

**ВЫЧИСЛЕНИЕ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ χ_{ij} МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАКЕТОВ ПРОГРАММ 'MATHEMATICA'**

Лу Вэньцян

Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор Улеников О.Н.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: qiangwenlu@gmail.com

**THE CALCULATION CONCERNING ANHARMONIC CONSTANT χ_{ij} OF GENERAL MOLECULES
BASED ON THE 'MATHEMATICA'**

Lu Wenqiang

Scientific Supervisors: Prof. O.N. Ulenikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin av., 30, 634050

E-mail: qiangwenlu@gmail.com

***Abstract.** With the increase of system complexity, it becomes more and more difficult to solve the problem with polyatomic molecule straightly based on the frame quantum mechanics (QM). Hence, it is useful to find an applicable method which could provide an effective way to simplify the calculation. Here we choose the vibrational perturbation theory (VPT) [1] and propose a new way to calculate the anharmonic constant of general molecules based on program 'MATHEMATICA'.*

Введение. Методы молекулярной спектроскопии являются одними из важнейших для эффективного анализа структурных, динамических и экологических эффектов молекулярных систем [2-5]. Среди них колебательная спектроскопия играет важную роль в современной науке, поскольку она дает информацию о геометрической структуре молекул и взаимодействии между ядрами в определенном электронном состоянии, которая широко применяется в исследованиях динамики химических реакций, химии полимеров и полупроводников [6,7]. Для точного описания колебательных состояний молекул требуется, в первую очередь, подходящий гамильтониан, который содержит всю информацию о колебательных состояниях, и, следовательно, целесообразный метод для приближенного решения уравнения Шредингера. Для решения колебательной задачи существуют два широких класса методов: вариационный метод [8] и теория возмущений. При этом вариационный метод оказался очень точным для малых молекул [9], однако, при увеличении количества атомов, размерность матрицы гамильтониана становится очень большой. Суть теории возмущений заключается в выборе подходящего нулевого приближения и классификации гамильтониана по порядку малости, а колебательные состояния отыскиваются путем вычисления различных порядков теории возмущений. Широко применяемое нулевое приближение является гармоническим, при котором потенциальная функция разлагается по нормальным координатам, ангармонизм самой моды и взаимодействие между различными нормальными модами учитываются до второго порядка теории возмущений включительно. Ангармонические постоянные описывают нелинейные вклады чисто колебательной энергии. Используя метод теории возмущений Релея-Шредингера, можно найти связи между параметрами малой поправкой колебательной

энергии и невозмущенной колебательной энергией, таким образом ангармонические постоянные второго порядка x_{ij} представляет собой некоторую функцию фундаментальных параметров молекулы. Оказывается, для получения ангармонической константы второго порядка x_{ij} , достаточно учитывать колебательный гамильтониан и теорию возмущений до второго порядка. В данной работе мы вычислили колебательную энергию до второго порядка и ангармонические постоянные x_{ij} произвольной многоатомной молекулы.

Метод исследования. В данной работе с помощью теории возмущений Релея-Шредингера и гамильтониана Ватсона [10] был проведен расчет на основе пакетов программ «Mathematica» и дополнительного пакета «quantum» для аналитических вычислений ангармонических постоянных.

Результат. Были получены ангармонические постоянные многоатомной молекулы второго порядка

$$x_{ii} = \frac{1}{4} \left[6k_{iii} - \frac{15}{\omega_i} k_{iii}^2 - \sum_{j \neq i} k_{ij}^2 \frac{(8\omega_i^2 - 3\omega_j^2)}{\omega_j(4\omega_i^2 - \omega_j^2)} \right]$$

$$x_{ij} = \frac{1}{2} \left\{ 2k_{ijj} - \frac{6}{\omega_i} k_{iii} k_{ijj} - 4k_{ij}^2 \frac{\omega_i}{(4\omega_i^2 - \omega_j^2)} - \frac{6}{\omega_j} k_{jjj} k_{jii} - 4k_{jji}^2 \frac{\omega_j}{(4\omega_j^2 - \omega_i^2)} - \sum_{k \neq i,j} 2k_{ikk} k_{jjk} \frac{1}{\omega_k} + k_{ijk}^2 \frac{\omega_k(\omega_k^2 - \omega_i^2 - \omega_j^2)}{N_{ijk}} \right\}$$

Где

$$N_{ijk} = [(\omega_i + \omega_j + \omega_k)(\omega_i - \omega_j - \omega_k)(\omega_i - \omega_j + \omega_k)(\omega_i + \omega_j - \omega_k)].$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheglov A.E., Ulenikov O.N., Zhilyakov A.S., Cherepanov V.N., Makushikin Yu.S., Malikova A.B. On the determination of spectroscopic constants as functions of intramolecular parameters // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. –1989. – V. 22. – P. 997-1015.
2. Laane J. Frontiers of Molecular Spectroscopy. –A.: Elsevier, 2008. – P. 740.
3. Berova N., Polavarapu P.L., Nakanishi K., Woody R.W. Comprehensive Chiroptical Spectroscopy: Instrumentation, Methodologies, and Theoretical Simulations, Volume 1. : Wiley, 2012. –P. 808.
4. Alonso J.L., López J.C. Microwave Spectroscopy of Biomolecular Building Blocks. // Rijs A.M., Oomens J. Gas-Phase IR Spectroscopy and Structure of Biological Molecules: Springer International Publishing, 2015. – P. 406
5. Rijs A.M., Oomens J. Gas-Phase IR Spectroscopy and Structure of Biological Molecules: Topics in Current Chemistry –S.: Springer International Publishing, 2015. – P. 406
6. Erik T.J. Nibbering, Fidder H., Pines E. Ultrafast chemistry: Using time-resolved vibrational spectroscopy for interrogation of structural dynamics. // Annu. Rev. Phys. Chem. –2005. – V. 56. – P. 337-367
7. Paul C.P., Michael M.Co., Jack L. K. Theory of vibrational spectroscopy and its application to polymeric materials.: Wiley, 1982. – P. 530
8. Vincenzo B. Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach. // J. Chem. Phys. – 2005. – V. 122.

9. Carter S., Handy N.C. A variational method for the calculation of vibrational levels of any triatomic molecule. // Molecular Physics – 1982. – V. 47. – P. 1445–1455
10. Papousek D., Aliev M.R. Molecular Vibrational-Rotational Spectra. – A.: Elsevier Scientific Publishing Company, 1982. – P. 461