

Применяем вышеизложенную теорию для одномерного осциллятора Морзе, нетрудно найти операторы сдвига и факторизуемый гамильтониан:

$$A = \frac{\hbar\alpha}{\sqrt{2\mu}} \left(\frac{1}{\alpha} \frac{d}{dx} - \sigma \exp(-\alpha x) + \sigma - \frac{1}{2} \right),$$

$$A^\dagger = \frac{\hbar\alpha}{\sqrt{2\mu}} \left(-\frac{1}{\alpha} \frac{d}{dx} - \sigma \exp(-\alpha x) + \sigma - \frac{1}{2} \right),$$

$$H_- = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 (\exp(-2\alpha x) - 2\exp(-\alpha x)) + \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} \left(\sigma - \frac{1}{2} \right)^2. \quad (1.3.34)$$

Отсюда видно, что факторизуемый гамильтониан отличается от исходного гамильтониана Морзе лишь на константу, которая соответствует энергии основного состояния.

1.3.4 Алгебраические лестничные операторы Морзе

Balantekin (1998) [66] развил теорию SUSY QM и показал, что в основе форм-инвариантности лежит алгебраическая структура. Было отмечено, что все виды форм-инвариантных потенциалов допускают построение лестничных операторов, для найденных форм-инвариантных потенциалов соблюдаются условия сдвига $a_2 = f(a_1) = a_1 + \eta$ (SUSY преобразование первого рода) либо масштабирования, $a_2 = f(a_1) = \lambda a_1$ (SUSY преобразование второго рода), при этом основные виды решаемых потенциалов принадлежат к первому классу [66]. Далее, условие форм-инвариантности (1.3.28) может быть переформулировано следующим образом:

$$A(a_1)A^\dagger(a_1) = A^\dagger(a_2)A(a_2) + g(a_1). \quad (1.3.35)$$

при этом замена переменных a_1 на a_2 для заданного оператора может быть достигнута путем преобразования подобия, [66-68]

$$\hat{T}(a_1)O(a_1)\hat{T}^{-1}(a_1) = O(a_2). \quad (1.3.36)$$

Необходимое замечание состоит в том, что данное условие дает алгебраическое соотношение между семейством гамильтониана, однако, состояния этих гамильтонианов относятся к разному Гильбертово пространству. Отмеченный нюанс будет дать нам отличающую от других авторов интерпретацию на дальнейшее обсуждение.

Таким образом, условие форм инвариантности для суперсимметричного преобразования первого порядка (1.3.36) будет иметь более компактный вид, если переписать его с помощью операторов, которые ввел Balantekin в своей работе [66]:

$$T(a_1) = \exp\left(\eta \frac{\partial}{\partial a_1}\right),$$

$$T^{-1}(a_1) = \exp(-\eta \frac{\partial}{\partial a_1}). \quad (1.3.37)$$

С помощью данного оператора и формулы Baker-Campbell-Hausdorff нетрудно реализовать преобразование подобия в (1.3.36), и отображает любую функцию от a_1 в функцию от a_2 . Далее, если введем

$$a_n = a_1 + (n-1)\eta. \quad (1.3.38)$$

то следует рекуррентное соотношение:

$$T(a_1)O(a_{n-1})T^{-1}(a_1) = O(a_n). \quad (1.3.39)$$

Применяем данную формулу в (1.3.35), введя следующие операторы:

$$\begin{aligned} B_+ &= A^\dagger(a_1)T(a_1), \\ B_- &= T^{-1}(a_1)A(a_1). \end{aligned} \quad (1.3.40)$$

тогда условие форм-инвариантности сводится к простому виду:

$$[B_-, B_+] = g(a_0). \quad (1.3.41)$$

Более того, факторизуемый гамильтониан (1.3.24) переписывается как

$$H_- = A^\dagger A = B_+ B_-. \quad (1.3.42)$$

Замечательное алгебраическое свойство (1.3.39) и упрощенная факторизация гамильтониана (1.3.42) принесет нетривиальное следствие, а именно, если $|\varphi_n\rangle$ – собственная функция гамильтониана H_- с собственным значением

$$E_n^{(-)} = \sum_{k=1}^n g(a_k), \text{ то } B_+|\varphi_n\rangle, B_-|\varphi_n\rangle \text{ будут также собственными функциями } H_- \text{ с}$$

собственными значениями $E_{n+1}^{(-)}, E_{n-1}^{(-)}$, соответственно. Действительно, поскольку:

$$H_- B_+ |\varphi_n\rangle = B_+ H_- |\varphi_n\rangle + [B_+, H_-] |\varphi_n\rangle. \quad (1.3.43)$$

где $[B_+, H_-] = [B_+, B_+ B_-] = B_+ g(a_0) = g(a_1) B_+$. В первом шаге использовалось правило Лейбница, а во втором шаге с правой стороны подставили тождественный оператор $I = T(a_1)T^{-1}(a_1)$ и использовали (1.3.39). Тогда,

$$H_- B_+ |\varphi_n\rangle = B_+ E_n^{(-)} |\varphi_n\rangle + g(a_1) B_+ |\varphi_n\rangle. \quad (1.3.44)$$

Следует отметить, что поскольку $E_n^{(-)} = \sum_{k=1}^n g(a_k)$, то в принципе оператор B_+ не коммутирует с $E_n^{(-)}$. Тогда для обеспечения справедливости расчёта снова с правой

стороны подставим $I = T(a_1)T^{-1}(a_1)$ и используем свойство (1.3.39), получим:

$$H_- B_+ |\varphi_n\rangle = \sum_{k=2}^{n+1} g(a_k) B_+ |\varphi_n\rangle + g(a_1) B_+ |\varphi_n\rangle = \sum_{k=1}^{n+1} g(a_k) B_+ |\varphi_n\rangle = E_{n+1}^{(-)} B_+ |\varphi_n\rangle. \quad (1.3.45)$$

Подобное доказательство также можно вывести для B_- . Более того, B_- аннигилирует основное состояние $B_- |\varphi_0\rangle = 0$ в силу $A(a_1) |\varphi_0\rangle = 0$. Эти замечательные свойства также были в случае гармонического осциллятора и утверждают, что операторы B_+, B_- являются алгебраическими лестничными операторами в данной задаче.

Прежде чем мы поступим к более детальному изучению лестничных операторов, сделаем несколько замечаний к данному выводу. Введение операторов (1.3.37) весьма носит нетривиальное значение с точки зрения математики и физики, поскольку, во-первых, когда оператор $T(a_1)$ действует на гладкую функцию от a_1 , получим разложение Тейлора по аргументу a_1 :

$$T(a_1)\varphi(a_1) = \sum_n \frac{1}{n!} \eta^n \frac{d^n \varphi(a_1)}{da_1^n} = \varphi(a_1 + \eta). \quad (1.3.46)$$

Во-вторых, с другой стороны, преобразование (1.3.39) может трактоваться как подобное преобразование не на параметр a_1 , а на оператор a_1 по той причине, что в формуле (1.3.37) ввели нетривиальный его сопряженный оператор $\frac{\partial}{\partial a_1}$. Однако, как

известно в квантовой механике, такие операторы не являются физическими, они не могут представляться как гладкая функция операторов координат и его сопряженного импульса. Во-третьих, как уже отмечено выше, семейство гамильтонианов действует отдельно на разные Гильбертово пространства, а оператор $T(a_1)$ отвечает за отображение между гамильтонианами над различными Гильбертово пространствами. Таким образом, оператор $T(a_1)$ не является автоморфизмом на Гильбертово пространстве гамильтониана H_- .

Первое замечание дает более явное понятие оператора $T(a_1)$ в исследуемой задаче, а именно, он отображает собственное состояние $\varphi_n(x, a_1)$ гамильтониана $H_-(x, a_1)$ в собственное состояние $\varphi_n(x, a_2)$ гамильтониана $H_-(x, a_2)$ из одного

Гильбертово пространства в другое. А второе замечание непосредственно приводит к усложнению алгебраического свойства операторов B_+, B_- , а именно, операторы B_+, B_- не коммутируют с большинством операторов в данной задаче, даже, как показалось выше, не коммутируют с функцией, которая содержит параметр a_1 . Для преодоления такой проблемы придется проверить все возможные коммутационные соотношения между всеми возникающими операторами. Третье замечание вместе с первой интерпретацией приводит к такому факту, что оператор $T(a_1)$ не возможно является унитарным оператором на пространстве $\{|\varphi_n\rangle\}_{n=0}$ (связанное подпространство гамильтониана H_-), следовательно, $T^{-1}(a_1)$ лишь является обратным отображением, а не его эрмитово-сопряженный оператор $T(a_1)$. И как в следствие, операторы B_+, B_- могут быть взаимно не сопряжены (Данное мнение отличается от идеи Балантекина и Фукуй. Доказательство может идти от противного: допустим B_+, B_- взаимно сопряжены, то место должно иметь равенство $\langle \varphi_n | B_+ B_- | \varphi_n \rangle, \langle \varphi_n | B_- B_+ | \varphi_n \rangle$. Однако, легко проверить по (1.3.44) что равенство не удовлетворяется. Подробно объяснение смотрим дальше). Такое anomalous свойство покажет необычное следствие при рассмотрении действия B_+, B_- на $|\varphi_n\rangle$.

На самом деле на практике еще возможно будет путаница, которую вызывает сложная форма параметра a_1 и η . Потому что в исследуемом потенциале обычно содержится несколько параметров, a_1 и η возможно зависят от некоторого общего параметра, так что показалось что они зависят друг от друга. Однако для самосогласованности выше всех формул от формулы (1.3.39) требует $[\eta, a_1] = \left[\eta, \frac{\partial}{\partial a_1} \right] = 0$, когда трактуются a_1 и η как операторы. Следовательно, η коммутирует со всеми операторами, возникающими в задаче. По этой причине рекомендуем использовать безразмерные параметры a_1 и η , тогда увидим, что η отождествляет единичный оператор.

Balantekin утвердил [66], что когда $g(a_1)$ линейно зависит от a_1 , в том случае

когда спектр гамильтониана $E_n^{(-)} = \sum_{k=1}^n g(a_k)$ квадратично зависит от n , то алгебра Ли, образуемая операторами $B_{\pm}, g(a_0)$ будет конечномерная:

$$[B_-, B_+] = g(a_0), \quad [B_{\pm}, g(a_0)] = \mp 2\eta^2 B_{\pm}. \quad (1.3.47)$$

если η не равен нулю, то алгебра будет либо $\mathfrak{su}(2)$, либо $\mathfrak{su}(1,1)$. Если η равен нулю, то будет алгебра Гейзенберг-Вейля. Для удобства дальнейшего обсуждения введем расширенные коммутационные соотношения:

$$\begin{aligned} [B_+, T^{-1}] &= \eta, \quad [B_-, T] = -\eta, \\ [B_+, T] &= -\eta T^2, \quad [B_-, T^{-1}] = \eta (T^{-1})^2. \end{aligned} \quad (1.3.48)$$

которые легко проверить с помощью (1.3.38-40), и

$$B_{\pm} O(a_n) = O(a_{n\pm 1}) B_{\pm}. \quad (1.3.49)$$

Переходим к рассмотрению действия $B_+|\varphi_n\rangle, B_-|\varphi_n\rangle$. Поскольку операторы B_+, B_- являются лестничными, то должны иметь место формулы:

$$\begin{aligned} B_+|\varphi_n\rangle &= C_n^+ |\varphi_{n+1}\rangle, \\ B_-|\varphi_n\rangle &= C_n^- |\varphi_{n-1}\rangle. \end{aligned} \quad (1.3.50)$$

Однако, как отмечено выше, операторы B_+, B_- взаимно не сопряжены, то мы не можем ожидать $C_n^+ = C_{n+1}^-$, причем, коэффициенты C_n^+, C_n^- также нельзя вычислить из условия нормировки $\langle \varphi_n | B_+ B_- | \varphi_n \rangle, \langle \varphi_n | B_- B_+ | \varphi_n \rangle$ (потому что нельзя действовать B_+, B_- на сопряженный вектор, иными словами, на бра). Чтобы вычислить C_n^+, C_n^- предлагаем начинать с формулы (1.3.27) с учетом того, что состояния $\varphi_n^{(+)}(x, a_1)$ гамильтониана $H_+(x, a_1)$ отождествляет $\varphi_n^{(-)}(x, a_2)$ гамильтониана $H_-(x, a_2)$, тогда:

$$\begin{aligned} A\varphi_{n+1}^{(-)}(x, a_1) &= \left(E_{n+1}^{(-)}(a_1)\right)^{1/2} \varphi_n^{(-)}(x, a_2), \\ A^\dagger \varphi_n^{(-)}(x, a_2) &= \left(E_{n+1}^{(-)}(a_1)\right)^{1/2} \varphi_{n+1}^{(-)}(x, a_1). \end{aligned} \quad (1.3.51)$$

здесь мы подставили $E_n^{(+)} = E_{n+1}^{(-)}$ и отметили $E_n^{(-)} = \sum_{k=1}^n g(a_k)$ зависит от a_1 . Более того заметим, что $\varphi_n^{(-)}(x, a_2) = T(a_1)\varphi_n^{(-)}(x, a_1)$. Для первой формулы с левой стороны умножим на $T^{-1}(a_1)$ и используем (1.3.39-41), получим:

$$\begin{aligned}
B_- \varphi_n^{(-)}(x, a_1) &= \left(E_n^{(-)}(a_0) \right)^{1/2} \varphi_{n-1}^{(-)}(x, a_1) = \left(\sum_{k=0}^{n-1} g(a_k) \right)^{1/2} \varphi_{n-1}^{(-)}(x, a_1), \\
B_+ \varphi_n^{(-)}(x, a_1) &= \left(E_{n+1}^{(-)}(a_1) \right)^{1/2} \varphi_{n+1}^{(-)}(x, a_1) = \left(\sum_{k=1}^{n+1} g(a_k) \right)^{1/2} \varphi_{n+1}^{(-)}(x, a_1).
\end{aligned} \tag{1.3.52}$$

В отличие от формулы (12) в статье Fukui [67] и формулы (2.17) в статье Balantekin [66], данный результат позволяет последовательное действие на собственное состояние $|\varphi_n\rangle$ и правило правильно сохраняет спектр гамильтониана:

$$B_+ B_- \varphi_n^{(-)}(x, a_1) = A^2(a_1) T(a_1) \left(E_n^{(-)}(a_0) \right)^{1/2} \varphi_{n-1}^{(-)}(x, a_1) = E_n^{(-)}(a_1) \varphi_n^{(-)}(x, a_1) \tag{1.3.53}$$

результат которого соответствует: $B_+ B_- \varphi_n^{(-)}(x, a_1) = H_- \varphi_n^{(-)}(x, a_1) = E_n^{(-)}(a_1) \varphi_n^{(-)}(x, a_1)$.

Аналогично можно посчитать:

$$B_- B_+ \varphi_n^{(-)}(x, a_1) = \left(E_{n+1}^{(-)}(a_0) \right)^{1/2} B_- \varphi_{n+1}^{(-)}(x, a_1) = E_{n+1}^{(-)}(a_0) \varphi_{n+1}^{(-)}(x, a_1) \tag{1.3.54}$$

результат которого правильно соответствует:

$$B_- B_+ \varphi_n^{(-)}(x, a_1) = (B_+ B_- + g(a_0)) \varphi_n^{(-)}(x, a_1) = \sum_{k=0}^n g(a_k) \varphi_n^{(-)}(x, a_1) = E_{n+1}^{(-)}(a_0) \varphi_{n+1}^{(-)}(x, a_1). \tag{1.3.55}$$

В конце заметим, что вышеизложенные формулы естественным образом вытекают из теории суперсимметрии. Для удобства и красоты перепишем гамильтониан в следующем виде:

$$H = B_+ B_- + E_0 = \frac{1}{2} (B_+ B_- + B_- B_+) + E_0 - \frac{1}{2} R(a_0), \tag{1.3.56}$$

последние два слагаемых являются константами. Такое обозначение не имеет никакого физического значение, лишь для удобства для сравнения с SU(2) моделью Лемуса.

В случае потенциала Морзе приведем обратное преобразование и выразим оператор импульса и координат Морзе $\xi = 1 - \exp(-\alpha x)$ для формулы (1.3.34), получим:

$$\begin{aligned}
\xi &= \frac{1}{2\sqrt{V_0}} (A + A^\dagger) + \frac{\hbar\alpha}{2\sqrt{2\mu V_0}}, \\
p_x &= -i\sqrt{\frac{\mu}{2}} (A - A^\dagger).
\end{aligned} \tag{1.3.57}$$

Подставим (1.3.40) и получим:

$$\xi = \frac{1}{2\sqrt{V_0}}(TB_- + B_+T^{-1}) + \frac{\hbar\alpha}{2\sqrt{2\mu V_0}},$$

$$p_x = -i\sqrt{\frac{\mu}{2}}(TB_- - B_+T^{-1}). \quad (1.3.58)$$

Данное соотношение, естественно, не дает никакого удобства при применении лестничных операторов в практической задаче Морзе. Однако, с помощью его можно дать объяснение о существовании разреженного матричного представление операторов импульса и криволинейной координаты и препятствии их строении через лестничные операторы. Из формулы (1.3.58) видно, что все препятствие выразить операторы импульса и координаты Морзе с помощью B_+, B_- заключается в операторе T . Если T был бы некоторый диагональный оператор, в частности, тождественный оператор, то оператор импульса и координаты Морзе бы простым образом выразил через лестничные операторы B_+, B_- , и следовательно, их матричное представление в заданном собственном базисе будет разреженное. Однако, если посмотреть на скалярный продукт $\langle \varphi_m(x, a_1) | T(a_1) | \varphi_n(x, a_1) \rangle = \langle \varphi_m(x, a_1) | \varphi_n(x, a_2) \rangle$, то можно видеть что пересечение волновой функции гамильтониана $H_-(x, a_1)$ и волновой функции $H_-(x, a_2)$ определяет матричный элемент данного оператора. Кроме такого случая, когда $\varphi_m(x, a_1), \varphi_n(x, a_2)$ ортогональны друг с другом, матрица $\langle \varphi_m(x, a_1) | T(a_1) | \varphi_n(x, a_1) \rangle$ в общем случае не является диагональным.

1.3.5 Введение в QNSB (Quasi Number State Basis)

Benedict & Molnar (1999) [69], Molnar et al. (2003) [38] и позднее Lemus et al. (2004) [70] предложили следующие Морзе-подобные базисные функции, называемые Quasi Number State Basis:

$$\Phi_n^\rho(y) = N(n, \rho) \times y^\rho \exp\left[-\frac{y}{2}\right] \times L_n^{2\rho-1}(y). \quad (1.3.59)$$

$$N(n, \rho) = \sqrt{\alpha n! / \Gamma(2\rho + n)}. \quad (1.3.60)$$

где ρ – произвольная константа, её выбор рассмотрим ниже. Сравнивая QNSB (1.3.59-60) с собственными волновыми функциями осциллятора Морзе (1.2.5),

очевидно, что отличие первых состоит, помимо нормировочного множителя, в отсутствии зависимости показателей степеней в координате и в присоединённом полиноме Лагерра от квантового числа, $y^{M(n)} \rightarrow y^\rho(x)$, $L_n^{2M(n)}(y) \rightarrow L_n^{2\rho-1}(y)$, что, в частности, приводит к бесконечномерности базиса QNSB.

Следует отметить, основное состояние QNSB по определению совпадает с волновой функции осциллятора Морзе, $\Phi_0^\rho \equiv \psi_0^\sigma$. Далее можно показать, что при выборе параметров операторов $A^\dagger(\zeta), A(\zeta)$ в виде суммы квантового числа и остатка от деления параметра кривизны $\tau = \sigma - 1/2$ нацело, $\zeta = \rho + n$, $\rho = \tau - [\tau]$, они приобретают свойства лестничных операторов, [38,70]

$$A(n + \rho)\Phi_n^\rho(y) \equiv K^- \Phi_n^\rho = C_n \Phi_{n-1}^\rho(y), \quad C_n = \sqrt{n(n + 2\rho - 1)}, \quad (1.3.61)$$

$$A^\dagger(n + \rho)\Phi_n^\rho(y) \equiv K^+ \Phi_n^\rho = C_{n+1} \Phi_{n+1}^\rho(y), \quad C_{n+1} = \sqrt{(n+1)(n + 2\rho)}. \quad (1.3.62)$$

Целесообразно ввести дополнительный оператор номера уровня K_0 (числа заполнения):

$$K_0 = -\frac{1}{2}[K_+, K_-] = \rho \hat{I} + \hat{n} = \zeta \hat{I}, \quad K_0 \Phi_n^\rho = (\rho + n) \Phi_n^\rho. \quad (1.3.63)$$

Представление операторов $A^\dagger(\sigma + n)$ $A(\sigma + n)$ в данном базисе как раз соответствует представлению генераторов K^+, K^- некомпактной алгебры Ли $su(1,1)$, которая имеет три генератора K^+, K^-, K_0 , удовлетворяющий коммутационным соотношениям:

$$[K_0, K_\pm] = \pm K_\pm, [K_+, K_-] = -2K_0. \quad (1.3.64)$$

Используя линейность суперсимметричных операторов $A, A^\dagger$ от $n + \rho$ можно показать, [38] что гамильтониан Морзе в представлении алгебры Ли $G_{su(1,1)} = \{K^+, K^-, K_0\}$ будет иметь вид:

$$\begin{aligned} H_M &= \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} (K^+ K^- - 2s K_0 + K_0^2 + s K^+ - K^+ K^0 + (s+1) K^- - K^- K_0) \\ &= \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \left(\frac{1}{2} (K^+ K^- + K^- K^+) + K_0^2 - (2s+1) K_0 \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} (K_0 (K^+ + K^-) + (K^+ + K^-) K_0) + (s + \frac{1}{2})(K^+ + K^-) \right) \end{aligned} \quad (1.3.65)$$

здесь гамильтониан записан в симметризованном виде, из которой очевидна его

эрмитовость. Матричный элемент гамильтониана Морзе для МПВФ имеет следующий вид:

$$\langle \Phi_n^\rho | H_M | \Phi_m^\rho \rangle = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} \left[(C_m^2 - \tau^2 + (m - [\tau])^2) \delta_{m,n} + ([\tau] - n) C_m \delta_{m,n+1} + ([\tau] - m) C_n \delta_{m+1,n} \right]. \quad (1.3.66)$$

Как легко видеть, матрица Гамильтона в этом случае имеет трехдиагональный вид, причем она состоит из двух блоков, один из которых относится к связанным состояниям $0 \leq n, m \leq [\tau]$ и имеет конечное число элементов, равное $[\tau] + 1$. Второй блок отвечает квантовому числу $m > [\tau]$ и его размерность бесконечна. Важно, что волновые функции QNSB $\Phi_m^\rho, m > [\tau]$, относящиеся к несвязанным состояниям, ортогональны собственным функциям связанных состояний осциллятора Морзе:

$$\langle \Phi_n^\rho | \psi_m^\sigma \rangle = 0, \quad m = 0, 1, \dots, [\tau], \quad n > [\tau]. \quad (1.3.67)$$

Можно далее показать [39], что для QNSB при добавлении возмущения вида y^n в гамильтониан его матричное представление будет $2n+1$ диагональным, что существенно упрощает задачу расчета матричных элементов для многомерных задач. В отличие от собственного базиса оператора Морзе, МПВФ образует полный набор, так что состояния вблизи энергии диссоциации должны описываться существенно лучше.

Коль скоро вид лестничных операторов K^-, K^+ для QNSB известен (см. (1.3.34) и (1.3.61-62)), через них можно алгебраически выразить координату Морзе $y = 2\sigma \exp(-\alpha x)$ и импульс по декартовой координате $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$: [39,70]

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx} = i\hbar \frac{\alpha}{2} (K_+ - K_-), \quad (1.3.68)$$

$$y = 2K_0 - (K_+ + K_-), \quad (1.3.69)$$

Bordoni с сотр. (2003) [39] успешно реализовал данный подход для одномерной матричной задачи на примере молекулы водорода, H_2 .

1.4 Вывод в главе 1

Итак, в данной главе была рассмотрена основная концепция одномерного потенциала Морзе, главная проблема его использования в многомерной

колебательной задаче. Построенные лестничные операторы осциллятора Морзе по разным теориям были рассмотрены, и были указаны их возможность и перспективы в применении многомерной колебательной задаче.

Лестничные операторы, построенные по теории факторизации, не могут быть применены в практике из-за отсутствия обратного преобразования к операторам импульса и координаты. Как следствие, в таком случае представление возмущенного потенциала было не возможно. Вибронная модель предложил нетрадиционный подход для описания колебательных уровней с помощью изоморфизма между алгебраическим гамильтонианом и гамильтонианом Морзе. Однако, в таком подходе понятие волновая функция была отброшена, и поэтому он не принят спектроскопистами и квантовохимическими расчётчиками. Операторы сдвига теории суперсимметрии и алгебраические лестничные операторы имеет нетривиальное значение с точки зрения математики, но для решения колебательной задачи молекул они оказываются неудобным.

В итоге, Морзе-подобная функция- Quasi Number State Basis, и соответствующие на ее лестничные операторы является отличным выбором благодаря разреженности матричных элементов физических величин и полноты базисных функций, причем все матричные элементы могут быть вычислены аналитическим образом. Такое достоинство, с одной стороны, может предложить точнее предсказание колебательных уровней по сравнению с собственным базисом Морзе. С другой стороны, разреженная матрица гамильтониан экономит затрату времени на его диагонализацию. Такое свойство покажет свою перспективу при рассмотрении многомерной колебательной задачи.

В следующей главе мы будем дальше рассматривать свойство таких базисных функций и их использование в многомерной задаче.

Глава 2. Построение многомерного колебательного гамильтониана

В первой главе мы рассмотрели все построенные лестничные операторы потенциала Морзе, особенное внимание было обращено на один из перечисленных вариантов – QNSB(quasi number state basis) и соответствующие лестничные операторы. Оказывается, что в одномерном случае данные лестничные операторы реализуют неприводимое представление некомпактной алгебры Ли $su(1,1)$, что приводит к упрощению построения разреженной матрицы операторов физических величин. В данной главе, мы обсудим возможность обобщения данной техники для многомерной колебательной задачи, а именно, построения многомерного колебательного гамильтониана в представлении генераторов некомпактной алгебры Ли $su(1,1)$.

Структура данной главы следующая: в разделе 2.1 будет кратко рассмотрено правило квантования гамильтониана, а именно, так называемое преобразование Подольского для построения оператора кинетической энергии в криволинейной системе координат; на его основе в разделе 2.2 будут обсуждены несколько вариантов для построения многомерного колебательного гамильтониана в представлении различных координат и в алгебраическом пространстве; затем в разделе 2.3 рассмотрен основной закон преобразования потенциальной поверхности между различными координатами. В конце этой главы для удобства в программировании всего вышеизложенного формализма мы введем нормальное упорядочение генераторов алгебры $su(1,1)$.

2.1 Правило Подольского и элемент объема

В общем случае многочастичный гамильтониан в декартовой системе координат принимает вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i m_i^{-1} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V(x) \right] \psi_x = E \psi_x \quad (2.1.1)$$

где $\int |\psi_x(x_1, \dots, x_n)|^2 dx_1 \dots dx_n = 1$. Если найдено преобразование координат $x_i = x_i(u_1, \dots, u_n)$ с метрическим тензором G_{ij} , то по тензорному анализу можно преобразовать Лапласиан в ковариантную формулу:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} g^{-1/2} \frac{\partial}{\partial u_i} \left(g^{1/2} G_{ij} \frac{\partial}{\partial u_j} \right) + V(u) \right] \psi_x = E \psi_x \quad (2.1.2)$$

где $g = \det G$, условие нормировки переходит к виду

$$\int |\psi_x(x_1, \dots, x_n)|^2 dx_1 \dots dx_n = \int |\psi_x(u_1, \dots, u_n)|^2 g^{1/2} du_1 \dots du_n = 1 \quad (2.1.3)$$

Но если введем $\psi_u(u_1, \dots, u_n) = g^{1/4} \psi_x(u_1, \dots, u_n)$, то условие нормировки становится:

$$\int |\psi_u(u_1, \dots, u_n)|^2 du_1 \dots du_n = 1 \quad (2.1.4)$$

Соответственно уравнение принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} g^{-1/2} \frac{\partial}{\partial u_i} \left(g^{1/2} G_{ij} \frac{\partial g^{-1/4} \psi_u}{\partial u_j} \right) + V(u) g^{-1/4} \psi_u = E g^{-1/4} \psi_u \quad (2.1.5)$$

Умножить $g^{1/4}$ слева, получим

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} g^{-1/4} \frac{\partial}{\partial u_i} \left(g^{1/2} G_{ij} \frac{\partial g^{-1/4} \psi_u}{\partial u_j} \right) + V(u) \psi_u = E \psi_u \quad (2.1.6)$$

Данная формула была введена Подольским в 1929 году [4] для корректного построения квантового гамильтониана в криволинейной системе координат.

Оператор кинетической энергии может быть дальше упрощаться:

$$\begin{aligned} T &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} g^{-1/4} \frac{\partial}{\partial u_i} \left(g^{1/2} G_{ij} \frac{\partial g^{-1/4}}{\partial u_j} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial u_i} \left(G_{ij} \frac{\partial}{\partial u_j} \right) + \frac{\hbar^2}{8} \sum_{i,j} \frac{\partial G_{ij}}{\partial q_i} \frac{\partial \ln g}{\partial q_j} + G_{ij} \left(\frac{\partial^2 \ln g}{\partial q_i \partial q_j} + \frac{1}{4} \frac{\partial \ln g}{\partial q_i} \frac{\partial \ln g}{\partial q_j} \right) \end{aligned} \quad (2.1.7)$$

2.2 Преобразование оператора кинетической энергии

Средне и высоковозбужденные колебательные состояния многоатомных молекул чаще рассчитывается в криволинейных (в том числе внутренних) координатах, чем в традиционных нормальных координатах, поскольку для описания колебания с большой амплитуды гамильтониан в данных координатах (или картинка локальных мод) представляет собой лучшее приближение к реальному случаю. Колебательный гамильтониан многоатомных молекул в представлении криволинейных координаты, в частности для трех-, четырех, пяти- и шести- атомных молекул, был обсужден рядом авторов [71-76] с использованием

компьютерной программы символической манипуляции [71-75]. Более общий колебательный-вращательный гамильтониан, введенный Meyer и Gunthard [22], позже Pickett [77], строится на основе формулы Подольской [4] и принимает вид:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i \mathbf{G}_{ij} p_j + V'(q) + V(q) \quad (2.2.1)$$

где q_i - произвольная (вращательная или колебательная) координата, а $p_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}$;

$\mathbf{G}_{ij}$ метрический тензор, который определяется преобразованием колебательных и вращательных координат; где

$$V'(q) = \frac{\hbar^2}{8} \sum_{i,j} \frac{\partial \mathbf{G}_{ij}}{\partial q_i} \frac{\partial \ln g}{\partial q_j} + \mathbf{G}_{ij} \left(\frac{\partial^2 \ln g}{\partial q_i \partial q_j} + \frac{1}{4} \frac{\partial \ln g}{\partial q_i} \frac{\partial \ln g}{\partial q_j} \right), g = (\det(\mathbf{G}_{ij}))^{-1} = \frac{\det I}{\det G} \quad (2.2.2)$$

так называемый псевдопотенциал, который следует из правила кинетической энергии Подольского. Особенное внимание надо обратить на нормирование волновой функции при использовании данного гамильтониана, элемент объема является $dq_1 \dots dq_{3N-3}$. Для корректного использования данной формулы для описания колебательного движения молекул (т.е. взять $3N-6$ колебательных членов и матрицы Wilson G в суммировании) главное препятствие заключается в аналитическом вычислении выражения $g = (\det(\mathbf{G}_{ij}))^{-1}$, которое в общем случае представляет собой сложную функцию от колебательных координат. Фактически на практике матрицы Wilson G и определитель g могут быть разложены в ряд Тейлора по колебательным координатам и численно вычисляются коэффициенты разложения с помощью метода конечных разностей [78]. В частности, для внутренних координат Frederick и Woynowod предложили общий подход для аналитического вычисления g и каждого члена в псевдопотенциале [79].

В данном разделе для обобщения одномерной задачи Морзе, базисной функции QNSB и соответствующих лестничных операторов во многомерном случае мы предлагаем три подхода для построения кинетической энергии многомерного гамильтониана, в котором будет удобно провести непосредственное использование лестничных операторов. Для качественной иллюстрации и дальнейшего тестового расчёта была выбрана трехатомная молекула. Как

обсуждалось в первой главе, попытка использования осциллятора Морзе для описания многомерной колебательной задачи была также исследована многими авторами [16,17,21,23,24,78,80], а преимущество использования базиса QNSB заключается во-первых, в полноте базиса по сравнению с собственным базисом Морзе; и во-вторых, в удобстве интегрировании матричных элементов и генерировании разреженной матрицы операторов физических величин [80]. Однако надо отметить, что главная проблема при обобщении одномерной колебательной задачи Морзе в многомерном случае заключается в неразделимости многомерной задачи вне гармонического приближения. Использование криволинейных (в частности внутренних) координат в колебательной задаче непосредственно приводит к появлению нетривиальной (и недиагональной) матрицы G Wilson, откуда следует взаимодействие между импульсами. Вместе с тем осциллятор Морзе дает лишь неплохое (лучше гармонического) нулевое приближение к валентному колебанию. А использование осциллятора Морзе для описания деформационного колебания в нулевом приближении, строго говоря, не совсем корректное особенно при описании движения большой амплитуды по той причине, что граничное условие становится периодическим, и элемента G матрицы между углами появляется (элемент G матрицы между углами зависит от угла, и из-за него будет появляться дополнительный нелинейный вклад перед $d^2/d\theta^2$ и $d/d\theta$, для колебания большой амплитуды их нельзя считать малым и пренебрегать). Несмотря на наличие данной проблемы, мы все таки считаем, что осциллятор Морзе может быть нулевым приближением для описания деформационного движения, а поиск более подходящего потенциала и техника его описания можно отложить.

Традиционный подход, который основывается на вариационном методе, был проведен во внутренних координатах следующим образом. Как уже отмечено выше, выражение кинетической энергии было выведено аналитическим образом при известной матрице G Wilson и задаваемого его якобиана g . Матрица Вильсона давно была обсуждена Wilson, Decius и Cross [3] с помощью метода s -вектор, её можно получить по следующей формуле:

$$G_{ij} = \sum_k m_k^{-1} B_{ik} B_{jk} \quad (2.2.3)$$

где $B_{ik} = \partial q_i / \partial x_k$ можно найти любым методом, например, методами конечной разности. Аналитическое выражение g [79] в чисто колебательном случае принимает вид:

$$g = \prod_{i=1}^{N-1} r_i^4 \prod_{j=1}^{N-2} \sin^2 \theta_j \quad (2.2.4)$$

В частности, для трехатомной молекулы кинетическая энергия имеет вид:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i G_{ij} p_j + V'(r_1, r_2, \theta), \\ p_1 &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial r_1}, p_2 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r_2}, p_3 \equiv p_\theta = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}, \\ G &= \begin{pmatrix} \frac{1}{\mu_1} & \frac{\cos(\theta + \theta_e)}{m_0} & -\frac{\sin(\theta + \theta_e)}{m_0 r_2} \\ \frac{\cos(\theta + \theta_e)}{m_0} & \frac{1}{\mu_2} & -\frac{\sin(\theta + \theta_e)}{m_0 r_1} \\ -\frac{\sin(\theta + \theta_e)}{m_0 r_2} & -\frac{\sin(\theta + \theta_e)}{m_0 r_1} & \frac{1}{\mu_1 r_1^2} + \frac{1}{\mu_2 r_2^2} - 2 \frac{\cos(\theta + \theta_e)}{m_0 r_1 r_2} \end{pmatrix}, \\ g &= r_1^4 r_2^4 \sin^2 \theta, \\ V'(r_1, r_2, \theta) &= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\cos(\theta + \theta_e)}{r_1 r_2} - \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{1}{\mu_1 r_1^2} + \frac{1}{\mu_2 r_2^2} - 2 \frac{\cos(\theta + \theta_e)}{m_0 r_1 r_2} \right) (1 + \text{Csc}^2(\theta + \theta_e)). \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

где $\frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_3}$, элемент объема для интегрирования является $dr_1 dr_2 d\theta$. Особое внимание надо обратить на расходимость псевдопотенциала когда $\theta + \theta_e$ равно 0 или π . Carter и Handy [71] показал, что данная сингулярность может быть убрана путем преобразования $H' = \sin^{-1/2}(\theta + \theta_e) H \sin^{1/2}(\theta + \theta_e)$, после преобразования элемента объема становится $\sin(\theta + \theta_e) dr_1 dr_2 d\theta$.

Базисная функция данного гамильтониана для вариационного расчёта может выбрана как произведение одномерных функций:

$$\Phi_{ijk}(r_1, r_2, \theta) = \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) \phi_k(\theta) \quad (2.2.6)$$

которое непосредственно приводит к факторизации интегрирования матричных элементов. $\phi_i(r_1), \phi_j(r_2)$ в качестве можно взять как QNSB:

$$\phi_n(r_i) = N_n y_i^{\rho_i} e^{-y_i/2} L_n^{2\rho_i-1}(y_i), y_i = 2\sigma_i e^{-\alpha_i(r_i-r_{ei})} \quad (2.2.7)$$

Для удобства дальнейшего подставления лестничных операторов r_i^{-1}, r_i^{-2} предлагается разложить по y_i или координатам Морзе $\xi_i = 1 - \frac{y_i}{2\sigma_i}$ до четвертого порядка в точке минимума. $\phi_k(\theta)$ предложено взять полином Лежандра Carter и Handy [71]

$$\phi_k(\theta) = \left(k + \frac{1}{2}\right)^{1/2} P_k(\cos \theta) \quad (2.2.8)$$

на основе полинома Лежандра все матричные элементы по переменной θ могут быть аналитическим образом вычислены, причем матрицы будут разреженные [80].

Альтернативный подход по данной схеме заключается в использовании базиса QNSB вместо полинома Лежандра (2.2.6) для описания угла. Для угла нужно ввести $\xi_\theta = 1 - e^{-\alpha_\theta(\theta-\theta_e)}$, следовательно, все тригонометрические функции в кинетической энергии разлагаются в ряд Тейлора по ξ_θ . Хотя подобные переменные не имеют периодичности, они могут быть использованы для описания локальных движений возле положения равновесия не слишком большой амплитуды. Преимущество данного подхода заключается в удобстве программирования и легко обобщить для многомерного случая.

Классический подход использования координаты Морзе, как показано выше, приводит к отдельной манипуляции кинетической энергии и потенциальной поверхности, т.е. кинетической энергии в представлении внутренних координат, а потенциальная функция в представлении координат Морзе (в представлении функциональной формы внутренних координат). По сравнению с внутренними координатами, использование координат Морзе обеспечивает компактность и глобальность потенциальной поверхности [81]. Однако, такой подход будет неудобен для рассмотрения кинетической энергии, если обобщить данную технику для более сложных молекул. По этой причине мы предлагаем свой подход, согласно которому полный формализм представляется в координатах Морзе.

Предположим, что координаты Морзе, которые определяются как $\xi_i = 1 - e^{-\alpha_i(q_i - q_{ie})}$ для всех внутренних координат (в том числе для угла) является

независимыми переменными. Тогда кинетическая энергия в координатах Морзе принимает вид:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_{\xi_i} G_{ij}(\xi) p_{\xi_j} + V'(\xi) \quad (2.2.9)$$

где $p_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \xi_i}$, соответственный элемент объема будет $d\xi_1 \dots d\xi_{3N-6}$. Тогда матрица G

Вильсона принимает вид:

$$G_{ij}(\xi) = \sum_k m_k^{-1} B_{ik} B_{jk} \frac{\partial \xi_i}{\partial q_k} \frac{\partial \xi_j}{\partial q_k} \quad (2.2.10)$$

где $\frac{\partial \xi_i}{\partial q_i} = \alpha_i (1 - \xi_i)$. Или, можно аналитическим образом получить её путем

преобразования G матрицы во внутренних координатах:

$$G_{ij}(\xi) = G_{ij}(q(\xi)) \alpha_i (1 - \xi_i) \alpha_j (1 - \xi_j) \quad (2.2.11)$$

Из определения координат Морзе и следует преобразование для метрики G_{ij} с диагональной матрицей перехода $diag[1, 1, 1, \alpha_1(1 - \xi_1), \dots, \alpha_{3N-6}(1 - \xi_{3N-6})]$. Поэтому по определению связи матрицы G и ее обратного определителя g находим:

$$g = \prod_{i=1}^{N-1} [r_{ei} - \alpha_i^{-1} \ln(1 - \xi_i)]^4 \prod_{j=1}^{N-2} \sin^2 [\theta_{ej} - \alpha_j^{-1} \ln(1 - \xi_j)] \prod_{k=1}^{3N-6} \alpha_k^{-2} (1 - \xi_k)^{-2} \quad (2.2.12)$$

Таким образом, псевдопотенциал $V'(\xi)$ можно разложить в ряд по методу конечных разностей с одной стороны. С другой стороны, в том случае когда известны аналитические выражения G и g , можно получить аналитическую форму $V'(\xi)$. Оба метода можно комбинировать для тестирования расчётов.

Теперь рассмотрим базисные функции. Прежде всего отметим, несмотря на введение вспомогательной величины $y = 2\sigma e^{-\alpha x}$, одномерная собственная функция и базис $qnsb$ нормируются в декартовой координате с элементом объема dx :

$$\int |\psi_x|^2 dx = 1 \quad (2.2.13)$$

Если гамильтониана Морзе перейдёт в представлении ξ , то он примет вид [82]:

$$\begin{aligned} H &= T + V \\ T &= -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} \frac{\partial}{\partial \xi} (1 - \xi)^2 \frac{\partial}{\partial \xi} - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{8\mu} \\ V &= V_0 \xi^2 \end{aligned} \quad (2.2.14)$$

с элементом объема $d\xi$. Следовательно, по формуле Подольского, базисная функция будет:

$$\begin{aligned}\psi_\xi &= \psi_x (\partial x / \partial \xi)^{1/2} = \psi_x \alpha^{-1/2} (1-\xi)^{-1/2}, \\ \int |\psi_\xi|^2 d\xi &= 1\end{aligned}\quad (2.2.15)$$

Таким образом, базис QNSB в представлении ξ имеет вид:

$$\Phi_n^\rho(\xi) = \sqrt{\frac{n!2\sigma}{\Gamma(2\sigma+n)}} \times (2\sigma(1-\xi))^{\rho-1/2} \exp[-\sigma(1-\xi)] \times L_n^{2\rho-1}(2\sigma(1-\xi)) \quad (2.2.16)$$

Преобразование оператора импульса из представления x в представление ξ введено Соопер [83]:

$$p_x = -i\hbar \frac{d}{dx} = -\frac{i\hbar}{2} \left(\frac{d}{d\xi} \frac{d\xi}{dx} + \frac{d\xi}{dx} \frac{d}{d\xi} \right) = -i\hbar \alpha \left((1-\xi) \frac{d}{d\xi} - \frac{1}{2} \right) \quad (2.2.17)$$

Таким образом, лестничные операторы на QNSB тождественно становятся:

$$\begin{cases} K_- = (1-\xi) \frac{d}{d\xi} - \frac{1}{2} + \sigma\xi + \hat{n} \\ K_+ = -(1-\xi) \frac{d}{d\xi} + \frac{1}{2} + \sigma\xi + \hat{n} \\ K_0 = \sigma + \hat{n} \end{cases} \leftrightarrow \begin{cases} \xi = 1 - \frac{1}{2\sigma} (2K_0 - (K_+ + K_-)) \\ (1-\xi) \frac{d}{d\xi} = \frac{1}{2} (K_- - K_+ + 1) \end{cases} \quad (2.2.18)$$

На основе свойства полинома Лагерра легко проверить, что действие этих операторов на (2.2.16) совпадает с (1.3.61) (действие лестничных операторов на базис).

$$\begin{aligned}K_0 \Phi_n^\rho(\xi) &= (n+\rho) \Phi_n^\rho(\xi) \\ K^+ \Phi_n^\rho(\xi) &= \sqrt{(n+1)(n+2\rho)} \Phi_{n+1}^\rho(\xi) . \\ K^- \Phi_n^\rho(\xi) &= \sqrt{n(n+2\rho-1)} \Phi_{n-1}^\rho(\xi)\end{aligned}\quad (2.2.19)$$

Для подставления (2.2.18) в (2.2.14) обратим внимание на первый член:

$$\left\langle \psi_\xi \left| \frac{\partial}{\partial \xi} (1-\xi)^2 \frac{\partial}{\partial \xi} \right| \psi_\xi \right\rangle = - \left\langle (1-\xi) \frac{d\psi_\xi}{d\xi} \left| (1-\xi) \frac{\partial \psi_\xi}{\partial \xi} \right\rangle \quad (2.2.20)$$

виду интегрирования по частям и самосопряженности ξ . Затем подставим (2.2.18):

$$- \left\langle (1-\xi) \frac{d\psi_\xi}{d\xi} \left| (1-\xi) \frac{\partial \psi_\xi}{\partial \xi} \right\rangle = \left\langle \psi_\xi \left| -\frac{1}{4} (K_+ K_- - K_- K_+ - K_+^2 - K_-^2 + 1) \right| \psi_\xi \right\rangle \quad (2.2.21)$$

виду сопряженности $(K_-)^\dagger = K_+$. В итоге мы придём к выводу:

$$\frac{\partial}{\partial \xi}(1-\xi)^2 \frac{\partial}{\partial \xi} = -\frac{1}{4}(K_+K_- - K_-K_+ - K_+^2 - K_-^2 + 1) \quad (2.2.22)$$

Подстав данную формулу в (2.2.14), мы получим выражение кинетической энергии:

$$T = -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{8\mu} (K_+^2 + K_-^2 - (K_+K_- + K_-K_+)) \quad (2.2.23)$$

которое совпадает с (3.4.3). Такую процедуру также и можно провести в многомерном случае.

В итоге вернемся в формулу (2.2.9). Для использования QNSB и лестничных операторов проведем тождественное преобразование:

$$\begin{aligned} T &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial \xi_i} G_{ij}(\xi) \frac{\partial}{\partial \xi_j} + V'(\xi) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial \xi_i} (1-\xi_i) \left[(1-\xi_i)^{-1} G_{ij}(\xi) (1-\xi_j)^{-1} \right] (1-\xi_j) \frac{\partial}{\partial \xi_j} + V'(\xi) \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \left((1-\xi_i) \frac{\partial}{\partial \xi_i} \right)^\dagger \left[(1-\xi_i)^{-1} G_{ij}(\xi) (1-\xi_j)^{-1} \right] \left((1-\xi_j) \frac{\partial}{\partial \xi_j} \right) + V'(\xi) \end{aligned} \quad (2.2.24)$$

$\left[(1-\xi_i)^{-1} G_{ij}(\xi) (1-\xi_j)^{-1} \right]$ и $V'(\xi)$ разложим в ряд до четвертого порядка по вышеизложенной процедуре. После этого ξ_i , $\left((1-\xi_i) \frac{\partial}{\partial \xi_i} \right)^\dagger$ и $\left((1-\xi_i) \frac{\partial}{\partial \xi_i} \right)$ можно непосредственно ввести лестничные операторы по (18) и (22). В конце еще раз обратим внимание на (2.2.11), можно сделать вывод, что

$$\left[(1-\xi_i)^{-1} G_{ij}(\xi) (1-\xi_j)^{-1} \right] = G_{ij}(q(\xi)) \alpha_i \alpha_j \quad (2.2.25)$$

Это означает, что в первом члене кинетической энергии (24) в центре сидит матрица G Вильсона для внутренних координат, которые выражаются через ξ_i .

2.3 Преобразование ангармонического силового поля

Рациональным способом представления кватеричной или секстичной поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы является использование нормальных координат Вильсона-Ельяшевича Q_r , линейно связанных с декартовыми координатами смещений X_a :

$$V(Q) = \frac{1}{2} \sum_r \lambda_r Q_r^2 + \frac{1}{6} \sum_r \sum_s \sum_t F_{rst} Q_r Q_s Q_t + \frac{1}{24} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u F_{rstu} Q_r Q_s Q_t Q_u \dots \quad (2.3.1)$$

Здесь λ_r – квадраты гармонических частот, а F_{rst}, F_{rstu} – кубические и квартичные силовые постоянные. Для их расчета необходимо построить серию конфигураций, смещенных в нормальных координатах, и провести численно-аналитическое дифференцирование энергии (доступно для любых квантово-механических методов расчета электронной структуры), ее первых (случай методов связанных кластеров, CCSD(T)) или вторых производных (например, метод Меллера-Плессета, MP2). Данная методика является хорошо отработанной и эффективной.

ППЭ, представленная в виде разложения (2.3.1), характеризует не молекулу, а ее конкретный изотопмер, поскольку нормальные координаты зависят от масс и подчиняются условиям Эккарта.[84_72hoу] Альтернативой этому представлению является использование геометрически определенных внутренних естественных координат S : растяжение связей, изгиб плоских валентных углов, выход атома из плоскости, заданной тремя другими валентно связанными атомами и деформация торсионного угла.

$$V(S) = \frac{1}{2} \sum_r \sum_s \phi_{rr} S_r^2 + \frac{1}{6} \sum_r \sum_s \sum_t \phi_{rst} S_r S_s S_t + \frac{1}{24} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \phi_{rstu} S_r S_s S_t S_u \dots \quad (2.3.2)$$

Координаты S являются криволинейными; они нелинейно зависят от декартовых смещений атомов. Ноу et al. (1972) [84] разработал схему преобразования ППЭ из представления (2.3.2) в представление (2.3.1), основанное на знании коэффициентов разложения координат S в ряд Тейлора по нормальным координатам Q_r , о чем будет подробнее сказано ниже.

Представление ППЭ (2.3.1) необходимо преобразовать в новое представление во внутренних Морзе-подобных координатах. Координаты $y = 2\sigma \exp(-\beta S)$ не подходят на их роль, поскольку обратная координата $S = -\beta^{-1} \ln(y / 2\sigma)$ не дифференцируема в нуле. Более удобной является независимая от дополнительного параметра σ Морзе-подобная координата $\xi = 1 - \exp(-\beta S)$, введенная в работах [85,86]. Обратная ей координата $S = -\beta^{-1} \ln(1 - \xi)$ имеет различную размерность и геометрический смысл в зависимости от того, относится ли она к координате растяжения связи (ангстрем) или к плоскому/двугранному углу

(радиан). Например, для координаты растяжения валентной связи она имеет следующий вид:

$$\xi_r = 1 - \exp(-\beta_r R_r^{(12)}) = 1 - \exp\left[-\beta_r \left((X_2 - X_1)^2 + (Y_2 - Y_1)^2 + (Z_2 - Z_1)^2\right)^{1/2}\right]. \quad (2.3.3)$$

а для координаты изгиба валентного угла координата принимает следующую форму:

$$\xi_r = 1 - \exp(-\beta_r \phi_r^{(123)}) = 1 - \exp\left[-\beta_r \times \arccos(\bar{e}_{21} \cdot \bar{e}_{23})\right]. \quad (2.3.4)$$

В таком случае ППЭ молекулы в координатах ξ_r представлена разложением

$$V(\xi) = \frac{1}{2} \sum_r \Phi_{rr} \xi_r^2 + \frac{1}{6} \sum_r \sum_s \sum_t \Phi_{rst} \xi_r \xi_s \xi_t + \frac{1}{24} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \Phi_{rstu} \xi_r \xi_s \xi_t \xi_u \dots \quad (2.3.5)$$

Вопросы преобразования ППЭ между представлениями в линейаризованных координатах (декартовых или нормальных) с одной стороны, и представлениями во внутренних естественных криволинейных координатах S обсуждались в работах [84,87,88]. Воспроизведем ключевые формулы из этих работ применительно к случаю Морзе-подобных координат, имеющих свою специфику. Координаты S_i выражаются через декартовы смещения X посредством разложения в ряд Тейлора: [84]

$$S_i = \sum_a B_i^a X_a + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b B_i^{ab} X_a X_b + \frac{1}{6} \sum_a \sum_b \sum_c B_i^{abc} X_a X_b X_c + \dots, \quad (2.3.6)$$

где коэффициенты $B_i^a, B_i^{ab}, B_i^{abc}$ и т.д., суть производные координат S_i по декартовым смещениям X_a , которые могут быть рассчитаны аналитически [89] или численно [87]. Соответствующее разложение Морзе-подобных координат ξ_r легко отыскивается из (2.3.6) из определения $\xi = 1 - \exp(-\beta S)$ согласно цепному правилу взятия производных:

$$B_i^a = \frac{d\xi_i}{dX_a} = \frac{d\xi_i}{dS_i} \frac{dS_i}{dX_a} = \left[\frac{\partial}{\partial S_i} (1 - \exp(-\beta_i S_i)) \right] B_i^a = \beta_i \exp(-\beta_i S_i) B_i^a. \quad (2.3.7)$$

и так далее для высших производных.

Альтернативным образом координаты S_i могут быть разложены в ряд Тейлора по нормальным координатам Q_r , линейно зависящим от декартовых смещений и учитывающим условия Эккарта:

$$S_i = \sum_r L_i^r Q_r + \frac{1}{2} \sum_r \sum_s L_i^{rs} Q_r Q_s + \frac{1}{24} \sum_r \sum_s \sum_t L_i^{rst} Q_r Q_s Q_t \dots \quad (2.3.8)$$

Здесь константы $L_i^r, L_i^{rs}, L_i^{rst}$ суть производные координат S_i по нормальным координатам Q и могут быть определены на основе коэффициентов $B_i^a, B_i^{ab}, B_i^{abc}$ с использованием матрицы Кроуфорда-Флетчера $Z = m^{-1} B^+ (L^{-1})^+$:

$$L_i^r \equiv \partial S_i / \partial Q_r = \sum_a \frac{\partial S_i}{\partial X_a} \frac{\partial X_a}{\partial Q_r} = \sum_a B_i^a Z_a^r, \quad (2.3.9)$$

$$L_i^{rs} \equiv \partial^2 S_i / \partial Q_r \partial Q_s = \sum_a \sum_b \frac{\partial^2 S_i}{\partial X_a \partial X_b} \frac{\partial X_a}{\partial Q_r} \frac{\partial X_b}{\partial Q_s} = \sum_a \sum_b B_i^{ab} Z_a^r Z_b^s, \quad (2.3.10)$$

$$L_i^{rst} \equiv \partial^3 S_i / \partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t = \sum_a \sum_b \sum_c \frac{\partial^3 S_i}{\partial X_a \partial X_b \partial X_c} \frac{\partial X_a}{\partial Q_r} \frac{\partial X_b}{\partial Q_s} \frac{\partial X_c}{\partial Q_t} = \sum_a \sum_b \sum_c B_i^{abc} Z_a^r Z_b^s Z_c^t, \quad (2.3.11)$$

Аналогичное (2.3.8) разложение Морзе-подобных координат ξ_r отыскивается с помощью соотношений вида

$$L_i^r = \frac{d \xi_i}{d Q_r} = \frac{d \xi_i}{d S_i} \frac{d S_i}{d Q_r} = \left[\frac{\partial}{\partial S_i} (1 - \exp(-\beta_i S_i)) \right] L_i^r = \beta_i \exp(-\beta_i S_i) L_i^r. \quad (2.3.12)$$

Знание коэффициентов $B_i^a, B_i^{ab}, B_i^{abc}$ и $L_i^r, L_i^{rs}, L_i^{rst}$ позволяет преобразовывать силовое поле из представления во внутренних криволинейных координатах S в новое представление в декартовых координатах (с помощью $B_i^a, B_i^{ab}, B_i^{abc}$) либо в представление в нормальных координатах (посредством $L_i^r, L_i^{rs}, L_i^{rst}$) с использованием формализма, предложенного в [84] и развитого в [90].

Обратное преобразование силового поля из нормальных координат ко внутренним криволинейным было впервые рассмотрено в [91] и развито в [90]. Оно требует знания производных $M_r^{ijk..} = d^{(n)} Q_r / d S_i^{(n)}$, которые рассчитываются на основе первых производных $d Q_r / d S_i$, совпадающих с элементами обратной матрицы форм колебаний и величин L_k^{st}, L_l^{stu} : [91]

$$M_r^i = \partial Q_r / \partial S_i = (L^{-1})_r^i, \quad (2.3.13)$$

$$M_r^{ij} = \partial^2 Q_r / \partial S_i \partial S_j = ? \sum_s \sum_t M_s^i M_t^j \left(\sum_k M_r^k L_k^{st} \right), \quad (2.3.14)$$

$$M_r^{ijk} = \partial^3 Q_r / \partial S_i \partial S_j \partial S_k =$$

$$= - \sum_s \sum_t \sum_u M_s^i M_t^j M_u^k \left(\sum_l M_r^l L_l^{stu} \right) - \sum_s \sum_t (M_s^i M_t^{jk} + M_s^j M_t^{ik} + M_s^k M_t^{ij}) \left(\sum_l M_r^l L_l^{st} \right). \quad (2.3.15)$$

Аналогичные формулы для производных декартовых координат $A_a^{ij\dots} = \partial^{(n)} X_a / \partial S_i \partial S_j \dots$ также были получены в работе [90] (формулы (25), (29) в [90]). В работе [90] описаны преобразования между силовыми постоянными в декартовых и внутренних координатах S с использованием матриц B и A . Эти преобразования нетрудно адаптировать для Морзе-подобных координат, используя соответствующие новые производные, например:

$$A_a^i = \frac{\partial X_a}{\partial \xi_i} = \sum_j \frac{\partial X_a}{\partial S_j} \frac{\partial S_j}{\partial \xi_i} = \left[m^{-1} B^+ (B m^{-1} B^+)^? \right]^i_a \left[\frac{d}{d \xi_i} (-\beta^{-1} \ln(1 - \xi_i)) \right]. \quad (2.3.16)$$

В этом выражении при суммировании остается только один коэффициент, поскольку координаты ξ независимы. Величины $M_r^i, M_r^{ij}, M_r^{ijk}$ также могут быть пересчитаны в производные по Морзе-подобным координатам следующим образом:

$$M_r^i = \frac{\partial Q_r}{\partial \xi_i} = \sum_j \frac{\partial Q_r}{\partial S_j} \frac{\partial S_j}{\partial \xi_i} = \frac{\partial Q_r}{\partial S_i} \frac{\partial S_i}{\partial \xi_i} = (L^{-1})_r^i \left[\frac{d}{d \xi_i} (-\beta_i^{-1} \ln(1 - \xi_i)) \right]. \quad (2.3.17)$$

Высшие производные $M_r^{ij}, M_r^{ijk} \dots$ находятся аналогично.

Искомое преобразование кватричного силового поля из представления в нормальных координатах в представление в Морзе-подобных координатах полностью аналогично формулам, предложенным в работе [91], с заменой величин $M_r^i, M_r^{ij}, M_r^{ijk}$ на величины $M_r^i, M_r^{ij}, M_r^{ijk}$. Преобразование квадратичных силовых постоянных, выраженных в нормальных координатах, в соответствующее постоянные в Морзе-подобных координатах выглядит следующим образом:

$$\Phi_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} = \sum_r \lambda_r M_r^i M_r^j. \quad (2.3.18)$$

Далее целесообразно использовать следующие обозначения:

$$N_x^{ij\dots} = \sum_r \sum_s \dots (L_x^{rs\dots} M_r^i M_s^j \dots), \quad (2.3.19)$$

Кубичные силовые постоянные в координатах ξ_i могут быть получены из силовых постоянных в нормальных координатах по формуле:

$$\Phi_{ijk} = \sum_r \sum_s \sum_t F_{rst} M_r^i M_s^j M_t^k - \left(\sum_x F_{ix} N_x^{jk} + \sum_x F_{jx} N_x^{ik} + \sum_x F_{kx} N_x^{ij} \right). \quad (2.3.20)$$

Далее, квартичные силовые постоянные в координатах ξ_i могут быть получены из силовых постоянных в нормальных координатах с использованием следующей формулы:

$$\begin{aligned} \Phi_{ijkl} = & \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u F_{rstu} M_r^i M_s^j M_t^k M_u^l - \\ & - \left(\sum_x F_{ix} N_x^{jkl} + \sum_x F_{jx} N_x^{ikl} + \sum_x F_{kx} N_x^{ijl} + \sum_x F_{lx} N_x^{ijk} \right) \\ & - \left(\sum_x \sum_y F_{xy} N_x^{ij} N_y^{kl} + \sum_x \sum_y F_{xy} N_x^{ik} N_y^{jl} + \sum_x \sum_y F_{xy} N_x^{ij} N_y^{jk} + \right. \\ & \left. - \left(\sum_x F_{ijx} N_x^{kl} + \sum_x F_{ikx} N_x^{jl} + \sum_x F_{ilx} N_x^{jk} + \sum_x F_{jlx} N_x^{ik} + \sum_x F_{jlx} N_x^{ik} + \sum_x F_{klx} N_x^{ij} \right) \right) \end{aligned} \quad (2.3.21)$$

Интересным фактом является относительная свобода в выборе масштабных коэффициентов для Морзе-подобных координат $\xi_i = 1 - \exp(-\beta_i S_i)$, устанавливающих зависимость между ними и геометрическими координатами S . Для определения физически значимых величин β_i необходимо рассмотреть одномерные срезы ППЭ вдоль координат S . Знание квадратичных, кубичных и квартичных силовых постоянных $\Phi_{ij}, \Phi_{ijk}, \Phi_{ijkl}$ позволяет рассчитать энергию диссоциации и кривизну потенциала в точке минимума, D_e, β . Силовые постоянные $\phi_{ij}, \phi_{ijk}, \phi_{ijkl}$ отыскиваются из $\Phi_{ij}, \Phi_{ijk}, \Phi_{ijkl}$ по формулам вида:

$$\phi_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \frac{\partial \xi_i}{\partial S_i} \frac{\partial \xi_j}{\partial S_j} = \Phi_{ij} \frac{\partial}{\partial S_i} [1 - \exp(-\beta_i S_i)] \frac{\partial}{\partial S_j} [1 - \exp(-\beta_j S_j)] = \beta_i \beta_j \Phi_{ij}. \quad (2.3.22)$$

Далее постоянные D_e, β могут быть определены различными способами.[92] Например, можно сопоставить коэффициенты разложения потенциала Морзе в ряд Тейлора $f_{rr}, f_{rrr}, f_{rrrr}$ с разложением потенциала (2.3.5) и из полученной системы уравнений найти D_e, β .[92] Альтернативно, зная силовые постоянные в нормальных координатах $\lambda_r, F_{rst}, F_{rstu}$ можно использовать теорию возмущений

второго порядка (VPT2) и отыскать гармоническую частоту и постоянную ангармоничности $\omega_e, \omega_e x_e$ по формулам, [92]

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\lambda_r}{\mu}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{2\beta^2 V_0}{\mu}}. \quad (2.3.23)$$

$$\omega_e x_e = \frac{1}{16} f_{rrrr}^{(4)} - \frac{5}{48} \frac{f_{rrr}^{(3)}}{\omega_e} \quad (2.3.24)$$

а на их основе рассчитать энергию диссоциации $D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}$ [93] и далее рассчитать

параметр β по формуле $\beta = \sqrt{\frac{f_{rr}}{2D_e}}$.

2.4 Нормальное упорядочивание генераторов алгебры $su(1,1)$

Нормальное упорядочение операторов рождения и уничтожения было впервые введено в квантовой теории поля для поля рождения и уничтожения фермионов или бозонов. В представлении вторичного квантования все операторы физических величин выражаются единственным образом через операторы рождения и уничтожения, а соединения понятия нормального упорядочения с теоремой Вико [94] и диаграммой Фейнмана дает яркое упрощение для классификации и вычисления матрицы рассеяния [94]. Позже оказывается для бозонов операторы рождения и уничтожения $a^\dagger, a$ вместе с оператором числа заполнения $n = a^\dagger a$ образует $h(4)$ алгебру [алгебру Гейзенберга, см. 95], и на её основе был введен супероператорный формализм для поиска решения чисто-операторного уравнения в канонической теории возмущений Ван Влека [7,25]. Комбинировать данный формализм с нормальным упорядочением, Sibert [96] успешно предложил систематический подход для решения ряда теории возмущений высокого порядка в теории колебании молекул. Более того, в нерелятивистской квантовой механике операторы рождения и уничтожения (или лестничные операторы) помогает интегрировать матричный элемент операторов вне зависимости от конкретного представления, и поэтому нормальное упорядочение предлагает помощь при систематическом вычислении матричных

элементов операторов физических величин в представлении лестничных операторов.

В данной работе новая базисная функция, так называемый QNSB, была найдена для осциллятора Морзе. Над данным базисом реализуется неприводимое представление алгебры $su(1,1)$, генераторы которой являются лестничными операторами, и соответственно, без труда выражаются гамильтониан, импульс и координату Морзе через них. Хотя на основе их алгебраического свойства пока еще не осуществляется теория возмущений, для систематического вычисления вариационного метода в данном разделе покажем, как вывести нормальное упорядочение полинома, составленного из генераторов алгебры $su(1,1)$.

Задача состоит в следующем: найти полином по нормальному упорядочению формулы:

$$K_0^a K_+^b K_-^c K_0^d K_+^e K_-^f \quad (2.4.1)$$

где a, b, c, d, e, f - целые числа, K_0, K_+, K_- представляют собой генераторы и лестничные операторы алгебры $su(1,1)$ и удовлетворяют коммутационным соотношениям: $[K_0, K_\pm] = \pm K_\pm, [K_+, K_-] = -2K_0$. Порядок операторов установлен как $:K_0^k K_+^l K_-^m := K_0^k K_+^l K_-^m$ (здесь используется обозначение Вейля, нормальное упорядочение оператора O обозначается как $:O:$). Для удобства дальнейшего вычисления введем формулы:

$$\begin{aligned} [K_0, K_\pm^n] &= \pm n K_\pm^n \\ [K_0^m, K_\pm^n] &= \sum_{k=1}^m (-1)^{k-1} \binom{m}{k} (\pm n)^k K_0^{m-k} K_\pm^n, \text{ для } n, m > 0 \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

где $\binom{m}{k} = \frac{m!}{(m-k)!k!}$ - биномиальный коэффициент. Доказательство идет по математической индукции. На основе данных формул можно показать, что (1) сводится к виду:

$$\begin{aligned}
& K_0^a K_+^b K_-^c K_0^d K_+^e K_-^f \\
&= K_0^{a+d} K_+^b K_-^c K_+^e K_-^f + \sum_{k=1}^d (-1)^k \binom{d}{k} (b)^k K_0^{a+d-k} K_+^b K_-^c K_+^e K_-^f + \sum_{k=1}^d \binom{d}{k} (c)^k K_0^{a+d-k} K_+^b K_-^c K_+^e K_-^f \\
&+ \sum_{k=1}^d \sum_{l=1}^{d-k} (-1)^l \binom{d}{k} \binom{d-k}{l} (b)^l (c)^k K_0^{a+d-l-k} K_+^b K_-^c K_+^e K_-^f \\
&= \left\{ K_0^{a+d} + \sum_{k=1}^d \left[(-1)^k \binom{d}{k} (b)^k + \binom{d}{k} (c)^k \right] K_0^{a+d-k} + \sum_{k=1}^d \sum_{l=1}^{d-k} (-1)^l \binom{d}{k} \binom{d-k}{l} (b)^l (c)^k K_0^{a+d-l-k} \right\} \times \\
&\times K_+^b K_-^c K_+^e K_-^f
\end{aligned} \tag{2.4.3}$$

При этом использовали правило Лейбница и перестановили $K_+^b K_0^{d-k} = K_0^{d-k} K_+^b + [K_+^b, K_0^{d-k}]$. Таким образом, можно видеть, что проблема сводится к упорядочению полинома $K_+^b K_-^c K_+^e K_-^f$. Для выполнения данного этапа введем вспомогательные формулы:

$$\begin{aligned}
[K_+, K_-^n] &= -2 \binom{n}{1} K_0 K_-^{n-1} - 2 \binom{n}{2} K_-^{n-1} \\
[K_+^n, K_-] &= -2 \binom{n}{1} K_0 K_+^{n-1} + 2 \binom{n}{2} K_+^{n-1}, n > 0
\end{aligned} \tag{2.4.4}$$

Доказательство также идет по математической индукции. Используя данную формул смотрим на полином $K_+^b K_-^c K_+^e K_-^f$:

$$\begin{aligned}
& K_+^b K_-^c K_+^e K_-^f \\
&= K_+^{b+1} K_-^c K_+^{e-1} K_-^f + (2cK_0 - 2cb + c(c-1)) K_+^b K_-^{c-1} K_+^{e-1} K_-^f \\
&\equiv K_+^{b+1} K_-^c K_+^{e-1} K_-^f + g(b, c) K_+^b K_-^{c-1} K_+^{e-1} K_-^f
\end{aligned} \tag{2.4.5}$$

где $g(b, c) \equiv 2cK_0 - 2cb + c(c-1)$, введение данного обозначения для удобства дальнейшего рассмотрения. Обратим внимание на $g(b, c)$, при $c=0$ $g(b, c)=0$, что приводит к бесограниченному выводу. Данная формула может трактоваться как рекуррентная формула для понижения степени e . Например, если четыре раз применяем данную формулу то получим:

$$\begin{aligned}
& K_+^b K_-^c K_+^e K_-^f \\
&= K_+^{b+4} K_-^c K_+^{e-4} K_-^f \\
&+ (g(b, c) + g(b+1, c) + g(b+2, c) + g(b+3, c)) K_+^{b+3} K_-^{c-1} K_+^{e-4} K_-^f \\
&+ \left(g(b, c)g(b, c-1) + g(b, c)g(b+1, c-1) + g(b, c)g(b+2, c-1) \right. \\
&\quad \left. + g(b+1, c)g(b+1, c-1) + g(b+1, c)g(b+2, c-1) + g(b+2, c)g(b+2, c-1) \right) K_+^{b+2} K_-^{c-2} K_+^{e-4} K_-^f \\
&+ \left(g(b, c)g(b, c-1)g(b, c-2) + g(b, c)g(b, c-1)g(b+1, c-2) \right. \\
&\quad \left. + g(b, c)g(b+1, c-1)g(b+1, c-2) + g(b+1, c)g(b+1, c-1)g(b+1, c-2) \right) K_+^{b+1} K_-^{c-3} K_+^{e-4} K_-^f \\
&+ g(b, c)g(b, c-1)g(b, c-2)g(b, c-3) K_+^b K_-^{c-4} K_+^{e-4} K_-^f
\end{aligned} \tag{2.4.6}$$

Наблюдать эти формулы и можно видеть, что существует правило:

$$\begin{aligned}
& K_+^b K_-^c K_+^e K_-^f \\
&= \sum_{m, n=0}^{m+n=p} \underbrace{\sum_{a_1=0}^m \sum_{a_2=0}^{a_1} \cdots \sum_{a_i=0}^{a_{i-1}}}_n \prod_{i=1}^n g(b+a_i, c-i+1) K_+^{b+m} K_-^{c-n} K_+^{e-p} K_-^f
\end{aligned} \tag{2.4.7}$$

т.е. задаем число понижения p на второй K_+ , то первое суммирование разделяет на $p+1$ слагаемых. Каждое слагаемое состоит из n произведений функции $g(b+a_i, c-i+1)$, и по очереди суммирует по n индексам. Очевидно, что мы хотим понизить степень второго K_+ до нуля, т.е. $p=e$, тогда получим:

$$\begin{aligned}
& K_+^b K_-^c K_+^e K_-^f \\
&= \sum_{m, n=0}^{m+n=e} \underbrace{\sum_{a_1=0}^m \sum_{a_2=0}^{a_1} \cdots \sum_{a_i=0}^{a_{i-1}}}_n \prod_{i=1}^n g(b+a_i, c-i+1) K_+^{b+m} K_-^{c-n+f} \\
&= \sum_{m=0}^e \underbrace{\sum_{a_1=0}^m \sum_{a_2=0}^{a_1} \cdots \sum_{a_i=0}^{a_{i-1}}}_{e-m} \prod_{i=1}^{e-m} [2K_0(c-i+1) - 2(c-i+1)(b+a_i) + (c-i+1)(c-i)] K_+^{b+m} K_-^{c-e+m+f}
\end{aligned} \tag{2.4.8}$$

при этом мы сняли одно суммирование по n .

Резюмируя вышеизложенные формулы (2.4.3) и (2.4.8), мы получим формулу нормального упорядочения:

$$\begin{aligned}
& K_0^a K_+^b K_-^c K_0^d K_+^e K_-^f \\
& = \left\{ K_0^{a+d} + \sum_{k=1}^d \left[(-1)^k \binom{d}{k} (b)^k + \binom{d}{k} (c)^k \right] K_0^{a+d-k} + \sum_{k=1}^d \sum_{l=1}^{d-k} (-1)^l \binom{d}{k} \binom{d-k}{l} (b)^l (c)^k K_0^{a+d-l-k} \right\} \times \\
& \times \sum_{m=0}^e \underbrace{\sum_{a_1=0}^m \sum_{a_2=0}^{a_1} \cdots \sum_{a_i=0}^{a_{i-1}}}_{e-m} \prod_{i=1}^{e-m} [2K_0(c-i+1) - 2(c-i+1)(b+a_i) + (c-i+1)(c-i)] K_+^{b+m} K_-^{c-e+m+f}
\end{aligned} \tag{2.4.9}$$

Данная формула дает упрощение при программировании весь формализм в Фортране при рассмотрении многомерного колебательного гамильтониана и генерировании его матрицу. Аналогичным образом можем вывести нормальное упорядочение для алгебры Ли $\mathfrak{su}(2)$ теории углового момента, что сможет дать яркое упрощение при рассмотрении вращательного контактного преобразования канонической теории возмущений Ван Влека.

2.5 Вывод к главе 2

Итак, в данной главе сначала было рассмотрено основное правило построения многомерного гамильтониана в произвольной системе координат, затем были обсуждены три варианта построения оператора кинетической энергии для реализации нашей задачи. При этом большой интерес был обращен на последний вариант, поскольку конечная цель нашей работы заключается в описании возбужденных состояний многоатомных молекул произвольного размера. Для полного описания гамильтониана дальше было введено преобразование силового поля. И в конце этой главы мы вывели формулу для нормального упорядочения генераторов алгебры Ли $\mathfrak{su}(1,1)$.

Таким образом, генерирование матрицы гамильтониана будет осуществляться следующим образом: во-первых, используется квантово-химический метод для расчёта ангармонического силового поля фиксированного электронного состояния исследуемой молекулы в нормальных координатах, затем преобразуем их в представление координат Морзе. Оператор кинетической энергии, псевдопотенциал и ангармонический потенциал выражаются через генераторы алгебры $\mathfrak{su}(1,1)$ с помощью формулы (2.2.18). При этом разные наборы

генераторов, относящихся к разным степеням свободы, друг от друга не зависят. Матричный элемент гамильтониана может быть аналитически вычислен (при известии аналитического выражения псевдопотенциала), например, непосредственно в пакете программы Wolfram Mathematica с блоком Quantum, или с помощью языка программирования Фортрана после упорядочения всех генераторов алгебры Ли с помощью формулы (2.4.9). Уравнение Шредингера с полученным матричным элементом может решаться, например, с помощью вариационного метода для малых молекул, или с помощью метода колебательного самосогласованного поля для молекул среднего размера.

В итоге, в данной главе мы обобщили технику QNSB в многомерном случае. Следовательно, будем проводить тестовый расчёт простой молекулы с помощью предложенного подхода в данной главе.

Глава 3 Численный пример

В данной главе на примере двухатомной молекулы фтористого водорода рассматриваются результаты расчета квантованных уровней колебательного состояния с использованием теории возмущений второго и четвертого порядков и гармоническим осциллятором в качестве нулевого приближения, результат расчёта методом дискретных переменных (Discrete Variable representation, DVR) и результат, получаемый на основе вариационной задачи с Морзе-подобным базисом (QNSB) и вибронной модели SU(2).

3.1 Расчет коэффициентов силового поля

Для расчёта секстичного силового поля с помощью программы Gaussian [97] и квантово-механической модели CCSD(T)/aug-cc-pVTZ была проведена оптимизация межъядерного расстояния и рассчитаны значения электронной энергии в узлах 11-точечной сетки с шагом 0.02 Å. Величина межъядерного расстояния получилась равной 0.917688Å. Далее величины энергий в узлах сетки были шестикратно численно продифференцированы с помощью стандартных конечно-разностных формул, полученные результаты представлены в Табл. 3.1.

Таблица 3.1

Секстичное силовое поле молекулы HF (единицы: $\text{attoJ} \times \text{Å}^{-n}$) и коэффициенты разложения по координатам Морзе $\xi = 1 - \exp(-\alpha x)$, единицы: $\text{attoJ} = 10^{-11} \text{ erg}$.

Набор I: $\alpha = 2.2228186 \text{ Å}^{-1}$. Набор II: $\alpha = 2.2538285 \text{ Å}^{-1}$.

Схема	$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = f^{(2)}$	$\frac{\partial^3 E}{\partial x^3} = f^{(3)}$	$\frac{\partial^4 E}{\partial x^4} = f^{(4)}$	$\frac{\partial^5 E}{\partial x^5} = f^{(5)}$	$\frac{\partial^6 E}{\partial x^6} = f^{(6)}$
7 точек	9.6731701	-70.927348	473.71855	-3398.1636	26057.465
<u>9 точек</u>	<u>9.6731699</u>	<u>-70.929270</u>	<u>473.72626</u>	<u>-3370.6983</u>	<u>25892.340</u>
11 точек	9.6731699	-70.929255	473.72618	-3370.9550	25894.062
(набор I) a_n	0.97888297	-0.09748849	0.09128962	0.03153169	0.02176216
<u>(набор II)</u> a_n	<u>0.95213183</u>	<u>-0.08041947</u>	<u>0.08891002</u>	<u>0.03339161</u>	<u>0.02289238</u>

Для преобразования секстичного силового поля из декартовой координаты в

координату Морзе $\xi = 1 - \exp(-\alpha x)$ необходимо разложить обратную функцию $x = -\alpha^{-1} \ln(1 - \xi)$ в ряд Тейлора при $\xi = 0$:

$$x = \alpha^{-1} \left(\xi + \frac{\xi^2}{2} + \frac{\xi^3}{3} + \frac{\xi^4}{4} + \frac{\xi^5}{5} + \frac{\xi^6}{6} + \dots \right) \quad (3.1.1)$$

и подставить этот полином в разложение энергии в ряд по декартовой координате:

$$V(x) = \frac{1}{2} f^{(2)} x^2 + \frac{1}{6} f^{(3)} x^3 + \frac{1}{24} f^{(4)} x^4 + \frac{1}{120} f^{(5)} x^5 + \frac{1}{720} f^{(6)} x^6 + \dots \quad (3.1.2)$$

Группируя далее члены при одинаковых степенях координаты Морзе, получим:

$$\begin{aligned} V(\xi) = & \left(\frac{1}{2} f^{(2)} \alpha^{-2} \right) \xi^2 + \left(\frac{1}{2} f^{(2)} \alpha^{-2} + \frac{1}{6} f^{(3)} \alpha^{-3} \right) \xi^3 + \\ & + \left(\frac{11}{24} f^{(2)} \alpha^{-2} + \frac{1}{4} f^{(3)} \alpha^{-3} + \frac{1}{24} f^{(4)} \alpha^{-4} \right) \xi^4 + \\ & + \left(\frac{5}{12} f^{(2)} \alpha^{-2} + \frac{7}{24} f^{(3)} \alpha^{-3} + \frac{1}{12} f^{(4)} \alpha^{-4} + \frac{1}{120} f^{(5)} \alpha^{-5} \right) \xi^5 + \\ & + \left(\frac{137}{360} f^{(2)} \alpha^{-2} + \frac{5}{16} f^{(3)} \alpha^{-3} + \frac{17}{144} f^{(4)} \alpha^{-4} + \frac{1}{48} f^{(5)} \alpha^{-5} + \frac{1}{720} f^{(6)} \alpha^{-6} \right) \xi^6 + \dots \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

Для удобства перепишем формулу (3.1.3) в виде:

$$V(\xi) = a_2 \xi^2 + a_3 \xi^3 + a_4 \xi^4 + a_5 \xi^5 + a_6 \xi^6 \dots \quad (3.1.4)$$

Сравнивая это выражение с видом потенциала Морзе (1.2.1) видно, что коэффициент a_2 при квадрате координаты совпадает с энергией диссоциации для чисто потенциала Морзе:

$$a_2 \equiv V_0 = \frac{1}{2} f^{(2)} \alpha^{-2}. \quad (3.1.5)$$

Для определения величины коэффициента α необходимо знать величину V_0 , или наоборот. Можно предложить несколько вариантов решения проблемы.

Энергию диссоциации двухатомной молекулы можно определить как разность энергии образования молекулы и атомов из ядер и электронов. Расчетное значение $V_0 = 49278 \text{ см}^{-1}$ (0.97888297 attoJ) в этом случае хорошо воспроизводит экспериментальную величину 49380 см^{-1} , ошибка равна 0.2% . Используя формулу $\alpha = \sqrt{f^{(2)} / 2V_0}$, получим величину параметра кривизны потенциала: $\alpha = 2.2228186 \text{ Å}^{-1}$, которой отвечает набор параметров a_n номер I (см. Табл. 1). Однако, для многоатомной молекулы этот подход очевидно непригоден. Более того, при

использовании модельного потенциала (3.14) энергия диссоциации определена как ее значение при $x \rightarrow \infty$, что соответствует единичному значению координаты Морзе, $\xi \rightarrow 1$. Следовательно, согласно (3.1.4) экспериментальной величине энергии диссоциации D_e соответствует сумма всех коэффициентов разложения:

$$D_e = V_0 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6 + \dots \quad (3.1.6)$$

После подстановки в (3.1.3) величин производных $f^{(n)}$ и энергии диссоциации D_e , равной энергии образования молекулы при условии $\xi \rightarrow 1$ получается уравнение 6-ой степени относительно α , которое может быть решено численно, однако это не совсем удобно и непригодно для многоатомной молекулы.

Другим достаточно известным методом определения параметров осциллятора Морзе по набору производных от энергии по декартовой координате является сравнение их с коэффициентами разложения в ряд собственно потенциала Морзе. Разложим его в ряд по декартовой координате:

$$V(x) = V_0 \alpha^2 x^2 - V_0 \alpha^3 x^3 + \frac{7}{12} V_0 \alpha^4 x^4 - \frac{1}{4} V_0 \alpha^5 x^5 + \frac{31}{360} V_0 \alpha^6 x^6 + O(x^7). \quad (3.1.7)$$

Приравнявая коэффициенты при степенях x^n в (3.1.2) и (3.1.7), получим систему уравнений:

$$V_0 \alpha^2 = \frac{1}{2} f^{(2)}, \quad -V_0 \alpha^3 = \frac{1}{6} f^{(3)}, \quad V_0 \alpha^4 = \frac{1}{14} f^{(4)}, \quad -V_0 \alpha^5 = \frac{1}{30} f^{(5)}, \quad V_0 \alpha^6 = \frac{1}{62} f^{(6)}. \quad (3.1.8)$$

Из нее следует следующая формула:

$$\alpha = -\frac{1}{3} \frac{f^{(3)}}{f^{(2)}}. \quad (3.1.9)$$

Подставляя значения производных, получим величину $\alpha = 2.6105365 \text{ \AA}^{-1}$, которая достаточно сильно уклоняется от полученной по формуле $\alpha = \sqrt{f^{(2)} / 2V_0}$. Более того, для некоторых симметризованных координат $\alpha = f^{(3)} = 0$.

Третьим вариантом определения энергии диссоциации является аналитическое решение для гамильтониана Морзе (1.2.11-12), из которого следует следующее соотношение для V_0 :

$$V_0 = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}. \quad (3.1.10)$$

Постоянная ангармоничности может быть найдена из теории возмущений второго порядка на основе квартичного силового поля. Использование формулы (3.1.10) дает значение $V_0 = 47931 \text{ см}^{-1}$, что воспроизводит экспериментальную величину с ошибкой порядка 3%. Отвечающая ей величина $\alpha = 2.2538285 \text{ Å}^{-1}$, которой отвечает набор параметров a_n номер II (см. Табл. 1). Этот метод вполне подходит для многомерной задачи и его целесообразно взять в качестве основного.

Для оценки результатов расчета колебательных уровней, получаемых с помощью вариационной задачи на основе Морзе-подобных волновых функций, целесообразно провести сравнение с обычным методом теории возмущений второго и четвертого порядков, а также с методом представления дискретных переменных (Discrete variable representation, DVR).

3.2 Метод дискретных переменных

Discrete Variable representation method (DVR), или так называемый “pseudo-spectral method” является одним из численных методов, применяемых для решения частного дифференциального уравнения в прикладной математике. В вариационном методе матричное представление операторов кинетической энергии и потенциальной функций строится в выбранном базисе, затем диагонализуется, при этом ключевой шаг заключается в интегрировании матричных элементов в определенном базисе, который приводит к затрате большинства времени и трудов. Однако, данный шаг и может выполняться численным образом путем разделения пространства интегрирования в виде сеток и перехода из интегрирования в суммирование по дискретным переменным. Применение данного метода в прямой колебательно-вращательной задаче для молекулярной системы позволяет получить самые точные предсказания состояний по сравнению с рядом других методов (особенно, для высоковозбужденных состояний) [98]. Так что он может считаться одним из критериев проверки построенной нами модели. Пропуская громоздкую и строгую математическую базу, мы сначала кратко рассмотрим реализацию метода DVR в одномерном случае, затем покажем правило использования программы Duo [99], построенной Yurchenko, на которой реализуется решение одномерной

молекулярной задачи методом DVR. В конце представим полученный по DVR методу результат.

Пусть имеется набор точек в конфигурационном пространстве $\{x_\alpha\}_{\alpha=1}^N$, представим волновую функцию с помощью её значений в этих точках:

$$\psi(x) \rightarrow (\psi(x_1), \psi(x_2), \dots, \psi(x_N))^T \equiv \vec{\psi} \quad (3.2.1)$$

При заданном наборе базисных функций $\{\varphi_i\}_{i=1}^n$,

$$\psi(x_\alpha) = \sum_{i=1}^n a_i \varphi_i(x_\alpha) \quad (3.2.2)$$

В том случае, когда расстояния между соседними точками равны, $\Delta x = x_\alpha - x_{\alpha-1}$, матричный элемент потенциальной функции будет:

$$V_{i,j} = \sum_{\alpha=1}^{N-1} \varphi_i^\dagger(x_\alpha) V(x_\alpha) \varphi_j(x_\alpha) \Delta x \quad (3.2.3)$$

Базисная функция, в обычном случае, выбирается как гауссиан, тригонометрическая функция (sin) или sinc функция (вариант программы Duo). Более интересное заключается в интегрировании кинетической энергии,

$$T_{i,j} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha=1}^{N-1} \varphi_i^\dagger(x_\alpha) \varphi_j''(x_\alpha) \Delta x \quad (3.2.4)$$

Данная формула может быть вычислена аналитически при заданной базисной функции, например, sin (функция в разложении Фурье), или может вычислена с некоторым допущением. Пусть координата x ограничивается в интервале (a,b) , который равномерно разбивается на N отрезков, тогда

$$\begin{aligned} x_\alpha &= a + \frac{(b-a)\alpha}{N}, \alpha = 1, \dots, N-1 \\ \Delta x &= \frac{b-a}{N} \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

Фурье функция принимает вид:

$$\varphi_i = \left(\frac{2}{b-a} \right)^{1/2} \sin \left(\frac{i\pi(x-a)}{b-a} \right), i = 1, \dots, N-1 \quad (3.2.6)$$

Подставляя (3.2.5), (3.2.6) в (3.2.4), получим

$$T_{i,j} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{2}{N} \sum_{\alpha=1}^{N-1} \alpha^2 \sin \left(\frac{i\pi\alpha}{N} \right) \sin \left(\frac{j\pi\alpha}{N} \right) \quad (3.2.7)$$

после громоздкого вычисления получим [100]

$$T_{i,j} = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(-1)^{i-j}}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left\{ \frac{1}{\sin^2[\pi(i-j)/2N]} - \frac{1}{\sin^2[\pi(i+j)/2N]} \right\}, i \neq j \\ \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left\{ \frac{2N^2+1}{3} - \frac{1}{\sin^2(\pi i/N)} \right\}, i = j \end{cases} \quad (3.2.8)$$

Когда a - b и N достаточно большие, формула сводится к виду [100]:

$$T_{i,j} = \frac{\hbar^2}{2m\Delta x^2} (-1)^{i-j} \begin{cases} \pi^2/3, i = j \\ \frac{2}{(i-j)^2}, i \neq j \end{cases} \quad (3.2.9)$$

Данная формула применяется в программе Duo [99] для диагонализации гамильтониана.

В данной работе используется программа Duo для расчёта колебательных энергий двухатомной молекулы HF. Необходимые команды представляются в таблице 3.2, а полученный результат расчёта с экспериментальными значениями представлены в таблице 3.3.

Требуемые команды в программе Дио

Masses 18.99840500 1.00782522	Массы двух атомов в молекуле, в единице Daltons (молекула HF)
nstates 1	Количество введенных PES (в данном случае 1)
SYMMETRY Cs(M)	Симметрия молекул, для гомоядерных молекул $C_{2v}(M)$, для гетероядерных молекул $C_s(M)$
Jrot 0.0	Полный угловой момент (0)
grid npoints range	Характеристики сеток, Количество точек Область определения (r_{min} , r_{max} соответственно, причем требуется $r_{min} > 0$)
VibrationalBasis vmax 10	Количество используемых колебательных базисов
poten 1 name "Morse" type MORSE lambda 0 mult 1 symmetry + units angstroms cm-1 values v0 r0 a0 De	Характеристики первого потенциала Название Тип функции: Morse, EMO (extended morse oscillator), MLR (morse Long-Range), MMorse (modified-morse), polynomial, dunham, SPF и т.д. (см. пособие) Квантовое число Λ Вырождение $2S+1$ Симметрия для Σ Размерность для энергии и расстояния, по умолчанию angstroms cm ⁻¹ Параметр V_0 r_e кривизна потенциала энергия диссоциации

Результат расчёта по методу DVR с возмущенным квартичным потенциалом Морзе, и экспериментальные значения.

n	Экспер.[101]	DVR(4)	Abs. error/cm ⁻¹	DVR(6)	Abs. error/cm ⁻¹
0	2050.77	2052.32	1.55	2052.46	1.69
1	6012.19	6015.23	3.04	6017.45	5.26
2	9801.57	9800.10	1.47	9809.50	7.93
3	13423.60	13407.35	16.25	13431.62	8.02
4	16882.45	16837.29	45.16	16886.17	3.72
5	20181.82	20090.17	91.65	20174.86	6.96
6	23324.62	23166.14	158.48	23298.95	25.67
7	26313.15	26065.30	247.85	26259.24	53.91
8	29148.93	28787.70	361.23	29056.20	92.73
9	31832.37	31333.34	499.03	31689.98	142.39
10	34362.91	33702.20	660.71	34160.50	202.41
11	36738.40	35894.20	844.20	36467.43	270.97
12	38954.94	37909.27	1045.67	38610.30	344.64
13	41006.59	39747.30	1259.29	40588.45	418.14
14	42884.44	41408.16	1476.28	42401.13	483.31
15	44576.06	42891.71	1684.35	44047.42	528.64
16	46064.21	44197.79	1866.42	45526.36	537.85
17	47325.66	45326.23	1999.43	46836.88	488.78
18	48328.54	46276.87	2051.67	47977.84	350.70
19	49026.51	47049.50	1977.01	48948.04	78.47

Для расчёта колебательных уровней молекулы HF было использовано квартичное силовое поле (3.1.4), усеченное до 4-го и 6-го порядка. С другой стороны, наблюдаемые значения путем спектроскопического метода были найдены в литературе [101]. Абсолютные погрешности, представленные в таблице 3.3, между экспериментальными и расчётными значениями показывают, что расчёт с учетом сектичного силового поля дает точности намного лучше чем расчёт только с учетом квартичного силового поля. Поскольку расчёт по DVR методу дает достаточно хорошие результаты предсказаний, в дальнейшем расчёте мы будем

приводить сравнение результатов между различными подходами с одинаковой потенциальной кривой (3.1.4), пропуская сравнение с экспериментальными значениями.

3.3 Теория возмущений второго (VPT2) и четвертого порядков (VPT4)

Одномерная колебательная теория возмущений второго и более высоких (четных) порядков детально разработана [102]. Гамильтониан $H(q)$ удобно записывать в безразмерных нормальных координатах q , связанных с обычными нормальными координатами Ельяшевича-Вильсона Q , обычно имеющими размерность $\text{\AA} \times \text{а.е.м.}^{1/2}$, соотношением

$$q = 2\pi c \sqrt{\frac{\omega}{hc}} \left(\text{\AA} \cdot u^{1/2} \right) Q. \quad (3.3.1)$$

Здесь величина $\text{\AA} u^{1/2}$ суть безразмерный коэффициент перехода от единиц $\text{\AA} \times \text{а.е.м.}^{1/2}$ в $\text{см} \times \text{г}^{1/2}$ для СГС, а гармоническая частота ω имеет размерность см^{-1} .

Тогда $H(q)$ имеет вид

$$H(q) = \frac{1}{2} \omega (p^2 + q^2) + \frac{1}{6} k_3 q^3 + \frac{1}{24} k_4 q^4 + \frac{1}{120} k_5 q^5 + \frac{1}{720} k_6 q^6 + \dots \quad (3.3.2)$$

Техника теории возмущений, например, ее операторный вариант Ван Флека, позволяет получить аналитические выражения для спектроскопических постоянных во втором и четвертом порядках [101, 102]:

$$E_n^{(2)} = \frac{1}{64} \left[k_4 - \frac{7}{9} \frac{k_3^2}{\omega} \right] + \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \left[\frac{k_4}{16} - \frac{5}{48} \frac{k_3^2}{\omega} \right] \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (3.3.3)$$

$$\begin{aligned} E_n^{(4)} = & \frac{1}{64} \left[k_4 - \frac{7}{9} \frac{k_3^2}{\omega} \right] + \frac{1}{16} \left[k_4 - \frac{5}{3} \frac{k_3^2}{\omega} \right] \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + \\ & + \frac{1}{1152} \left[\omega + 5k_6 - 19 \frac{k_3 k_5}{\omega} - \frac{67}{8} \frac{k_4^2}{\omega} + \frac{153}{4} \frac{k_3^2 k_4}{\omega^2} - \frac{358}{24} \frac{k_3^4}{\omega^3} \right] \left(n + \frac{1}{2} \right) + \\ & + \frac{1}{288} \left[k_6 - 7 \frac{k_3 k_5}{\omega} - \frac{17}{8} \frac{k_4^2}{\omega} + \frac{75}{4} \frac{k_3^2 k_4}{\omega^2} - \frac{235}{24} \frac{k_3^4}{\omega^3} \right] \left(n + \frac{1}{2} \right)^3 \end{aligned} \quad (3.3.4)$$

Колебательные уровни молекулы HF, рассчитанные методами VPT2 и VPT4 по формулам (3.3.3) и (3.3.4), приведены в Табл. 3.4 в сопоставлении с экспериментальными данными.

Таблица 3.4

Экспериментальные и расчетные колебательные термы молекулы HF, полученные с помощью теории возмущений второго (VPT2) и четвертого порядка (VPT4).

<i>n</i>	DVR(4)	VPT2	Abs. error/cm ⁻¹	DVR(6)	VPT4	Abs. error/cm ⁻¹
0	2052.32	2052.48	0.16	2052.46	2052.46	0.00
1	6015.23	6015.34	0.11	6017.45	6017.66	0.20
2	9800.10	9799.26	0.84	9809.50	9811.01	1.52
3	13407.34	13404.23	3.11	13431.62	13437.27	5.65
4	16837.30	16830.24	7.06	16886.17	16901.17	15.00
5	20090.17	20077.31	12.86	20174.86	20207.44	32.58
6	23166.14	23145.43	20.71	23298.95	23360.84	61.90
7	26065.30	26034.59	30.71	26259.24	26366.10	106.86
8	28787.70	28744.81	42.89	29056.20	29227.95	171.75
9	31333.34	31276.08	57.26	31689.98	31951.15	261.17
10	33702.20	33628.40	73.8	34160.50	34540.42	379.93
11	35894.20	35801.77	92.43	36467.43	37000.51	533.08
12	37909.28	37796.18	113.1	38610.30	39336.17	725.87
13	39747.31	39611.65	135.66	40588.45	41552.12	963.66
14	41408.17	41248.17	160	42401.13	43653.11	1251.98
15	42891.71	42705.74	185.97	44047.42	45643.87	1596.45
16	44197.79	43984.36	213.43	45526.36	47529.16	2002.79
17	45326.24	45084.03	242.21	46836.88	49313.70	2476.82
18	46276.87	46004.75	272.12	47977.84	51002.25	3024.40
19	47049.50	46746.52	302.98	48948.04	52599.53	3651.49

Из таблице 3.4 вытекает тривиальное следствие, что теория возмущений дает приличное теоретическое предсказание лишь для низковозбужденных состояний (для $n=0,1,2$).

3.4 Вариационный расчет с использованием Морзе-подобного базиса

Возмущенный гамильтониан Морзе H_{MP} образуется путем добавления степенного ряда по координате Морзе $\xi = 1 - \exp(-\alpha x)$ (начиная с кубичного члена) к невозмущенному:

$$\begin{aligned} H_{MP} &\equiv \frac{\hat{p}_x^2}{2\mu} + V(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 (\exp(-2\alpha x) - 2\exp(-\alpha x)) \right] + \sum_{k=3}^6 a_k \xi^k = \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} - V_0 + V_0 \xi^2 \right] + \sum_{k=3}^6 a_k \xi^k \end{aligned} \quad (3.4.1)$$

Координата Морзе ξ выражается через координату $y = 2\sigma \exp(-\alpha x)$ следующим образом:

$$\xi = 1 - \frac{y}{2\sigma}. \quad (3.4.2)$$

Напоминаем, координата $y = 2\sigma \exp(-\alpha x)$ и импульс $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$ выражаются через генераторы K^-, K^+, K_0 по формулам (1.3.68-69):

$$\begin{aligned} \hat{p}_x &= -i\hbar \frac{d}{dx} = i\hbar \frac{\alpha}{2} (K_+ - K_-), \\ y &= 2K_0 - (K_+ + K_-). \end{aligned}$$

В таком случае оператор кинетической энергии и координата Морзе ξ равны:

$$\begin{aligned} T &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} = -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{8\mu} (K_+^2 + K_-^2 - (K_+ K_- + K_- K_+)) \\ \xi &= 1 - \frac{1}{2\sigma} (2K_0 - (K_+ + K_-)) \end{aligned} \quad (3.4.3)$$

Возмущенный гамильтониан Морзе принимает вид:

$$\begin{aligned} H_{MP} &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} - V_0 + V_0 \xi^2 \right] + \sum_{k=3}^6 a_k \xi^k = \\ &= -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} (K_+^2 + K_-^2 - (K_+ K_- + K_- K_+)) - V_0 + \sum_{k=2}^6 a_i (2\sigma)^{-k} (2\sigma - 2K_0 + K_+ + K_-)^k \end{aligned} \quad (3.4.4)$$

Для практического использования формулы (3.4.4) необходимо раскрыть скобки, получить операторный полином, состоящий из членов, выраженных через произведение степеней K_0, K^+, K^- . Матричный элемент гамильтониана (3.4.4) с одной стороны, может быть получен с помощью пакета программы Wolfram Mathematica аналитическим образом, либо с помощью языка программирования

Фортране путем введения нормального упорядочивания, которое было представлено в главе 2. В таком случае полином гамильтониан принимает вид:

$$H_{MP} = \sum_{klm} C_{klm} K_0^k K_-^l K_+^m. \quad (3.4.5)$$

На завершающем этапе необходимо рассчитать элементы ленточной матрицы, число побочных диагоналей которой определяется степенью координаты Морзе минус один:

$$H_{MP \quad pq} = \left\langle \Phi_p^\sigma \left| \sum_{klm} C_{klm} K_0^k K_-^l K_+^m \right| \Phi_q^\sigma \right\rangle. \quad (3.4.6)$$

Например, для квадрата координаты матрица будет тридиагональной, и далее каждая степень добавляет пару симметричных побочных диагоналей.

Действие произведений степеней операторов K^-, K^+, K_0 на волновые функции определяется выражениями (см. Раздел 1.3.5, формулы (1.3.62-62))

$$K_0 \Phi_n^\rho = (n + \rho) \Phi_n^\rho. \quad (3.4.7)$$

$$K^+ \Phi_n^\rho = A^\dagger (n + \rho) \Phi_n^\rho = \sqrt{(n+1)(n+2\rho)} \Phi_{n+1}^\rho, \quad (3.4.8)$$

$$K^- \Phi_n^\rho = A(n + \rho) \Phi_n^\rho(y) = \sqrt{n(n+2\rho-1)} \Phi_{n-1}^\rho, \quad (3.4.9)$$

Число связанных состояний в нулевом приближении определяется по формуле (1.2.4) и равно $n_{\max} = [\tau] + 1 = 23$. Решение, представленное в Таблице 4.3, отвечает числу базисных фнкций, равному удвоенному числу связанных состояний, то есть 46.

Как и должно быть в теории, при использовании потенциала второй степени (QNSB(2)) вариационное решение дает численное совпадение с расчетом по VPT2 для всех 23 связанных состояний при условии, что малая поправка к колебательной энергии нулевого состояния $Y(0,0) = \frac{1}{64} \left[k_4 - \frac{7}{9} \frac{k_3^2}{\omega} \right] = 3.938215 \text{ см}^{-1}$ не учитывается.

Действительно, в точном решении для осциллятора Морзе этот член не присутствует. Вариант QNSB(2) обладает той ключевой особенностью, что матрица гамильтониана точно факторизуется на два блока за счет равенства нулю недиагонального матричного элемента $\langle n_{\max} | H_M | n_{\max+1} \rangle$. Именно это и обуславливает точность вариационного решения при числе базисных функций, равном числу

связанных состояний.

При использовании квартичного и сектичного потенциала матрица уже не факторизуется точным образом, но по структуре напоминает «песочные часы», что приводит к быстрой сходимости вариационного решения. Абсолютные погрешности между одинаковыми силовыми полями (т.е. DVR(4) и QNSB(4), DVR(6) и QNSB(6)) в самом деле меньше 10^{-4} см^{-1} .

Таблица 3.5

*Экспериментальные и расчетные колебательные термы молекулы HF,
полученные вариационным методом в Морзе-подобном базисе.*

n	QNSB(2)	QNSB(4)	QNSB(6)
0	2048.53	2052.32	2052.46
1	6011.40	6015.23	6017.45
2	9795.32	9800.10	9809.50
3	13400.28	13407.35	13431.62
4	16826.30	16837.29	16886.17
5	20073.37	20090.17	20174.86
6	23141.48	23166.14	23298.95
7	26030.65	26065.30	26259.24
8	28740.87	28787.70	29056.20
9	31272.14	31333.34	31689.98
10	33624.45	33702.20	34160.50
11	35797.82	35894.20	36467.43
12	37792.24	37909.27	38610.30
13	39607.71	39747.30	40588.45
14	41244.23	41408.16	42401.12
15	42701.80	42891.71	44047.42
16	43980.42	44197.79	45526.36
17	45080.09	45326.23	46836.88
18	46000.81	46276.87	47977.84
19	46742.58	47049.50	48948.04

3.5 Вариационный расчет на основе вибронной модели SU(2)

Для использования SU(2) модели нужно лишь внести формулу (1.3.21)

$$\begin{aligned} p &\simeq \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\mu\omega_0} (b^\dagger - b) \\ \frac{\xi}{\alpha} &\simeq \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega_0}} (b^\dagger + b) \end{aligned} \quad (3.5.1)$$

в гамильтониан (3.4.1), где $\omega_0 = \frac{\hbar\alpha^2\tau}{\mu}$. Затем матричный элемент рассчитан на неприводимом базисе алгебры SU(2) по формуле (5.9):

$$\begin{aligned} b|[N], v\rangle &= \sqrt{v(1 - \frac{v-1}{N})} |[N], v-1\rangle \\ b^\dagger|[N], v\rangle &= \sqrt{(v+1)(1 - \frac{v}{N})} |[N], v+1\rangle \end{aligned} \quad (3.5.2)$$

Следует отметить, в связи с тем, что количество связанных состояний всего 19, то из-за неполноты базисных функций в рамках SU(2) модели максимально может предсказать до 18-го состояния. Генерирование и диагонализация матриц гамильтониана на основе различных способов были проведены по программе «Wolfram Mathematica» с блоком «Quantum». Сравнение полученных колебательных состояний различными способами представлены в таблице 3.6.

Поскольку данный метод носит чисто математическую значимость, теряя физический смысл, анализировать результаты по данному методу не будем.

Полученные колебательные состояния $SU(2)$ модели

n	DVR(6)	$SU(2)$	DVR(6)- $SU(2)$
0	2052.46	2047.69	4.76
1	6017.45	6068.48	51.03
2	9809.50	9939.43	129.93
3	13431.62	13658.07	226.45
4	16886.17	17221.97	335.81
5	20174.86	20628.71	453.85
6	23298.95	23875.92	576.97
7	26259.24	26961.27	702.04
8	29056.20	29882.51	826.31
9	31689.98	32637.36	947.38
10	34160.50	35223.59	1063.09
11	36467.43	37638.87	1171.44
12	38610.30	39880.76	1270.46
13	40588.45	41946.55	1358.10
14	42401.13	43833.06	1431.93
15	44047.42	45536.23	1488.81
16	45526.36	47050.47	1524.10
17	46836.88	48367.13	1530.24
18	47977.84	49471.06	1493.22
19	48948.04	50343.31	1395.27

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ71	Чан Сюаньхао

Школа	Инженерная школа ядерных технологий	Отделение школы (НОЦ)	Отделение экспериментальной физики
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	03.04.02 Физика

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	стоимость сырья, материала – 300 руб., заработная плата – 153506 руб. и отчисления на социальные нужды – 50657 руб.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Нормы амортизации – 20%, нормы премии по счету заработной платы – 0,3; коэффициент доплат и надбавок – 0,3; районный коэффициент – 1,3; коэффициент дополнительной зарплаты – 15%
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления во внебюджетные фонды – 15.8%

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	Потенциальные потребители результатов исследования Разработка анализа конкурентоспособности Выполнение SWOT-анализа проекта.
2. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	Составление календарного плана проекта. Определение бюджета Н
3. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	Проведение оценки ресурсной и финансовой эффективности исследования.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Диаграмма FAST
3. Матрица SWOT
4. График проведения и бюджет НТИ
5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Меньшикова Екатерина Валентиновна	Кандидат философских наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ71	Чан Сюаньхао		

Глава 4. Финансовый менеджмент

Данная работа посвящена исследованию метода решения многочастичной молекулярной колебательной задачи на основе ангармонического нулевого приближения. Работа возможна применяется в прямой задаче молекулярной спектроскопии для теоретического симулирования инфракрасного спектра многоатомной молекулы в определенном условии и предложит теоретические справочные данные для интерпретации ИК спектров.

4.1 FAST анализ

FAST-анализ выступает как синоним функционально-стоимостного анализа. В данной работе объектами FAST анализа является лестничные операторы осциллятора Морзе, многомерный колебательный гамильтониан, вариационный метод и колебательные уровни молекул.

Вся информация для описания данных объектов представляется в табличной форме (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Классификация функций, выполняемых объектом исследования

Наименование детали (узла, процесса)	Количество деталей на узел	Выполняемая функция	Ранг функции		
			Главная	Основная	Вспомогательная
лестничные операторы осциллятора Морзе	1	Упрощает модель и расчёта			X
многомерный колебательный гамильтониан	1	Основа для описания молекул		X	
вариационный метод	1	Основа для получения уровни молекул		X	
колебательные уровни молекул	1	Описание молекул	X		

Для оценки значимости функций будем использовать метод расстановки приоритетов, предложенный Блумбергом В.А. и Глуценко В.Ф. В основу данного метода положено расчетно-экспертное определение значимости каждой функции.

Были построены матрица смежности функции (табл. 4.2) и матрица количественных соотношений функций (4.3)

Таблица 4.2

Матрица смежности

	Функция 1	Функция 2	Функция 3	Функция 4
Функция 1	=	<	<	<
Функция 2	>	=	=	<
Функция 3	>	=	=	<
Функция 4	>	>	>	=

Примечание: «<» – менее значимая; «=» – одинаковые функции по значимости; «>» – более значимая

Таблица 4.3

Матрица количественных соотношений функций

	Функция 1	Функция 2	Функция 3	Функция 4	ИТОГО
Функция 1	1	0,5	0,5	0,5	2,5
Функция 2	1,5	1	1	0,5	4
Функция 3	1,5	1	1	0,5	5
Функция 4	1,5	1,5	1,5	1	5,5
<i>Примечание:</i> 0,5 при «<»; 1,5 при «>»; 1 при «=»					17

Так, для функции 1 относительная значимость равна $2,5/17 = 0,15$; для функции 2 – $4/17 = 0,24$; для функции 3 – $0,29$; для функции 4 – $0,32$.

Затем, с помощью специальных методов оценен уровень затрат на выполнение каждой функции. Расчет стоимости функций приведен в табл. 4.4

Таблица 4.4

Определение стоимости функций, выполняемых объектом исследования

Наименование детали (узла, процесса)	Количество деталей на узел	Выполняемая функция	Трудоемкость детали, нормо-ч
лестничные операторы осциллятора Морзе	1	Упрощает модель и расчёта	408
многомерный колебательный гамильтониан	1	Основа для описания молекул	360

вариационный метод	1	Основа для получения уровни молекул	360
колебательные уровни молекул	1	Описание молекул	240

В дальнейшем путем суммирования затрат по каждой функции определяется общая стоимость каждой из них. Информация об объекте исследования, собранная в рамках предыдущих стадий, на данном этапе обобщается в виде функционально-стоимостной диаграммы (ФСД) (рис. 4.1).

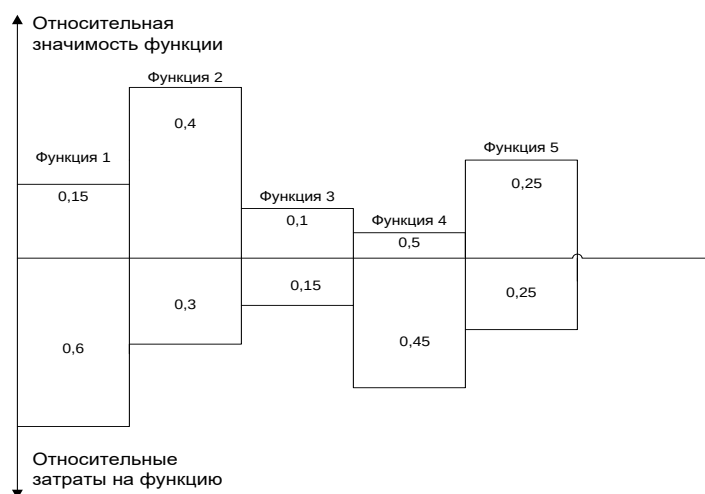


Рис. 4.1. Функционально-стоимостная диаграмма

По вышеизложенному анализу, предложение на данном этапе состоит в применении принципиально новых конструкторских решений.

4.2 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

В рамках SWOT-анализа составлена итоговая матрица, которая приводится в таблице 4.5.

Таблица 4.5

SWOT-анализ

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Наличие бюджетного финансирования С2. Актуальность тематики С3. Использование современных программ С4. Использование собственной разработки программного обеспечения С5. Оригинальность решения поставленной задачи С6. Наличие всех материалов для исследования	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Отсутствие прототипа научной разработки Сл2. Отсутствие потенциальных потребителей Сл3. Программное обеспечение с закрытым исходным кодом Сл4. Большая трудоёмкость работы Сл5. Долгое ожидание результатов расчёта
Возможности: В1.Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2. Появление дополнительного спроса на результаты исследования В3. Возможность появления новых методов анализа В4. Расширение лаборатории В5.Возможность улучшения программного обеспечения	нужно расширять лабораторию и попытаться улучшить программные обеспечения, чтобы увеличить эффективность программного обеспечения.	нужно развивать новые методы исследования, чтобы уменьшить трудоёмкость работы.
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на результаты исследования У2. Развитая конкуренция других научных центров У3. Задержки финансирования У4. Ограничение точности эксперимента У5. Повышение издержек	возможные угрозы при производстве, такие как отсутствие спроса и развитая конкуренция, могут сильно ослабить позиции данного научного исследования. тематика очень актуальна.	Нужно развивать новые методы исследования. При необходимости можно стремиться к сотрудничеству с другими научными центрами

Результаты SWOT-анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках научно-исследовательского проекта. На основн SWOT анализ можно сделать вывод, что на данный момент преимущества используемых методов преобладают над его недостатками по сравнению с другими методами.

4.3 Инициация проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. Цели и результат проекта по заинтересованным сторонам проекта представить в табл. 4.6.

Таблица 4.6

Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
----------------------------------	----------------------------------

Отделение экспериментальной физики ТПУ	Получение эффективной модели для описания состояний молекул, публикация в высокорейтинговых журналах
--	--

В табл. 4.7 представляется информация о иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 4.7

Цели и результат проекта

Цели проекта:	Построение эффективной модели для описания средне-возбуждённых колебательных состояний молекул
Ожидаемые результаты проекта:	Получение эффективной модели для описания состояний молекул
Критерии приемки результата проекта:	Совпадение полученных результатов модели по точности по сравнению с экспериментальными значениями.
Требования к результату проекта:	Требование:
	Использование лестничных операторов ангармонической модели.

Организационная структура проекта представляется в таблице 4.8.

Таблица 4.8

Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо-затраты, час.
1	Краснощеков Сергей Вадимович, МГУ профессор	Соруководитель проекта	Реализация проекта	438
2	Бехтерева Елена Сергеевна, ТПУ, профессор	Руководитель проекта	Координатор проекта	42
3	Чан Сюаньхао, ТПУ, магистр	Исполнитель по проекту	Выполнение проекта	1194
ИТОГО:				1674

Ограничения и допущения проекта представляется в таблице 4.9.

Таблица 4.9

Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	500000 руб.

3.1.1. Источник финансирования	РФФИ, CSC
3.2. Сроки проекта:	1 год
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	01.04.2018
3.2.2. Дата завершения проекта	01.04.2019

4.4 План проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта. Линейный график представляется в виде таблицы (табл. 4.10).

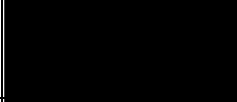
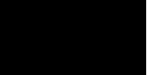
Таблица 4.10

Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Разработка технического задания на ВКР	3	01.10.2018	03.10.2018	Руководитель, соруководитель
2	Составление и утверждение технического задания	2	04.10.2018	06.10.2018	Руководитель, соруководитель
3	Выбор направления исследования и способов решения задач	2	07.10.2018	09.10.2018	Руководитель, соруководитель магистр
4	Подбор и изучение научно-исследовательской литературы по теме	42	10.10.2018	30.11.2018	Соруководитель, магистр
5.	Проведение теоретических исследований	69	01.12.2018	01.03.2019	магистр
6	Проведение тестового расчёта	24	02.03.2019	01.04.2018	Магистр, Соруководитель
7	Оформление отчета	25	02.04.2019	01.05.2019	магистр
8	Подготовка к защите	37	02.05.2019	19.06.2019	магистр
И т о г о:		204			

Таблица 4.11

Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Вид работ	Исполнители	Т _к , кал,дн.	Продолжительность выполнения работ								
			Окт.	Нояб.	Дек.	Янв.	Фев.	Мар.	Апр.	Май	Июнь
			1 2 3	1 2 3	1 2 3	1 2 3	1 2 3	1 2 3	1 2 3	1 2 3	1 2 3
Разработка технического задания на ВКР	Руководитель, соруководитель	3									
Составление и утверждение технического задания	Руководитель, соруководитель	2									
Выбор направления исследования и способов решения задач	Руководитель, соруководитель магистр	2									
Подбор и изучение научно- исследовательской литературы по теме	Соруководитель, магистр	51									
Проведение теоретических исследований	магистр	90									
Проведение тестового расчёта	Магистр, Соруководитель	30									
Оформление отчета	магистр	30									
Подготовка к защите	магистр	48									



– соруководитель



–магистр



–руководитель

4.5 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения. В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям, представленным в таблице (табл. 4.12).

Таблица 4.12

Группировка затрат по статьям

Вид работ	Статьи						
	Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных работ	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Накладные расходы	Итого плановая себестоимость
1.	300	50000	153506.6	15350.7	50657.19	50657.19	320471.68

Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стендов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по конкретной теме. Определение стоимости спецоборудования производится по действующим прейскурантам, а в ряде случаев по договорной цене.

Таблица 4.12

Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, тыс.руб.	Общая стоимость оборудования, тыс.руб.
1.	Персональный компьютер	1	50000	50000

При приобретении спецоборудования необходимо учесть затраты по его доставке и монтажу в размере 15 % от его цены. Стоимость оборудования, используемого при выполнении конкретного научного проекта и имеющегося в

данной научно-технической организации, учитывается в виде амортизационных отчислений. Все расчеты по приобретению спецоборудования и оборудования, имеющегося в организации, но используемого для выполнения конкретной темы, сводятся в табл. 4.12.

Основная заработная плата

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (4.1)$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата; $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{\text{осн}}$) руководителя (лаборанта, инженера) от **предприятия** (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}}, \quad (4.2)$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата одного работника; $T_{\text{р}}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.; $Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (4.3)$$

где $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя; при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя; $F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (табл. 4.13).

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{б}} \cdot (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (4.4)$$

где Z_6 – базовый оклад, руб.; $k_{пр}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда); k_d – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда); k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска). Расчёт основной заработной платы приведён в табл. 4.14.

Таблица 4.13

Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистр
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	52	52
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
- отпуск	48	48
- невыходы по болезни	-	-
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	251

Таблица 4.14

Расчёт основной заработной платы

Исполнители	Z_6 , руб.	k_p	Z_m , руб.	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	47104	1,3	61235.2	2537.2	7	17760.6
Магистр	12664	1,3	16463.2	682.1	199	135746

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$З_{\text{доп1}} = k_{\text{доп}} * З_{\text{осн1}} = 17760.6 * 0.1 = 1776.1$$

$$З_{\text{доп2}} = k_{\text{доп}} * З_{\text{осн2}} = 135746 * 0.1 = 13574.6 \quad (4.5)$$

где $З_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.; $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты, в данной работе берем 0.1; $З_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

В табл. 4.15 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 4.15

Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Инженер
Основная зарплата	17760.6	135746
Дополнительная зарплата	1776.1	13574.6
Зарплата исполнителя	19536.7	149320.6
Итого по статье $C_{\text{зп}}$	168857.3	

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб1}} = k_{\text{внеб}} * (З_{\text{осн1}} + З_{\text{доп1}}) = 0.3 * (19536.7) = 5861.01$$

$$C_{\text{внеб2}} = k_{\text{внеб}} * (З_{\text{осн2}} + З_{\text{доп2}}) = 0.3 * (149320.6) = 44796.18$$

$$C_{\text{внеб}} = C_{\text{внеб1}} + C_{\text{внеб2}} = 5861.01 + 44796.18 = 50657.19 \quad (4.6)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Накладные расходы

Накладные расходы составляют 30 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы. Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} * (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}) = 0.3 * (168857.3) = 50657.19 \quad (4.7)$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

4.6 Реестр рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать

последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты. Информацию по данному разделу необходимо свести в таблицу (табл. 4.16).

Таблица 4.16

Реестр рисков

№	Риск	Потенциальное воздействие	Вероятность наступления (1-5)	Влияние риска (1-5)	Уровень риска*	Способы смягчения риска	Условия наступления
1	Эффективность модель	Модель не достаточно хорошо описывает реальность	1	1	низкий	Провести тестовой расчёт и калибровку	нет

4.7 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования (табл. 32). Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}}, \quad (4.8)$$

где I_{ϕ}^p - интегральный финансовый показатель разработки; Φ_{pi} – стоимость i-го варианта исполнения; $\Phi_{\max}$ – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в

размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p \quad (4.9)$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов; a_i – весовой коэффициент i -го параметра; b_i^a , b_i^p – балльная оценка i -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания; n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности рекомендуется проводить в форме таблицы, пример которой приведен ниже.

Таблица 4.17

Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии \ ПО	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1
1. Способствует росту производительности пользователя	0,25	5	5
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	4	4
3. Энергосбережение	0,20	5	3
4. Надежность	0,25	4	4
5. Материалоемкость	0,15	5	4
ИТОГО	1		
I_{pi}		4.6	4.05

Текущий проект = $5 \cdot 0,25 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,15 = 4,6$

Аналог 1 = $5 \cdot 0,25 + 4 \cdot 0,15 + 3 \cdot 0,2 + 3 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,25 + 4 \cdot 0,15 = 4,05$

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{финр}^p$) и аналога ($I_{финр}^a$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p}, \quad I_{финр}^a = \frac{I_m^a}{I_\phi^a} \quad (4.10)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^a} \quad (4.11)$$

где $\mathcal{E}_{cp}$ – сравнительная эффективность проекта; $I_{мэ}^p$ – интегральный показатель разработки; $I_{мэ}^a$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 33

Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Текущий проект	аналог
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	0.98
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4.6	4.05
3	Интегральный показатель эффективности	4.6	4.13
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения (относительно текущего)	1	0.89

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять и выбрать более эффективный вариант решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ71	Чан Сюаньхао

Школа	Инженерная школа ядерных технологий	Отделение (НОЦ)	Экспериментальной физики
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	Физика

Тема ВКР:

метод решения многочастичной молекулярной колебательной задачи на основе ангармонического нулевого приближения	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объект исследования является многомерным колебательным гамильтонианом многоатомных молекул. Рабочая зона: лаборатория.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	– ГОСТ 12.2.032-78 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования – СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 "Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы" – ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения) – ГОСТ Р 50923-96. Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения. – СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-

	вычислительным машинам и организации работы.
2. Производственная безопасность: 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	–Отклонение показателей микроклимата –Превышение уровня шума –Недостаточная освещенность рабочей зоны
3. Экологическая безопасность:	–Данное исследование программного обеспечения и работа за ПЭВМ не являются экологически опасными работами
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	–Возможные ЧС являются сильные морозы, диверсия и пожар

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Исаева Елизавета Сергеевна			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ71	Чан Сюаньхао		

Глава 5. Социальная ответственность

Данная работа посвящена исследованию метода решения многочастичной молекулярной колебательной задачи на основе ангармонического нулевого приближения. Объект исследования является многомерным колебательным гамильтонианом многоатомных молекул. Так что данная работа является чисто теоретической. Данная работа возможна применяется в прямой задаче молекулярной спектроскопии для теоретического моделирования инфракрасного спектра многоатомной молекулы в определенном условии и предложит теоретические справочные данные для интерпретации ИК спектров.

Данная научно-исследовательская работа выполнялась в помещении кафедры общая физика третьего корпуса Томского Политехнического университета в кабинете 126. Помещение оснащено видео-дисплейными терминалами(ВДТ), персональными электронно-вычислительными машинами(ПЭВМ), компьютерными столами, стульями, кофе машиной и противопожарной сигнализацией.

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.

5.1.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства.

Специальные правовые нормы трудового законодательство представляются в данном разделе. Для обоснования эргономических требований используются следующий нормативно правовые документы:

- ГОСТ 12.2.032-78 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования
- СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 "Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы"
- ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения)
- ГОСТ Р 50923-96. Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения.

- СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.

Согласно ПНД Ф 12.13.1-03 к работе в аналитических лабораториях допускается лица не моложе 18 лет, прошедшие медицинское освидетельствование для решения вопроса о возможности работы в лаборатории.

Рабочие места должны быть спроектированы таким образом, чтобы способствовать достижению целей производственной системы, в том числе достижению оптимальной общей рабочей нагрузки на сотрудников (ГОСТ Р ИСО 6385-2016). Рабочая среда должна быть разработана и поддерживаться таким образом, чтобы минимизировать неблагоприятные физические, химические, биологические и социальные условия, влияющие на здоровье и безопасность людей, а также на их способность и готовность выполнять стоящие перед ними задачи.

В данной лаборатории главным рабочим инструментом является персональный компьютер. Согласно СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03, Конструкция ПЭВМ должна обеспечивать возможность поворота корпуса в горизонтальной и вертикальной плоскости с фиксацией в заданном положении для обеспечения фронтального наблюдения экрана ВДТ. Дизайн ПЭВМ должен предусматривать окраску корпуса в спокойные мягкие тона с диффузным рассеиванием света. Корпус ПЭВМ, клавиатура и другие блоки и устройства ПЭВМ должны иметь матовую поверхность с коэффициентом отражения 0,4-0,6 и не иметь блестящих деталей, способных создавать блики.

5.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя.

В данном разделе рассмотрены вопросы, связанные с организацией рабочего места в соответствии с нормами производственной санитарии, техники производственной безопасности и охраны окружающей среды. Рациональная планировка рабочего места предусматривает четкий порядок и постоянство размещения предметов, средств труда и документации. То, что требуется для

выполнения работ чаще должно располагаться в зоне легкой досягаемости рабочего пространства.

Согласно ГОСТ Р 50923-96, при проектировании письменного стола должны быть учтены следующие требования: Высота рабочей поверхности стола рекомендуется в пределах 680-800 мм. Высота рабочей поверхности, на которую устанавливается клавиатура, должна быть 650 мм. Рабочий стол должен быть шириной не менее 700 мм и длиной не менее 1400 мм. Должно иметься пространство для ног высотой не менее 600 мм, шириной - не менее 500 мм, глубиной на уровне колен - не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног - не менее 650 мм.

Согласно ГОСТ Р 50923-96, рабочее кресло должно быть подъёмно-поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а так же расстоянию спинки до переднего края сиденья. Рекомендуется высота сиденья над уровнем пола 420-550 мм. Конструкция рабочего кресла должна обеспечивать: ширину и глубину поверхности сиденья не менее 400 мм; поверхность сиденья с заглублённым передним краем.

Монитор должен быть расположен на уровне глаз оператора на расстоянии 500-600 мм. Согласно нормам ГОСТ Р 50923-96 угол наблюдения в горизонтальной плоскости должен быть не более 45 ° к нормали экрана. Лучше если угол обзора будет составлять 30 °. Кроме того должна быть возможность выбирать уровень контрастности и яркости изображения на экране. Должна предусматриваться возможность регулирования экрана.

Экран и системные блоки производят электромагнитное излучение. Основная его часть происходит от системного блока и видеокабеля. Согласно СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 напряженность электромагнитного поля на расстоянии 50 см вокруг экрана по электрической составляющей должна быть не более:

- в диапазоне частот 5Гц-2кГц - 25В/м;
- в диапазоне частот 2кГц-400кГц - 2,5В/м. Плотность магнитного потока должна быть не более: - в диапазоне частот 5Гц-2кГц - 250нТл;
- в диапазоне частот 2кГц-400кГц - 25нТл.

Существуют следующие способы защиты от ЭМП:

- увеличение расстояния от источника (экран должен находиться на расстоянии не менее 50 см от пользователя);
- применение при экранных фильтрах, специальных экранов и других средств индивидуальной защиты.

Конструкция ЭВМ должна обеспечивать мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии 0,05м от экрана не более $7,7 \cdot 10^{-4}$ А/кг, что соответствует эквивалентной дозе, равной 100 мкР/час.

5.2 Производственная безопасность.

В данном пункте анализируются вредные и опасные факторы, которые могут возникать при проведении исследований в лаборатории. Все опасных и вредных факторов, характерных для проектируемой производственной среды необходимо представлены в таблицы 5.1.

Таблица 5.1

Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ	Нормативные документы
	Разработка теории	
1.Отклонение показателей микроклимата	+	ГОСТ 30494-96 Здания жилые и общественные помещения. Параметры микроклимата в помещении.
2.Превышение уровня шума	+	Требования к освещению устанавливаются СНиП 23-05-95.

3.Недостаточная освещенность рабочей зоны	+	ГОСТ 12.1.003-83. Шум. Общие требования безопасности.
---	---	---

5.2.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований.

Отклонение показателей микроклимата – это сочетание температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха. Эти параметры в значительной степени влияют на функциональную деятельность человека, его самочувствие здоровье, а также и на надежность работы вычислительной техники.

Микроклимат на рабочем месте прямо зависит от ряда многих факторов, в том числе таких, как теплофизические особенности технологического процесса и вида используемого оборудования, климат, сезон или период года, число работников, а также условий отопления и вентиляции, размеров и состояния производственного помещения и др. Микроклимат, особенно температура воздуха и тепловое излучение, может меняться на протяжении рабочего дня, быть различным на отдельных участках одного и того же помещения. Кроме этих параметров, являющихся основными, не следует забывать об атмосферном давлении, которое влияет на парциальное давление основных компонентов воздуха (кислорода и азота), а, следовательно, и на процесс дыхания.

Оптимальные и допустимые значения параметров микроклимата приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2

Оптимальные и допустимые нормы микроклимата

Период года	Температура, °С			Относительная влажность, %		Скорость движения воздуха, м/с	
	Оптим альная	Допустимая на рабочих местах		Оптим альная	Допу стима я	Опти мальн ая, не	Допус тимая, не
		Верхняя	Нижняя				

		Пост.	Не пост.	Пост.	Не пост.			более	более
Холодный	22 - 24	25	26	21	18	40 - 60	75	0,1	0,1
Теплый	23 – 25	28	30	22	20	40 - 60	70	0,1	0,1

Превышение уровня шума. При работе механических и электромеханических изделий часто возникают шумы. Шумы, возникающие при работе экспериментальной установки связаны с вращением движущихся частей форвакуумного насоса.

Для оценивания шумовой обстановки допускается использовать числовую характеристику, называемую уровнем звука (измеряется в дБ). В соответствии с ГОСТ 12.1.029-80 допустимый уровень шума при работе, требующей сосредоточенности, работе с повышенными требованиями к процессам наблюдения и дистанционного управления производственными циклами на рабочих местах в помещениях лабораторий с шумным оборудованием, составляет 75 дБ. Зоны с уровнем звука 80 дБ должны быть обозначены знаками безопасности согласно ГОСТ 12.4.026-76.

Недостаточная освещенность рабочей зоны. Утомляемость органов зрения может быть связана как с недостаточной освещенностью, так и с чрезмерной освещенностью, а также с неправильным направлением света.

Естественное освещение составляет 3%, совместное 1,8 %, искусственное 200 лк (освещенность при комбинированном освещении от общего). Освещение комбинированное.

Расчёт общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока, учитывающим световой поток, отражённый от потолка и стен. Длина помещения $A = 5300$ мм, ширина $B = 4700$ мм, высота = 3500 мм. Высота рабочей поверхности над полом $h_p = 800$ мм. Согласно СНиП 23-05-95 необходимо создать освещенность не ниже 150 лк, в соответствии с разрядом зрительной работы.

Площади помещения: $S=A \cdot B=24.91 \text{ см}^2$. Где A – длина помещения, B – ширина. Коэффициент отражения свежепобеленных стен с окнами, без штор $\rho_c = 50\%$, свежепобеленного потолка $\rho_{\text{п}} = 70\%$. Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, для помещений с малым выделением пыли равен $K_3=1,5$. Коэффициент неравномерности для люминесцентных ламп $Z = 1,1$. Выбираем лампу дневного света ЛД, световой поток которой равен 2300 Лм.

Светильники с люминесцентными лампами типа ОДОР-2-40. Этот светильник имеет две лампы мощностью 40 Вт каждая, длина светильника равна 1227 мм, ширина – 265 мм.

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина λ , которая для люминесцентных светильников с защитной решёткой лежит в диапазоне 1,1–1,3. Принимаем $\lambda=1,1$, расстояние светильников от перекрытия (свес) $h_c = 300 \text{ мм}$.

Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле: $h=H-h_p=2400 \text{ мм}$. Расстояние между соседними светильниками или рядами определяется по формуле: $L= \lambda \cdot h =1708 \text{ мм}$. Число рядов светильников в помещении:

$$N_b=B/L \approx 2$$

Число светильников в ряду:

$$N_a=A/L \approx 2$$

Однако помещение близко к квадратной форме, поэтому разумно добавить дополнительный светильник в середине помещения. Таким образом светильники будут расположены в шахматном порядке общее количество светильников будет равно $N = 5$. Расстояние от крайних светильников или рядов до стены определяется по формуле:

$$l=L/3=570 \text{ мм}$$

На рисунке 5.1 изображен план помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

Индекс помещения определяется по формуле:

$$i = A \cdot B/h(A + B) = 1,04.$$

Коэффициент использования светового потока, показывающий какая часть светового потока ламп попадает на рабочую поверхность, для светильников типа ОДОР с люминесцентными лампами при $\rho_c = 50\%$, $\rho_{\Pi} = 70\%$ и индексе помещения $i = 10$ равен $\eta = 0,42$. Потребный световой поток группы люминесцентных ламп светильника определяется по формуле:

$$\Phi_n = E \cdot A \cdot B \cdot K_3 \cdot Z / (N \cdot \eta) = 1957 \text{ лм}$$

Делаем проверку выполнения условия:

$$-10\% \leq (\Phi_{\text{лд}} - \Phi_p) / \Phi_p = 17.5\% \leq 20\%$$

Таким образом необходимый световой поток светильника не выходит за пределы требуемого диапазона.

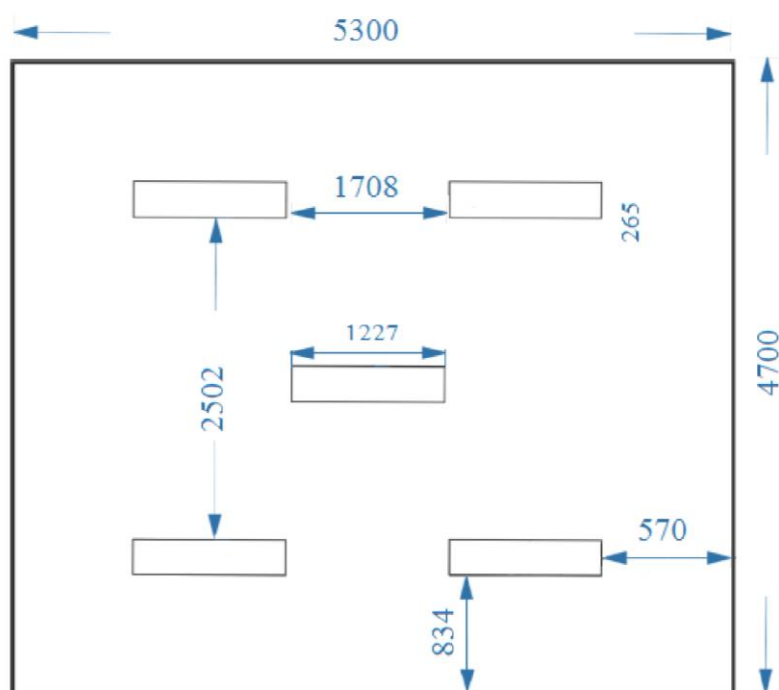


Рисунок 5.1 – План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами

5.2.2 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов.

Воздушной среды в исследовательском производственном помещении относятся правильная организация вентиляции и кондиционирования воздуха, отопление помещений. Вентиляция может осуществляться естественным и

механическим. В зимнее время в помещении необходимо предусмотреть систему отопления. Объем помещений с ЭВМ не должен быть меньше 20 м³/человека.

Для обеспечения комфортных условий используют как организационные методы (рациональная организация проведения работ в зависимости от времени года и суток, чередование труда и отдыха), так и технические средства (вентиляция, кондиционирование воздуха, отопительная система).

Для обеспечения требуемого уровня освещения в помещении используется лампы дневного освещения, равномерно распределенные по всему потолку офиса. Для освещения помещения выбраны наиболее широко применяемые лампы типа ЛБ.

Снижение шума, воздействующего на человека на рабочих местах до значений, не превышающих допустимые, достигается применением средств и методов коллективной защиты, применением средств индивидуальной защиты. Согласно ГОСТ 12.1.003-83 в качестве средств коллективной защиты применяются следующие методы:

1. изменение направленности излучения шума. Установка должна быть сориентирована так, чтобы максимум излучательного шума был направлен в противоположную сторону от рабочего места;

2. рациональная планировка помещения позволяет увеличить расстояние до источника шума и уменьшить его воздействие на человека. Шумные помещения должны располагаться таким образом, чтобы их разделяло несколько других помещений или ограждение с хорошей звукоизоляцией;

3. акустическая обработка помещения. Подразумевает облицовку части внутренних ограждающих поверхностей звукопоглощающими материалами или размещение штучных поглотителей (свободно подвешенных объемных тел различной формы);

4. применение звукоизоляции. Звукоизоляция достигается созданием герметичной преграды на пути распространения воздушного шума в виде стен, экранов, кожухов, кабин.

Одним из условий обеспечения пожаробезопасности любого производственного процесса является ликвидация возможных источников воспламенения.

Для устранения возможности пожара в помещении должны соблюдаться следующие противопожарные меры:

- ограничение количества горючих веществ;
- устранение возможных источников возгорания (электрических искр, нагрева оболочек оборудования);
- применение средств пожаротушения;
- использование пожарной сигнализации;
- содержание электрооборудования в исправном состоянии, использование плавких предохранителей и автоматических выключателей в аппаратуре, по окончании работ все установки должны обесточиваться;
- наличие в помещении средств пожаротушения (огнетушители типа ОУ-3, пожарный инструмент, песок) и содержание их в исправном состоянии;
- разрешение курения в только отведенных для этого местах;
- содержание путей и проходов эвакуации людей в свободном состоянии;
- проводить раз в год инструктаж по пожарной безопасности;
- назначение ответственного за пожарную безопасность помещения.

5.2.3 Экологическая безопасность.

В данном разделе рассматривается воздействие на окружающую среду деятельности по данному исследованию.

Данное исследование программного обеспечения и работа за ПЭВМ не являются экологически опасными работами, потому что результат, который выполнялся в данной работе, а также объекты, на которых будет реализоваться его использование операторами ПЭВМ относятся к предприятиям пятого класса.

Непосредственно программный результат, разработанный в ходе выполнения бакалаврской работы, не наносит вреда окружающей среде ни на

стадиях его разработки, ни на стадиях эксплуатации. Однако, средства, необходимые для его разработки и эксплуатации могут быть наносить вред окружающей среде.

Современные ПЭВМ производят практически без использования вредных веществ, опасных для человека и окружающей среды. Исключением являются аккумуляторные батареи компьютеров и мобильных устройств. В аккумуляторах содержатся тяжелые металлы, кислоты и щелочи, которые могут наносить ущерб окружающей среде, попадая в гидросферу и литосферу, если они были неправильно утилизированы. Для утилизации аккумуляторов необходимо обращаться в специальные организации, специализировано занимающиеся приемом, утилизацией и переработкой аккумуляторных батарей.

Люминесцентные лампы, применяющиеся для искусственного освещения рабочих мест, также требуют особой утилизации, т.к. в них присутствует от 10 до 70 мг ртути, которая относится к чрезвычайно-опасным химическим веществам и может стать причиной отравления живых существ, а также загрязнения атмосферы, гидросферы и литосферы. Сроки службы таких ламп составляют около 5-ти лет, после чего их необходимо сдавать на переработку в специальных пунктах приема. Юридические лица обязаны сдавать лампы на переработку и вести паспорт для данного вида отходов.

5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.

Лаборатория расположена в городе Томск с континентально-циклоническим климатом и природные явления (землетрясения, наводнения, засухи, ураганы и т. д.), в данном городе отсутствуют. Возможными ЧС на объекте в данном случае в городе Томск могут быть сильные морозы и диверсия. Для Сибири в зимнее время года характерны морозы и метели. В результате порывов ветра могут быть обрывы линий электропитания, из-за чего возможны перебои в электроснабжении; перегрузки, которые могут стать причиной пожара. Для предотвращения подобных ситуаций необходима организация системы аварийного электропитания, по возможности проведение линии электроснабжения под землей.

Низкие температуры могут привести к авариям систем теплоснабжения. В случае переморозив труб должны быть предусмотрены запасные обогреватели. Их количества и мощности должно хватать для того, чтобы работа на производстве не прекратилась. В последнее время, в связи с внешней политикой страны, возможны проявления диверсии. Угрозы могут быть как ложным, так и действительными, поэтому необходимы меры предосторожности по этому поводу. В качестве мер безопасности могут быть приняты следующие действия— установка системы видеонаблюдения и круглосуточной охраны, сохранение конфиденциальной информации о охранной системе. Необходимо так же проводить информирование должностных лиц и тренировки по отработке действий на случай экстренной эвакуации.

Возникновение пожара является чрезвычайной ситуацией, т.к. пожар на предприятии наносит большой материальный ущерб, а также часто сопровождается травмами и несчастными случаями. Причём пожары приводят к полной потере информации и большим трудностям восстановления всей информации в полном объёме. Регулирование пожаробезопасности производится СНиП 21-01-97.

В помещениях с ПЭВМ повышен риск возникновения пожара из-за присутствия множества факторов: наличие большого количества электронных схем, устройств электропитания, устройств кондиционирования воздуха; возможные неисправности электрооборудования, освещения, или неправильная их эксплуатация может послужить причиной пожара.

Возможные виды источников воспламенения:

- Искра при разряде статического электричества;
- Искры от электрооборудования;
- Искры от удара и трения;
- Открытое пламя.

Согласно требованиям, в офисе необходимо вести журнал регистрации противопожарного инструктажа, инструкцию о мерах пожарной безопасности и инструкцию о порядке действий персонала при пожаре. Сотрудник, ответственный

за пожарную безопасность, должен иметь аттестацию учебного центра МЧС. Здание должно соответствовать требованиям пожарной безопасности, а именно, наличие охранно-пожарной сигнализации, плана эвакуации, порошковых или углекислотных огнетушителей с поверенным клеймом, табличек с указанием направления к запасному (эвакуационному) выходу (рисунок 1).

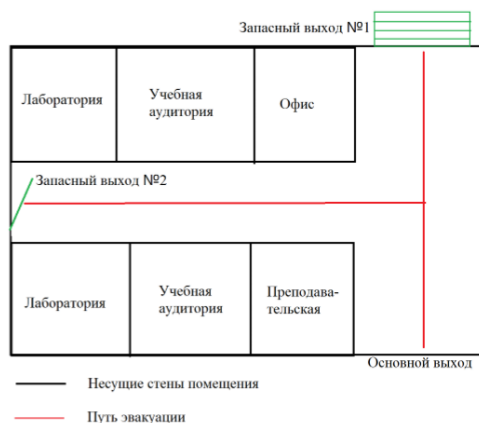


Рис. 5.1 - План эвакуации из лаборатории

Вывод

В данной работе рассмотрены безопасность при исследовании метода решения многочастичной молекулярной колебательной задачи на основе ангармонического нулевого приближения. Были выявлены вредные и опасные факторы рабочей зоны, причины и средства защиты, рассмотрены чрезвычайные ситуации и поведение в них.

Социальная ответственность представляет диалектическую взаимосвязь между лицом (работодателем) и обществом (работником), характеризующаяся взаимными правами и обязанностями по выполнению социальных норм и наложением воздействия в случае её нарушения. На основе рассмотрения безопасности в процессе выполнения работы, было ясно, что студенты – будущий руководитель должен нести социальную ответственность за принимаемые решения.

Заключение

В данной работе был рассмотрен метод решения многочастичной молекулярной колебательной задачи на основе ангармонического нулевого приближения.

В первой главе были перечислены все известные в литературе лестничные операторы осциллятора Морзе. Из всех перечисленных вариантов лестничные операторы по теории факторизации не подходит к колебательной задаче в связи с отсутствием обратного преобразования к операторам физических величин. Вибронная модель предлагает необычную идею для решения колебательной задачи, однако, в данном методе понятие состояния теряет свой смысл, что приводит к проблеме при рассмотрении остальных проблем. Теория суперсимметрии и его алгебраический формализм, объясняют сложность построения лестничных операторов Морзе, однако, по нашему мнению, они не перспективны в решении колебательной задачи.

Наиболее перспективным вариантом являются лестничные операторы Морзе, ассоциированные на Морзе-подобном базисе. В данном базисе матрица гамильтониана принимает трех-диагональный вид. Следовательно, во второй главе был обсужден метод построения многомерного колебательного гамильтониана с помощью координат Морзе и данного набора лестничных операторов. Более того, для упрощения дальнейшего программирования было выведена формула нормального упорядочения генераторов алгебры Ли $su(1,1)$.

В последней главе был проведен тестовый расчёт со использованием лестничных операторов Морзе. Различные расчеты были проведены с одинаковым силовым полем (квартичном или сектичном) выполнены сравнения между расчетами. Особенного внимания заслуживает расчёт по методу QNSB, результат которого совпадает с методом DVR с точностью до 10^{-4} см^{-1} . Откуда непосредственно следует корректность QNSB. Более того, алгебраический характер, полнота набора базисной функции и разреженность матричного представления физических величин показывают очевидное преимущество нашего подхода по сравнению с DVR и другими методами.

В дальнейшей работе расчёт для многоатомных молекул, и тестирование скорости сходимости решений (колебательных энергий) нуждаются в дополнительном исследовании. Решение уравнения Шредингера с построенным в главе 2 гамильтонианом можно осуществить вариационным методом для малых молекул, или методом колебательного самосогласованного поля для молекул среднего и большого размера, что потребует создания пакета программ.

Список литературы

1. Born M., Oppenheimer J. R. Zur Quantentheorie der Molekeln // Annalen der Physik. – 1927. – V. 389. – No. 20. – P. 457–484. (in German)
2. Sarka K., Demaison J. Perturbation Theory, Effective Hamiltonians and Force Constants. In P. Jensen and P.R. Bunker (Eds.), Computational Molecular Spectroscopy. John Wiley & Sons Ltd., New York, 2000. Chap. 8, pp. 255– 303
3. Wilson E. B. Jr, Decius J. C., Cross P. C. Molecular vibrations. Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra. New York: McGraw-Hill, 1955. 388 p.
4. Podolsky B. Quantum-Mechanically Correct Form of Hamiltonian Function for Conservative Systems // Phys. Rev. – 1928. – V. 32. – No. 5. – P. 812–816.
5. Watson J. K. G. Mol. Phys. Simplification of the molecular vibration-rotation Hamiltonian // Mol. Phys. – 1968. – V. 15, – P. 749–490.
6. Макушкин Ю. С., Улеников О. Н., Чеглоков А. Е. Симметрия и ее применение к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул. Часть 1. – Томск: Издательство ТГУ, 1990. – 224 с.
7. Papousek D., Aliev M. R. Molecular vibrational/rotational spectra. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York 1982. 324 p.
8. Краснощеков С.В. Решение ангармонической колебательной задачи для многоатомной молекулы на основе операторной теории возмущений Ван Флека: дис. ... д-ра физ.-мат наук: 01.01.01/ Краснощеков Сергей Вадимович. – М., 2017. – 5 с.
9. Ferber R. B., Jung J. O. The vibrational Self-Consistent Field Approach and Extensions. In: P. Jensen and P.R. Bunker (Eds.), Computational Molecular Spectroscopy. John Wiley & Sons Ltd., New York, 2000. Chap. 11, pp. 365–390.
10. Morse P. M. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels // Phys. Rev. – 1929. – V. 34. – No. 1. – P. 57–64.
- 11 Cooper I. L. Perturbation and variational treatments of the Morse oscillator // Chem. Phys. – 1987. – V. 112. – No. 1. – P. 67–75.
12. Landau L. D., Lifshitz E. M. Quantum Mechanics, Non-Relativistic Theory, 3rd ed.

Pergamon, Oxford, 1976.

13. Haar D. T. The Vibrational Levels of an Anharmonic Oscillator // *Phys. Rev.* – 1946. – V. 70. – No. 3-4. – P. 222–223.
14. Mills I. M., Robiette A. G. On the Relationship of Normal Modes to Local Modes in Molecular Vibrations // *Mol. Phys.* – 1985. – V. 56. – No. 4. – P. 743–765.
15. McCoy A. B. Curious properties of the Morse oscillator // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – V. 501. – No. 4-6. – P. 603–607.
16. Jensen P. A New Morse Oscillator-Rigid Bender Internal Dynamics (MORBID) Hamiltonian for Triatomic Molecules // *J. Mol. Spectrosc.* – 1988. – V. 128. – P. 478–501.
17. J. Tennyson, S. Miller, and R.L. Sueur. Computer Physics Communication. 75, 339-364 (1993).
18. Kuappi E., Halonen L. Potential energy surfaces for the ground electronic state of water, hydrogen sulfide, and hydrogen selenide // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – P. 5779–5785.
19. Yurchenko S. N., Thiel W., Jensen P. Theoretical ROVibrational Energies (TROVE): A robust numerical approach to the calculation of rovibrational energies for polyatomic molecules // *J. Mol. Spectrosc.* – 2007. – V. 245. – No. 2. – P. 126-140.
20. Spirko V., Jensen P., Bunker P.R., Cejchan A. The Development of a New Morse-Oscillator Based Rotation-Vibration Hamiltonian for H_3^+ // *J. Mol. Spectrosc.* – 1985. – V. 112. – P. 183–202.
21. Jensen P. The nonrigid bender Hamiltonian for calculating the rotation-vibration energy levels of a triatomic molecule // *Comp. Phys. Rep.* – 1983. – V. 1. – P. 1–55.
22. Meryer R., Gunthard Hs.H. General Internal Motion of Molecules, Classical and Quantum-Mechanical Hamiltonian // *J. Chem. Phys.* – 1968. – V. 49. – P. 151.
23. Johnson B. R., Reinhardt W. P. Adiabatic separations of stretching and bending vibrations: Application to H_2O // *J. Chem. Phys.* – 1986. – V. 85. – P. 4538.
24. Sutcliffe B. T., Tennyson J. A generalized approach to the calculation of ro-vibrational spectra of triatomic molecules // *Mol. Phys.* – 1986. – V. 58. 1053.
25. Briss F.W., Choi J.H. Contact Transformation and Its Application to the Vibrational Hamiltonian // *Phys. Rev. A.* – 1970. – V. 4. – P. 1228–1238.
26. Dong S., Lemus R., Frank A. Ladder Operators for the Morse Potential // *Int. J. Quant.*

Chem. – 2002. – V. 86. – No. 5. – P. 433–439.

27. Frank A., Lemus R., Carvajal M., Jung C., Ziemniak E. SU(2) approximation to the coupling of Morse oscillators // Chem. Phys. Lett. – 1999. – V. 308. – No. 1-2. – P. 91–98.

28. Lemus R., Carvajal M., López-V J. C., Frank A. Spectroscopic Description of H₂O in the su(2) Vibron Model Approximation // J. Mol. Spectrosc. – 2002. – V. 214. – No. 1. – P. 52–68.

29. Singh C. A., Devi O. B. Ladder operators for the Kratzer oscillator and the Morse potential // Int. J. Quant. Chem. – 2006. – V. 106. – No. 2. – P. 415–425.

30. Lemus R., Sánchez-Castellanos M., Pérez-Bernal F., Fernández J.M., Carvajal M. Simulation of the Raman spectra of CO₂: Bridging the gap between algebraic models and experimental spectra // J. Chem. Phys. – 2014. – V. 141. – No. 5. – P. 054306.

31. Carvajal M., Lemus R. Toward a Global Analysis Method Based on Anharmonic Ladder Operators: Application to Hydrogen Sulfide (H₂S) // J. Phys. Chem. A. – 2015. – V. 119. – No. 51. – P. 12823–12838.

32. Lemus R. Algebraic methods in vibrational spectroscopy // AIP Conf. Proc. – 2011. – V. 1334. – P. 166–216.

33. Bermúdez-Montaña M., Lemus R. A study of vibrational excitations of ozone in the framework of a polyad preserving model of interacting Morse oscillators // J. Mol. Spectrosc. – 2017. – V. 331. – P. 89–105.

34. Gendenstein L. E. Derivation of Exact Spectra of the Schrödinger Equation by Means of Supersymmetry // JETP Lett. – 1983. – V. 38. – No. 6. – P. 356–359..

35. Dutt R., Khare A., Sukhatme U. P. Supersymmetry, Shape Invariance and Exactly Solvable Potentials // Am. J. Phys. – 1988. – V. 56. – No. 2. – P. 163–168.

36. Balantekin A. B. Algebraic approach to shape invariance // Phys. Rev. A. – 1998. – V. 57. – No. 6. – P. 4188–4191.

37. Fukui T., Aizawa N. Shape-invariant potentials and an associated coherent state // Phys. Lett. A. – 1993. – V. 180. – No. 4-5. – P. 308–313.

38. Molnar B., Foldi P., Benedict M. G., Bartha F. Time evolution in the Morse potential using supersymmetry: Dissociation of the NO molecule // Europhys. Lett. – 2003. – V.

61. – No. 4. – P. 445–451.

39. Bordoni A., Manini N. Systematic Calculation of Molecular Vibrational Spectra Through a Complete Morse Expansion // *Int. J. Quant. Chem.* – 2007. – V. 107. – No. 4. – P. 782–797.

40. Infeld L., Hull T. E. The Factorization Method // *Rev. Mod. Phys.* – 1951. – V. 23. – P. 21–68.

41. Hadinger G., Bessis N., Bessis G. Closed-form expressions of matrix elements and eigenfunctions from ladder-operator considerations // *J. Math. Phys.* – 1974. – V. 15. – No. 6. – P. 716–726.

42. Bessis N., Bessis G. Perturbed ladder-operator method: An algebraic recursive solution of the perturbed Morse-oscillator eigenequation // *Phys. Rev. A.* – 1994. – V. 50. – No. 6. – P. 4506–4520.

43. Dong S. H. Factorization method in quantum mechanics. Springer, Netherlands, 2007.

44. Huffaker J. N., Dwivedi P. H. Factorization-method treatment of the perturbed Morse oscillator // *J. Math. Phys.* – 1975. – V. 16. – No. 4. – P. 862–867.

45. Mohammadi M. A. The factorization method for the treatment of local mode vibrations in polyatomic molecules: Structural features of XH stretching overtone bands // *Chem. Phys.* – 1982. – V. 66. – No. 1-2. – P. 153–159.

46. Andrianov A. A., Borisov N. V., Ioffe M. V. Quantum systems with identical energy spectra // *JETP Lett.* – 1984. – V. 39. – No. 2. – P. 93–97.

47. Andrianov A. A., Borisov N. V., Ioffe M. V. The factorization method and quantum systems with equivalent energy spectra // *Phys. Lett. A.* – 1984. – V. 105. – No. 1-2. – P. 19–22.

48. Iachello F., Levine R. D. Algebraic approach to molecular rotation-vibration spectra. I. Diatomic molecules // *J. Chem. Phys.* – 1982. – V. 77. – No. 6. – P. 3046–3055.

49. Iachello F. Algebraic methods for molecular rotation-vibration spectra // *Chem. Phys. Lett.* – 1981. – V. 78. – No. 3. – P. 581–585.

50. Roosmalen O.S.van, Iachello F., Levine R. D., Dieperink A. E. L. Algebraic approach to molecular rotation-vibration spectra. II. Triatomic molecules // *J. Chem. Phys.* – 1983. – V. 79. – No. 6. – P. 2515–2536.

51. Iachello F., Oss S., Lemus R. Vibrational Spectra of Linear Triatomic Molecules in the Vibron Model // J. Mol. Spectrosc. – 1991. – V. 146. – No. 1. – P. 56–78.
52. Iachello F., Levine R.D. Algebraic Theory of Molecules. Oxford Univ. Press, Oxford, 1995.
53. Oss S. Algebraic Models in Molecular Spectroscopy // Adv. Chem. Phys. – 1996. – V. 93. – P. 455–649.
54. Lemus R., Frank A. A local mode description of anharmonic vibrational excitations in linear molecules // Chem. Phys. – 1999. – V. 242. – No. 1. – P. 25–35.
55. Carvajal M., Lemus R., Frank A., Jung C., Ziemniak E. An Extended SU(2) Model for Coupled Morse Oscillators // Chem. Phys. – 2000. – V. 260. – No. 1-2. – P. 105–123.
56. Sánchez-Castellanos M., Lemus R. A Systematic Polyad Breaking Approach to Anharmonic Systems // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2008. – V. 41. – P. 175101.
57. Carvajal M., Lemus R. Toward a Global Analysis Method Based on Anharmonic Ladder Operators: Application to Hydrogen Sulfide (H_2^{32}S) // J. Phys. Chem. A. – 2015. – V. 119. – No. 51. – P. 12823–12838.
58. Gendenstein L. E., Krive I. V. Supersymmetry in Quantum Mechanics // Sov. Phys. Usp. – 1985. – V. 28. – No. 8. – P. 645–666.
59. Cooper F., Avinash Kh., Sukhatme U. Supersymmetry and Quantum Mechanics. // Phys. Rep. – 1995. – V. 251. – P. 267–385.
60. Cooper F., Avinash Kh., Sukhatme U. Supersymmetry in Quantum Mechanics. World Scientific, Singapore, 2001.
61. Gendenstein L.E. Derivation of Exact Spectra of the Schrödinger Equation by Means of Supersymmetry // JETP Lett. – 1983. – V. 38. – No. 6. – P. 356–359.
62. Sukumar C. V. Supersymmetry, factorisation of the Schrodinger equation and a Hamiltonian hierarchy // J. Phys. A: Math. Gen. – 1985. – V. 18. – No. 2. – P. L57–L61.
63. Sukumar C. V. Supersymmetric quantum mechanics of one-dimensional systems. J. Phys. A: Math. Gen. – 1985. – V. 18. – No. 15. – P. 2917–2936.
64. Cooper F., Ginocchio J. N. Relationship between supersymmetry and solvable potentials // Phys. Rev. D. – 1987. – V. 36. – No. 8. – P. 2458–2473.
65. Dutt R., Khare A., Sukhatme U. P. Supersymmetry, Shape Invariance and Exactly

- Solvable Potentials // Am. J. Phys. – 1988. – V. 56. – No. 2. – P. 163–168.
66. Balantekin A. B. Algebraic approach to shape invariance // Phys. Rev. A. – 1998. – V. 57. – No. 6. – P. 4188–4191.
67. Fukui T., Aizawa N. Shape-invariant potentials and an associated coherent state // Phys. Lett. A. – 1993. – V. 180. – No. 4-5. – P. 308–313.
68. Aleixo A. N. F., Balantekin A. B. An algebraic construction of generalized coherent states for shape-invariant potentials // J. Phys. A: Math. Gen. – 2004. – V. 37. – No. 35. – P. 8513.
69. Benedict M. G., Molnár B. Algebraic construction of the coherent states of the Morse potential based on supersymmetric quantum mechanics // Phys. Rev. A. – 1999. – V. 60. – No. 3. – P. R1737–R1740.
70. Lemus R., Arias J. M., Gómez-Camacho J. An $su(1,1)$ dynamical algebra for the Morse potential // J. Phys. A: Math. Gen. – 2004. – V. 37. – No. 5. – P. 1805–1820.
71. Carter S., Handy N. C. A variational method for the calculation of vibrational levels of any triatomic molecule // Mol. Phys. – 1982. – V. 47. – No. 6. – P. 1445–1455.
72. Handy N. C. The derivation of vibration-rotation kinetic energy operators, in internal coordinates // Mol. Phys. – 1987. – V. 61. – P. 207–223.
73. Bramley M. J., Greene Jr. W. H., Handy N.C. Vibration-rotation coordinates and kinetic energy operators for polyatomic molecules // Mol. Phys. – 1991. – V. 73. – P. 1183–1208.
74. Chapuisat X., Iung C. Vector parametrization of the N-body problem in quantum mechanics: Polyspherical coordinates // Phys. Rev. A. – 1992. – V. 45. – No. 9. – P. 6217–6235.
75. Csaszar A. G., Handy N. C. On the form of the exact quantum mechanical vibrational kinetic energy operator for penta-atomic molecules in internal coordinates // Mol. Phys. – 1995. – V. 86. – P. 959–979.
76. Rempe S. B., Watts R.O. The exact quantum mechanical kinetic energy operator in internal coordinates for vibration of a hexatomic molecule // J. Chem. Phys. – 1998. – V. 108. – P. 10084–10095.
77. Pickett H. M. Vibration—Rotation Interactions and the Choice of Rotating Axes for

- Polyatomic Molecules // J. Chem. Phys. – 1972. – V. 56. – P. 1715–1723.
78. McCoy A. B., Sibert. E. L. III. Perturbative approaches to highly excited molecular vibrations of H₂O, D₂O, and HDO // J. Chem. Phys. – 1990 – V. 92. – P. 1893–1901.
79. Frederick J. H., Woywod C. General formulation of the vibrational kinetic energy operator in internal bond-angle coordinates // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 111. – No.16. – P. 7255–7271.
80. Sedivcova-Uhlikova T., Abdullah H. Y., Manini N. Igebraic-Matrix Calculation of Vibrational Levels of Triatomic Molecules // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113. – P. 6142–6148.
81. Marquardt R., Quack M. Global Analytical Potential Energy Surfaces for High-resolution Molecular Spectroscopy and Reaction Dynamics. In: M. Quack and F. Merkt (Eds.), Handbook of High-Resolution Spectroscopy. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2011. V. 1, Chap. 13, pp. 511–549.
82. Sibert E. L. III. Variational and perturbative descriptions of highly vibrationally excited molecules // Int. Rev. Phys. Chem. – 1990. – V. 9. – No. 1. – P. 1-27.
83. Cooper I. L. Perturbational and Variational Vibrational Treatment of the Morse Oscillator // Chem. Phys. – 1987. – V. 112. – P. 67–75.
84. Hoy A. R., Mills I. M., Strey G. Anharmonic Force Constant Calculations // Mol. Phys. – 1972. – V. 24. – No. 6. – P. 1265–1290.
85. Coolidge A. S., James H. M., Vernon E. L. On the Determination of Molecular Potential Curves from Spectroscopic Data // Phys. Rev. – 1938. – V. 54. – No. 9. – P. 726–738.
86. Sage M. L., Williams J. A. III. Energetics, wave functions, and spectroscopy of coupled anharmonic oscillators // J. Chem. Phys. – 1983. – V. 78. – No. 3. – P. 1348–1358.
87. Krasnoshchekov S. V., Stepanov N. F. Anharmonic Force Fields and Perturbation Theory in the Interpretation of Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2008. – V. 82. – No. 4. – P. 592–602.
88. Fortenberry R. C., Huang X., Yachmenev A., Thiel W., Lee T. J. On the use of quartic force fields in variational calculations // Chem. Phys. Lett. – 2013. – V. 574. – P. 1–12.

89. Hollman D. S., Schaefer H. F. III. Arbitrary order El'yashevich-Wilson B tensor formulas for the most frequently used internal coordinates in molecular vibrational analyses // J. Chem. Phys. – 2012. – V. 137. – No. 16. – 164103 (2012).
90. Allen W. D., Császár A. G. On the ab initio determination of higher-order force constants at nonstationary reference geometries // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – No. 4. – P. 2983–3015.
91. Green W. H., Jayatilaka D., Willetts A., Amos R. D., Handy N. C. The prediction of spectroscopic properties from quartic correlated force fields: HCCF, HFCO, SiH_3^+ // J. Chem. Phys. – 1990. – V. 93. – No. 7. – P. 4965–4981.
92. Mills I. M., Robiette A. G. On the Relationship of Normal Modes to Local Modes in Molecular Vibrations // Mol. Phys. – 1985. – V. 56. – No. 4. – P. 743–765.
93. McCoy A. B. Curious properties of the Morse oscillator // Chem. Phys. Lett. – 2011. – V. 501. – No. 4-6. – P. 603–607.
94. Weinberg S. The Quantum Theory of Fields. Cambridge University Press. 1995.
95. Gilmore R. Lie group, Lie algebra and their applications. Dover Publications. 2006.
96. Sibert E. L. III. VANVLK. An algebraic manipulation program for canonical Van Vleck perturbation theory // Comput. Phys. Commun. – 1988. – V. 51. – P. 149–160.
97. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., et al., Gaussian 09, Revision B.01 (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010). <http://www.gaussian.com/>.
98. Tyuterev V. G., Kochanov R. V., Tashkun S. A., Holka F., Szalay P. G.. New analytical model for the ozone electronic ground state potential surface and accurate ab initio vibrational predictions at high energy range // J. Chem. Phys. – 2013. – V. 139. – P. 134307.
99. Yurchenko S. N., Lodi L., Tennyson J., Stolyarov A. V. Duo: A general program for calculating spectra of diatomic molecules // Comput. Phys. Commun. – 2016. – V. 202. – P. 262–275.
100. Colbert D. T., Miller W. H. A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the S-matrix Kohn method // J. Chem. Phys. – 1992. – V. 96. – P. 1982.

101. Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G. Isotopic Dependence of Born-Oppenheimer Breakdown Effects in Diatomic Hydrides: The $B^1\Sigma^+$ and $X^1\Sigma^+$ States of HF and DF // J. Mol. Spectrosc. – 1990. – V. 142. – P. 254–278.
102. Aliev M.R., Alexanyan V.T. Calculation of Vibration-Rotation Energies of Molecules. I. The Method of Contact Transformations and Its Application to a Diatomic Molecule // Opt. Spectrosc. – 1968. – V. 24. – P. 520–529.
103. Dunham J.L. The Energy Levels of a Rotating Vibrator // Phys. Rev. – 1932. – V. 41. – P. 721–731.

Список публикаций и апробация работы

1. S.V. Krasnoshchekov, X, Chang. Ladder operators for Morse oscillator and a perturbed vibrational problem. *Int. Rev. Phys. Chem.* 38 (1), 63-113 (2019).
2. S. Chan, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, O.N. Ulenikov, C. Leroy. Determination of Irreducible Rotational Operators on the Rotation $SO(3)$ Group and T_d Point Symmetry Group. *Russian Physics Journal*, 61 (3), 516-520 (2018).
3. С. Чан, Ю.С. Аслаповская, Е.С. Бехтерева. Определение параметров ангармоничности высокого порядка молекулы типа XY_2 (C_{2v}) на основе системы аналитических вычислений «Mathematca». *Известия вузов Физика* (Отправлено)
4. Чан СюаньХао. Разработка алгоритма и создание пакета программ для исследования колебательно-вращательных спектров молекулы типа сферического волчка: определение неприводимых вращательных операторов, «Перспективы развития фундаментальных наук : сборник научных трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых», Томск, Россия, 25-28 апреля 2017.
5. С.В. Краснощеков, Н.Ф. Степанов, С. Чан, Е.С. Бехтерева, О.Н. Улеников. Лестничные операторы осциллятора Морзе и перспективы их использования для моделирования колебаний молекул, «VII Всероссийская конференция по структуре и энергетике молекул», Иваново, Россия, 19-23 ноября 2018

Приложение

The Method for Solving a Many-body Vibrational Problem using the Anharmonic Zero Order Approximation

Chapter 2. Construction of the multidimensional vibrational Hamiltonian

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ71	Чан Сюаньхао		

Консультант школы отделения (НОЦ) – Экспериментальной физики:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОЭФ ИЯТШ	Лидер Андрей Маркович	д.т.н., доцент		

Консультант – лингвист ОИЯ ШБИП:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Преподаватель ОИЯ ШБИП	Шайкина Ольга Игоревна			

Chapter 2. Construction of the multidimensional vibrational Hamiltonian

2.1. The choice of Internal Coordinates.

The quantum-mechanical description of dynamics of a multi-dimensional Morse oscillator requires a solution of a number of new problems. First of all, new types of internal coordinates are necessarily introduced, such as plane angles, dihedral and out-of-plane angles. One-dimensional cuts of PES along these coordinates may generally have characteristics, different to the Morse potential. For instance, torsional potential functions are obviously periodic and can be described by trigonometric series. Angular types of PES also have boundary conditions different to bond stretches. Several solutions are possible for describing these types of coordinates. They can be modeled by non-Morse types of potential functions, such as plain harmonic oscillator, Pöschl-Teller potential or various other types.

It is customary to describe vibrational deformations in terms of Wilson normal coordinates that ensure full diagonalization of both kinetic and potential energies for infinitesimal amplitudes. Normal coordinates are convenient because they provide a unique choice for an arbitrary molecule possibly containing complex redundancies such as cyclic. Normal coordinates can mix valence coordinates of different types (stretches and angle bends) and they provide fully decoupled description of molecular deformations of a polyatomic molecule in harmonic approximation. Regular Wilson normal coordinates have well-known drawbacks that hamper their utilization for advanced applications. First, they are mass-dependent so that PES expressed in their terms are also isotope-specific. Second, they are not well suited for large amplitudes of deformations due to their rectilinear character that leads to strong couplings and even divergence of potential energy expansions. Lastly, at high excitations normal mode picture of vibrations rearrange to local mode one.

For a general purpose study, it is not worthwhile to directly employ curvilinear valence coordinates for specifying the Hamiltonian because they entail much larger couplings both in the potential and kinetic energy expansions, as well as introduce ambiguities for larger (e.g. cyclic) systems. Nevertheless, many variational studies of

three to six atomic systems are performed in valence coordinates because it is convenient to utilize different types of basis functions for stretch and bend coordinates, respectively.

However, we believe that for a wide class of applications it is convenient to define internal coordinates as linear combinations of curvilinear valence coordinates using the coefficients of Wilson L -matrix of vibrational forms. Such internal coordinates are usually called curvilinear normal coordinates and they were successfully used in a series of works of Sibert and co-workers (see, e.g., refs [78,96]) as well as by other researchers. This choice of internal coordinates presumes that both stretches and bends are universally treated by Morse-type oscillators. The Morse parameters of each degree of freedom can be easily defined from the harmonic frequency ω_r , the force constant f_{rr} and a (necessarily) positive anharmonic constant through the relations $D_r = \frac{\omega_r^2}{4x_r}$ and $\beta_r = \sqrt{\frac{f_{rr}}{2D_r}}$ [93]. More advanced treatments may analyze the character of individual cuts of PES along each normal coordinate and apply other types of oscillators with corresponding basis functions and possibly ladder operators, but this perspective is more distant than proper implementation of a model, fully based on Morse oscillators.

Once we have concluded that a molecule can be considered as a coupled system of exclusively Morse oscillators, a proper form of the Morse variable must be chosen. The $y = 2\sigma \exp(-\beta S)$ coordinate is not suitable because the inverse coordinate $S = -\beta^{-1} \ln(y/2\sigma)$ do not have a derivative at the $y = 0$ point. A more convenient is another Morse-like coordinate, $\xi = 1 - \exp(-\beta S)$; it was introduced in refs [85,86] and it is independent from an additional parameter σ . The inverse coordinate $S = -\beta^{-1} \ln(1 - \xi)$ has variable units and geometrical meaning depending on its attribution to the bond stretch coordinate (Angstrom) or to a plane/dihedral angle (radian). For instance, for the bond stretch coordinate it has the following form:

$$\xi_r = 1 - \exp(-\beta_r R_r^{(12)}) = 1 - \exp\left[-\beta_r \left((X_2 - X_1)^2 + (Y_2 - Y_1)^2 + (Z_2 - Z_1)^2\right)^{1/2}\right]. \quad (2.1)$$

In case of the plane angle this coordinate takes the form:

$$\xi_\alpha = 1 - \exp(-\beta_\alpha \phi_\alpha^{(123)}) = 1 - \exp\left[-\beta_\alpha \times \arccos(\bar{\mathbf{e}}_{21} \cdot \bar{\mathbf{e}}_{23})\right]. \quad (2.2)$$

An alternative definition of the Morse-like coordinate was proposed in ref [78], it has the same units as the underlying coordinate S :

$$\xi' = \beta^{-1}(1 - \exp(-\beta S)). \quad (2.3)$$

2.2. The Hamiltonian

The classic form of the molecular Hamiltonian expressed in general non-linear coordinates goes back to the seminal paper of Podolski (1928):[4]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} g^{-1/4} \sum_{k,l} \frac{\partial}{\partial Q_k} g^{1/2} G_{kl}(Q) \frac{\partial}{\partial Q_l} g^{-1/4} + V(Q) = \hat{T}(Q) + V(Q). \quad (2.4)$$

In this context, $Q \equiv (R_x, R_y, R_z, \varphi, \theta, \psi, r_1, r_2, \dots, r_{3N-6})$ denotes a full set of spacial coordinates in a laboratory system, including three translational coordinates (R_x, R_y, R_z) , three Euler angles (φ, θ, ψ) , and $3N-6$ general internal displacement coordinates. The kinetic energy matrix $G(Q)$, the elements of which are given by

$$G(Q)_{kl} = \sum_{j=1}^{3N} m_j^{-1} \frac{\partial Q_k}{\partial X_j} \frac{\partial Q_l}{\partial X_j}, \quad G(Q) = B^T m^{-1} B \quad (2.5)$$

is independent of translations, but is a function of Euler angles and vibrational coordinates. For infinitesimal displacements, when coordinates Q can be considered as rectilinear, the $G(Q)$ matrix transforms into customary Wilson G -matrix. However, for finite non-linear displacements the elements of $G(Q)$ matrix are generally not constants but functions of Q , that in principle can be represented in complex, but analytic form [79]. The potential energy function $V(Q)$ is invariant to rotations and depends on vibrational coordinates only. The definition (2.4) is appropriate for the normalization of wave functions $\Psi(Q)$ using a volume element $dQ_1 dQ_2 \dots dQ_{3N}$.

The quantity $g \equiv g(Q)$ is a scalar function representing the mass-weighted metric for the coordinate transformation from Cartesian to internal coordinates and it is given by

$$g(Q) = \det(G(Q))^{-1} = \frac{|I|}{|G(Q)|} = \frac{I_a I_b I_c}{|G(Q)|}. \quad (2.6)$$

Here $I_a I_b I_c$ is a product of principal inertia moments and $|G(Q)| \equiv \det(G)$.

A significant simplification of Podolski Hamiltonian (2.4) was introduced by Meyer and Günthard (1968) and Pickett (1972) [22,77]. Expanding eq (2.4) and taking into account the fact that $G(Q)$ is a real symmetric matrix leads to the following handy breakdown of the kinetic energy operator into the symmetric product (left side) and the so-called ‘pseudo-potential’ term:

$$\begin{aligned}\hat{T}(Q) &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial}{\partial Q_k} + \frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial Q_k} \ln g \right) G_{kl}(Q) \left(\frac{\partial}{\partial Q_l} - \frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial Q_k} \ln g \right) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k,l} \frac{\partial}{\partial Q_k} G_{kl}(Q) \frac{\partial}{\partial Q_l} + \hat{V}'(Q)\end{aligned}\quad (2.7)$$

The explicit form of the pseudo-potential term is given by [79]:

$$\begin{aligned}\hat{V}'(Q) &= \frac{\hbar^2}{8} \sum_{k,l} \left[G_{kl} \left(\frac{\partial^2 \ln g}{\partial Q_k \partial Q_l} + \frac{1}{4} \frac{\partial \ln g}{\partial Q_k} \frac{\partial \ln g}{\partial Q_l} \right) + \frac{\partial G_{kl}}{\partial Q_k} \frac{\partial \ln g}{\partial Q_l} \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{8g} \sum_{k,l} \left[G_{kl} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial Q_k \partial Q_l} - \frac{3}{4g} \frac{\partial g}{\partial Q_k} \frac{\partial g}{\partial Q_l} \right) + \frac{\partial G_{kl}}{\partial Q_k} \frac{\partial g}{\partial Q_l} \right]\end{aligned}\quad (2.8)$$

In case of the one-dimensional Morse oscillator, direct substitution of the coordinate $\xi = 1 - \exp(-\beta x)$ into (2.7) leads to the following form of the Hamiltonian [82]:

$$H_M = T_M + V(\xi) = -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} \frac{\partial}{\partial \xi} (1 - \xi)^2 \frac{\partial}{\partial \xi} - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{8\mu} + V(\xi). \quad (2.9)$$

For a successful application of the general form of the Hamiltonian (2.7) for a multi-dimensional problem with internal vibrational coordinates $Q_k \equiv \xi_k = 1 - \exp(-\beta_k r_k)$ and QNSB ladder operators a number of questions must be clarified: (a) the form of internal coordinates r_k ; (b) for relationship between the operator $\frac{\partial}{\partial \xi}$ and its one-dimensional analogue $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$ that is expressible through QNSB ladder operators; (c) a general practical method for evaluation of functional dependence of matrix $G(\xi)$ and the quantity $g(\xi)$ on the Morse coordinate ξ .

First, we have agreed above that the spatial internal vibrational coordinates r_k by definition are linear combinations of internal curvilinear coordinates S_k , coinciding with normal coordinates for infinitesimal displacements, $r_k \equiv q_k = L^{-1} S_k$. Second, we have to

establish relationships between the Cartesian momentum operator $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$, its analogue for Morse-like coordinates ξ , and QNSB ladder operators K_0, K_+, K_- . Applying the technique proposed by Cooper (1987) [11] yields

$$p_x = -i\hbar \frac{d}{dx} = -\frac{i\hbar}{2} \left(\frac{d}{d\xi} \frac{d\xi}{dx} + \frac{d\xi}{dx} \frac{d}{d\xi} \right) = -i\hbar \alpha \left((1-\xi) \frac{d}{d\xi} - \frac{1}{2} \right). \quad (2.10)$$

Comparing this result with eq (1.3.61) and bearing in mind the definition $\xi = 1 - \frac{y}{2\sigma}$ produces the desired form of ladder operators expressed through operators $\xi, (1-\xi) \frac{d}{d\xi}$:

$$K_- = (1-\xi) \frac{d}{d\xi} - \frac{1}{2} + \sigma\xi + \hat{n}, \quad K_+ = -(1-\xi) \frac{d}{d\xi} + \frac{1}{2} + \sigma\xi + \hat{n}, \quad K_0 = \sigma + \hat{n}, \quad (2.11)$$

and inverse transformations

$$\xi = 1 - \frac{1}{2\sigma} (2K_0 - (K_+ + K_-)), \quad (2.12)$$

$$(1-\xi) \frac{d}{d\xi} = \frac{1}{2} (K_- - K_+ + 1). \quad (2.13)$$

This result can be easily verified. Substituting (2.13) into the kinetic energy operator of the Morse Hamiltonian (2.9) yields

$$T_M = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} \left((1-\xi) \frac{d}{d\xi} \right)^\dagger \left((1-\xi) \frac{\partial}{\partial \xi} \right) - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{8\mu} = -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{8\mu} (K_+^2 + K_-^2 - (K_+ K_- + K_- K_+)), \quad (5.14)$$

which coincides with the correct expression that can be obtained directly by substituting

Cartesian momentum $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx} = i\hbar \frac{\alpha}{2} (K_+ - K_-)$ into kinetic energy operator $\hat{T} = \frac{\hat{p}_x^2}{2\mu}$.

In the multidimensional case the kinetic energy operator (2.7) takes the following form:

$$\begin{aligned} \hat{T}(\xi) &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k,l} \frac{\partial}{\partial \xi_k} G_{kl}(\xi) \frac{\partial}{\partial \xi_l} + \hat{V}'(\xi) = \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k,l} \left((1-\xi_k) \frac{\partial}{\partial \xi_k} \right)^\dagger \frac{G_{kl}(\xi)}{(1-\xi_k)(1-\xi_l)} \left((1-\xi_l) \frac{\partial}{\partial \xi_l} \right) + V'(\xi). \end{aligned} \quad (2.14)$$

For practical utilization of the kinetic energy operator in terms of QNSB ladder operators it is convenient to numerically expand the following parts in Taylor series and

replace coordinates ξ and momenta $(1-\xi)\frac{d}{d\xi}$ by ladder operators taking advantage of (2.12) and (2.13):

$$\Gamma_{kl} \equiv \frac{G_{kl}(\xi)}{(1-\xi_k)(1-\xi_l)} \approx G_{kl}(\xi_0) + \sum_i \frac{\partial \Gamma_{kl}}{\partial \xi_i} \xi_i + \sum_{i,j} \frac{\partial^2 \Gamma_{kl}}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \xi_i \xi_j + \dots, \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} V'(\xi) \approx V'(\xi_0) &+ \sum_i \frac{\partial V'}{\partial \xi_i} \xi_i + \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V'}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \xi_i \xi_j + \sum_{i,j,k} \frac{\partial^3 V'}{\partial \xi_i \partial \xi_j \partial \xi_k} \xi_i \xi_j \xi_k \\ &+ \sum_{i,j,k,l} \frac{\partial^4 V'}{\partial \xi_i \partial \xi_j \partial \xi_k \partial \xi_l} \xi_i \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \end{aligned} \quad (2.16)$$

Truncating the expansions of Γ_{kl} by the second power of coordinate and expansion of $V'(\xi)$ by fourth power along with expanding the potential energy up to fourth power of coordinates ensures the balance of maximum powers of ladder operators. When all coordinate and momenta are replaced by ladder operators, it is necessary to perform normal ordering so that all operators with the same index of the variable have a standard form:

$$\hat{T}(\bar{\xi}) = \sum_i C_i \prod_{j=1}^M (K_0^k)_{ij} (K_-^l)_{ij} (K_+^m)_{ij}, \quad (2.17)$$

where all powers k, l, m are functions of indices i, j .

For expanding matrix elements $\Gamma_{kl} \equiv \frac{G_{kl}(\xi)}{(1-\xi_k)(1-\xi_l)}$ in Taylor series (2.15) it is necessary to find functional dependence of Cartesian coordinates of atoms X from coordinates ξ . Then, the elements of G -matrix can be evaluated for any particular set of coordinates ξ and further differentiated numerically. Thus, it is necessary to have a recipe of evaluating G -matrix after a change in coordinates, $\delta\xi$. From the definition of these coordinates it follows that $\delta q_k = -\beta_k \ln(1-\delta\xi_k)$. The variation of normal coordinates is connected with the variation of internal coordinates by utilizing the equality $\|\delta\bar{S}\| = L\|\delta q_k\|$, which is simply a column vector of changed internal coordinates as a result of multiplication of vibrational form matrix L on column vector with the only non-zero component δq_k . Afterwards, Cartesian coordinates can be calculated from internal coordinates through the Taylor expansion [90]

$$\delta X_a = \sum_i A_a^i \delta S_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j A_a^{ij} \delta S_i \delta S_j + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k A_a^{ijk} \delta S_i \delta S_j \delta S_k + \dots, \quad (2.18)$$

or by utilizing the familiar Z-matrix algorithmic technique, which is less general but more accurate. As long as the distorted configuration of nuclei is known, $X_\delta = X_e + \delta X$, the G -matrix can be immediately calculated, $G_\delta = B(X_\delta)m^{-1}B(X_\delta)^T$. The derivatives of matrix elements Γ_{kl} , participation in expansion (2.15) can be further calculated using a suitable numerical differentiation scheme. Now we turn to evaluation of the quantity $g(\xi) = I_a I_b I_c \times \det(G(\xi))^{-1}$ and its first and second derivatives, see eq (2.6). For both equilibrium and displaced nuclear configurations $g(\xi)$ can be easily calculated directly by multiplying three principal moments of inertia divided by the product of eigenvalues of $G(\xi)$, $\det(G(\xi)) = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \dots \lambda_M$. A similar numerical differentiation scheme can be applied.

2.3. Potential energy function

For the Hamiltonian (2.4), the potential energy surface (PES) for the chosen coordinates $\xi_k = 1 - \exp(-\beta_k q_k)$ takes the form

$$V(\xi) = \frac{1}{2} \sum_r \Phi_{rr} \xi_r^2 + \frac{1}{6} \sum_r \sum_s \sum_t \Phi_{rst} \xi_r \xi_s \xi_t + \frac{1}{24} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \Phi_{rstu} \xi_r \xi_s \xi_t \xi_u \dots \quad (2.19)$$

A usual representation of PES is through rectilinear normal coordinates Q_r (this notation should not be confused with generalized coordinates Q in eq (2.4)):

$$V(Q) = \frac{1}{2} \sum_r \lambda_r Q_r^2 + \frac{1}{6} \sum_r \sum_s \sum_t F_{rst} Q_r Q_s Q_t + \frac{1}{24} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u F_{rstu} Q_r Q_s Q_t Q_u \dots \quad (2.20)$$

Here λ_r are squared harmonic frequencies, and F_{rst}, F_{rstu} are cubic and quartic force constants, respectively. The PES expansion (2.20) is an isotope specific because normal coordinates are mass-dependent and must satisfy Eckart conditions [84]. Another alternative PES representation is based on geometrically defined internal valence coordinates S :

$$V(S) = \frac{1}{2} \sum_r \sum_s \phi_{rs} S_r S_s + \frac{1}{6} \sum_r \sum_s \sum_t \phi_{rst} S_r S_s S_t + \frac{1}{24} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \phi_{rstu} S_r S_s S_t S_u \dots \quad (2.21)$$

The S coordinates are curvilinear; they can be expressed through Cartesian displacements in Taylor series [90]. The problem of transforming PES between different

rectilinear and curvilinear representations are sufficiently well covered in the literature [84, 90, 91]. For instance, the desired transformation of PES from (2.20) to (2.19) can be easily adopted on the basis of published formulas and applying chain rule.