



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

Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки 03.03.02 Физика

ООП/ОПОП Физика

Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики ИЯТШ

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

Тема работы
Аналитические вычисления в молекулярной спектроскопии на основе операторной теории возмущений

УДК 539.194:530.145.7

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б95	Вэн Линь		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доктор физико-математических наук	Уленеков.О.Н.	Д.ф.-м.н., профессор		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Верховская М.В.	к.э.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Сечин А.И.	д.ф.-м.н., профессор		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП/ОПОП, должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой - руководитель отделения на правах кафедры	Лидер А.М.	д.т.н., профессор		

Томск – 2023 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОСВОЕНИЯ ООП/ОПОП

Код Компетенции	Наименование компетенции
Универсальные компетенции	
УК(У)-1	Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач.
УК(У)-2	Способен определять круг задач в рамках поставленной цели и выбирать оптимальные способы их решения, исходя из действующих правовых норм, имеющихся ресурсов и ограничений.
УК(У)-3	Способен осуществлять социальное взаимодействие и реализовать свою роль в команде.
УК(У)-4	Способен осуществлять деловую коммуникацию в устной и письменной формах на государственном и иностранном (-ых) языке.
УК(У)-5	Способен воспринимать межкультурное разнообразие общества в социально-историческом, этическом и философском контекстах.
УК(У)-6	Способен управлять своим временем, выстраивать и реализовывать траекторию саморазвития на основе принципов образования в течение всей жизни.
УК(У)-7	Способен поддерживать должный уровень физической подготовленности для обеспечения полноценной социальной и профессиональной деятельности.
УК(У)-8	Способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций.
УК(У)-9	Способен проявлять предприимчивость в профессиональной деятельности, в т.ч. в рамках разработки коммерчески перспективного продукта на основе научно-технической идеи.
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)-1	Способен применять естественно-научные и инженерные знания, методы математического анализа и моделирования в инженерной деятельности, связанной с проектированием и конструированием, технологиями производства оптоэлектроники, оптических и оптико-электронных приборов и комплексов
ОПК(У)-2	Способен осуществлять профессиональную деятельность с учетом экономических, экологических, интеллектуально правовых, социальных и других ограничений на всех этапах жизненного цикла технических объектов и процессов
ОПК(У)-3	Способен использовать базовые теоретические знания фундаментальных разделов общей и теоретической физики для решения профессиональных задач.
ОПК(У)-4	Способен понимать сущность и значение информации в развитии современного общества, осознавать опасность и угрозу, возникающие в этом процессе, соблюдать основные требования информационной безопасности.
ОПК(У)-5	Способен использовать основные методы, способы и средства получения, хранения, переработки информации и навыки работы с компьютером как со средством управления информацией.

ОПК(У)-6	Способен решать стандартные задачи профессиональной деятельности на основе информационной и библиографической культуры с применением информационно-коммуникационных технологий и с учетом основных требований информационной безопасности.
ОПК(У)-7	Способен использовать в своей профессиональной деятельности знание иностранного языка.
ОПК(У)-8	Способен критически переосмысливать накопленный опыт, изменять при необходимости направление своей деятельности.
ОПК(У)-9	Способен получить организационно-управленческие навыки при работе в научных группах и других малых коллективах исполнителей.
Профессиональные компетенции	
ПК(У)-1	Способностью использовать специализированные знания в области физики для освоения профильных физических дисциплин
ПК(У)-2	Способностью проводить научные исследования в избранной области экспериментальных и (или) теоретических физических исследований с помощью современной приборной базы (в том числе сложного физического оборудования) и информационных технологий с учетом отечественного и зарубежного опыта
ПК(У)-3	Готовность применять на практике профессиональные знания теории и методов физических исследований
ПК(У)-4	Способность применять на практике профессиональные знания и умения, полученные при освоении профильных физических дисциплин
ПК(У)-5	Способность пользоваться современными методами обработки, анализа и синтеза физической информации в избранной области физических исследований
ПК(У)-6	Способность понимать и использовать на практике теоретические основы организации и планирования физических исследований
ПК(У)-7	Способность участвовать в подготовке и составлении научной документации по установленной форме
ПК(У)-8	Способность понимать и применять на практике методы управления в сфере природопользования



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 (ООП/ОПОП) 03.03.02 Физика

Отделение школы (НОЦ) отделение экспериментальной физики

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП/ОПОП

_____ Лидер А.М.

(Подпись) (Дата)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

Обучающийся:

Группа	ФИО
150Б95	Вэн Линь

Тема работы:

Аналитические вычисления в молекулярной спектроскопии на основе операторной теории возмущений	
<i>Утверждена приказом директора (дата, номер)</i>	

Срок сдачи обучающимся выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к функционированию (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.)</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> — Молекулы типа асимметричного волчка — Теория возмущений — Приближение Борна-Оппенгеймера — Метод эффективных операторов
<p>Перечень разделов пояснительной записки подлежащих исследованию, проектированию и разработке <i>(аналитический обзор литературных источников 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></p>	<ul style="list-style-type: none"> — Литературный обзор. — Гамильтониана многоатомной молекулы — Эффективный гамильтониан молекулы — Расчет матричных элементов различных «молекулярных» операторов — расчеты на языке аналитического программирования MAPLE — Определение связи между спектроскопическими параметрами и параметрами внутримолекулярной потенциальной функции

<p>Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)</p>	<p>— Рисунок 1-Схема энергетических уровней молекулы. — Рисунок 2-Совокупность пространств волновых функций молекулы. — Рисунок 3-Модель жесткого ротора. — Рисунок 4-Система многоатомной молекулы в декартовой системе координат. — Рисунок 5-Конкретные операции для симметричных операций. — Рисунок 6-Модель жесткого ротора. — Рисунок 7-Три колебательные модели и симметрии молекул воды.</p>
--	---

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Верховская Марина Витальевна
Социальная ответственность	Сечин Александр Иванович

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

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доктор физико-математических наук	Уленеков.О.Н.	Д.ф.-м.н., профессор		

Задание принял к исполнению обучающийся:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б95	Вэн Линь		



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 (ООП/ОПОП) 03.03.02 Физика

Уровень образования бакалавриат

Отделение школы (НОЦ) отделение экспериментальной физики

Период выполнения _____ (осенний / весенний семестр 2022/2023 учебного года)

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Обучающийся:

Группа	ФИО
150Б95	Вэн Линь

Тема работы:

Аналитические вычисления в молекулярной спектроскопии на основе операторной теории возмущений

Срок сдачи обучающимся выполненной работы:

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01.11.2022	Литературный обзор по теме ВКР	15
30.04.2023	Методы исследования	5
01.06.2023	Результаты экспериментальных исследований. Обработка результатов.	50
01.06.2023	Финансовый менеджмент, ресурс эффективность и ресурсосбережение	15
01.06.2023	Социальная ответственность	15

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доктор физико-математических наук	Уленев.О.Н.	Д.ф.-м.н., профессор		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП/ОПОП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой - руководитель отделения на правах кафедры	Лидер А.М.	Д.Т.Н., профессор		

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б95	Вэн Линь		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 97 с., 16 рис., 17 табл., 24 источников литературы.

Ключевые слова: колебательно-вращательные спектроскопии, теория возмущений, гамильтониан, асимметричный волчок.

Объектом исследования является молекулы типа асимметричного волчка.

Цель работы – Разработка на основе операторной теории возмущений соотношений, позволяющих связать спектроскопические параметры молекулы типа асимметричного волчка с соответствующими параметрами внутримолекулярной потенциальной функции.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Определить колебательно-вращательный гамильтониан многоатомных молекул
2. Получить общие формулы для эффективного гамильтониана на основе операторной теории возмущений.
3. Выполнить расчеты необходимых для построения эффективного гамильтониана молекулы типа асимметричного волчка матричных элементов требуемых колебательных операторов.

В результате исследования установлено, что существуют математические формулы для определения связи между спектроскопическими параметрами и параметрами внутримолекулярной потенциальной функции для молекул типа асимметричного волчка

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: в результате исследования разработан подход на основе проекционной формулировки операторной теории возмущений позволяющий адаптировать процесс получения сложных аналитических формул колебательно-вращательной спектроскопии с помощью компьютерных методов аналитического программирования.

Степень внедрения: результаты работы представлены на XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (диплои первой степени); 27 Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-27) (диплом третьей степени) и III Международной научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов».

Область применения: результаты исследований могут быть использованы для исследования спектров и внутримолекулярной потенциальной функции молекул типа асимметричного волчка.

Экономическая эффективность/значимость работы: результаты позволят усовершенствовать процесс анализа сложных колебательно-вращательных спектров молекул типа асимметричного волчка.

Оглавление

РЕФЕРАТ	8
Введение	12
Глава 1: Литературный обзор: Некоторые сведения из теории колебательно-вращательных спектров молекул.	16
Глава 2. Колебательно-вращательный гамильтониан многоатомной молекулы	27
2.1 Колебательно-вращательный гамильтониан многоатомной молекулы .	27
2.2 Приближение Борна-Оппенгеймера	29
2.3 Преобразование гамильтониана к внутримолекулярным координатам	30
Глава 3. Теория возмущений для многоатомных молекул	34
3.1 Теория возмущений	34
3.2 Метод эффективных операторов.....	37
3.3 Вычисления на основе теории возмущений.....	40
Глава 4. Молекулы типа асимметричного волчка XY_2	44
4.1 Главные оси инерции и эллипсоид инерции	44
4.2 Асимметричный волчок	45
4.3 Симметрия молекулы типа асимметричного волчка C_{2v}	46
4.4 Анализ колебаний молекул XY_2	48
Глава 5. Аналитические вычисления для молекул типа асимметричного волчка XY_2	51
Глава 6. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	60
Введение	60

6.1	Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	61
6.1.1.	Анализ конкурентных технических решений.....	61
6.1.2.	SWOT-анализ	61
6.2.	Планирование научно-исследовательских работ	65
6.2.1.	Структура работ в рамках научного исследования.....	65
6.2.2.	Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения.....	67
6.3.	Бюджет научно-технического исследования	70
6.3.1.	Расчет материальных затрат научно-технического исследования ..	70
6.3.2.	Расчет амортизации специального оборудования.....	71
6.3.3.	Основная и дополнительная заработная плата исполнителей темы	72
6.3.4.	Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления).....	74
6.3.5	Накладные расходы	74
6.3.6	Бюджетная стоимость.....	75
	Выводы по разделу	76
	Глава 7. Социальная ответственность	79
7.1.	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	79
7.1.1.	Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства.....	79
7.1.2.	Эргономические требования к правильному расположению и компоновке рабочей зоны	80
7.2.	Производственная безопасность	81
7.3.	Экологическая безопасность.....	91
7.4.	Безопасность в чрезвычайных ситуациях	91
	Выводы по разделу	92
	Заключение.....	94
	Список литературы	95

Введение

Колебательно-вращательная спектроскопия многоатомных молекул на основе операторной теории возмущений играет важную роль в анализе структуры материалов и развитии квантовой механики. Молекулярная спектроскопия в настоящее время оказывает влияние на многие передовые дисциплины, например, астрофизику. Быстрое развитие колебательно-вращательной спектроскопии оказывает значительное влияние на медицинские, экологические, химические и энергетические исследования, в особенности на технологию электронной и лазерной спектроскопии.

Часто процедура интерпретации спектров высокого разрешения осложняется особенностями, связанными с типом молекулярной симметрии, наличием различных типов резонансов, внутренних вращений и низкой интенсивностью регистрируемых спектров. Например, весьма общим свойством является качественное различие спектров молекул, обладающих различной симметрией. Это обстоятельство гораздо существеннее при изучении многоатомных молекул, так как многоатомные молекулы имеют много типов симметрии.

В ходе эксперимента наибольший интерес для нас представляли спектральные линии различных молекул. Например, [1], в двухатомной молекуле можно легко получить связь между разностью частоты и спектроскопическими параметрами, описывающими различные характеристики молекул. Исходя из этого, энергетические уровни и волновые функции молекул могут быть точно рассчитаны на основе установленной модели молекулярного гамильтониана. Это дает возможность для анализа и предсказания экспериментальных результатов.

Решение уравнения Шредингера для спектроскопии высокого разрешения в большинстве случаев основано на теории возмущений. В методе теории возмущений ищется решение для практически любой задачи колебательно-

вращательной спектроскопии молекул путём представления уровней энергии и волновых функций в виде рядов [2-6].

Для упрощения решения задачи современная молекулярная спектроскопия использует метод эффективных операторов. Метод эффективных операторов представляет собой метод, основанный на теории квантовой механики, который упрощает исходный гамильтониан с помощью унитарных преобразований. Используя метод эффективных операторов и теории возмущений, оказывается возможным получить общую форму удобного при дальнейшем использовании гамильтониана для многоатомных молекул.

Данная работа посвящена изучению многоатомных молекул XY_2 типа асимметричного волчка симметрии C_{2v} . Хорошо известно, что для молекул симметрии C_{2v} (например, XY_2) все ее характеристики обладают симметрией A_1 , B_1 , A_2 или B_2 (так называемые неприводимые представления группы симметрии). С помощью теории групп, анализируя симметрию гамильтониана, можно получить в аналитическом виде различные спектроскопические характеристики молекулы, например, выражения для операторов возмущения. Более того, с помощью теории групп и квантовой механики оказывается возможным аналитически описать эффекты высших порядков в молекуле.

Цель работы: Определение на основе операторной теории возмущений соотношений, позволяющих связать спектроскопические параметры молекулы типа асимметричного волчка с соответствующими параметрами внутримолекулярной потенциальной функции.

Данная работа состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы.

В первой и второй главе кратко представлены необходимые сведения о колебательно-вращательной теории для многоатомных молекул, адиабатическое приближение, преобразование гамильтониана к внутримолекулярным координатам.

Третья глава посвящена построению корректного с физической точки зрения квантового гамильтониана многоатомной молекулы, который в дальнейшем было бы возможно использовать для решения задач молекулярной спектроскопии.

В четвертой главе рассматриваются вопросы, связанные с определением в общем виде так называемых эффективных операторов для произвольной многоатомной молекулы. Здесь получены в общем виде формулы, позволяющие записать эффективный гамильтониан на основе матричной формулировки операторной теории возмущений.

В пятой главах полученные в предыдущем разделе общие результаты применяются для исследования и разработки системы аналитических вычислений для конкретного типа молекул, а именно, молекул типа асимметричного волчка XU_2 симметрии C_{2v} .

Шестая и седьмая главы посвящены описанию «Финансового менеджмента, ресурсоэффективности и ресурсосбережению» и «Социальной ответственности».

В заключении кратко суммируются основные результаты работы.

Для достижения постановленной цели были поставлены следующие **задачи**:

- 1 Построить правильный колебательно-вращательный гамильтониан многоатомной молекулы.
- 2 Определить в общем виде эффективный гамильтониан многоатомной молекулы на основе проекционной формулировки операторной теории возмущений.
- 3 Применить полученные общие результаты для исследования конкретного типа молекул, а именно, молекул типа асимметричного волчка XU_2 симметрии C_{2v} .

Научная новизна работы определяется тем, что в доступной литературе имеется много работ, основанных на теории возмущений для многоатомных

молекул с асимметричными волчками для возмущений первого порядка. В работе показано, что погрешность в возмущении первого порядка по сравнению с экспериментальными данными составляет более 10 %, а погрешность в возмущении второго порядка по сравнению с экспериментальными данными снижается до 2,6%.

Для возможности более точного анализа экспериментальных данных целью данной работы является проведение теоретического анализа для молекул типа асимметричного волчка с помощью теории возмущений и расширение его до возмущений 2 порядка.

Глава 1: Литературный обзор: Некоторые сведения из теории колебательно-вращательных спектров молекул.

Молекулярная спектроскопия - это наука, изучающая характеристики молекул и их взаимодействие с излучением. Другими словами, это наука, использующая излучение - электромагнитные волны - как средство изучения состояний молекул.

В случае, когда излучение не очень интенсивно, сами световые волны могут быть описаны классической теорией электромагнитных волн. Если же излучение имеет высокую интенсивность, то его необходимо описывать с позиций теории квантовой механики. Что касается структуры молекул и их движения, то поскольку частицы, из которых состоят молекулы - электроны и ядра - являются микроскопическими частицами, их состояние движения должно быть описано с помощью квантовой механики.

Однако даже для простейшей молекулы водорода трудно получить ее квантово-механическое описание. Известно, что молекулы состоят из множества электронов и ядер, а такое уравнение не может быть решено в квантовой механике. По этой причине исследования в молекулярной спектроскопии в значительной степени опираются на экспериментальные средства для получения соответствующих данных и не исключают использования теоретических методов для анализа полученных данных. В связи с этим молекулярная спектроскопия является фундаментальной экспериментально-теоретической наукой.

Известно, что многоатомные молекулы - это системы из многих тел, состоящие из электронов и ядер, и что их общее движение является сложным. Движение ядер молекулы можно разделить на колебательное движение, при котором их взаимные расстояния периодически меняются, и вращательное движение молекулы в целом в пространстве. В случае, когда молекула содержит N атомов, можно показать, что если молекула линейная, то существует $3N-5$ колебательных степеней свободы, 2 вращательных и 3

поступательных; если молекула нелинейная, то существует 3 вращательных степени свободы по сравнению с линейной молекулой. Таким образом, можно разделить движение молекулы на три части: движение электронов, колебательное движение молекулы и вращательное движение (обсуждение спиновых эффектов за счет ядер пока откладывается).

Теоретическое определение любой наблюдаемой физической величины в квантовой механике, как известно, так или иначе связано с решением уравнения Шредингера, причем гамильтониан описывает состояние рассматриваемой системы, и для того, чтобы получить точное решение уравнения Шредингера требуются следующие условия:

- (1) Иметь гамильтониан H , позволяющий адекватно описывать систему.
- (2) Уметь решать Уравнение Шредингера.

Естественно, что решение уравнения Шредингера и, следовательно, все вычисленные величины будут напрямую зависеть от выбранного типа начального гамильтониана. В литературе [7] говорится, что гамильтониан молекул можно сформулировать, используя исходный лагранжиан, полученный из результатов классической механики.

Данный метод состоит из следующих четырех этапов:

- (1) Определить классический лагранжиан в декартовой системе координат. ($L^{кл}$)
- (2) Преобразовать классический лагранжиан во внутримолекулярные координаты ($L^{кл} \rightarrow L_{мол}^{кл}$)
- (3) Преобразовать классический лагранжиан в классический гамильтониан ($L_{мол}^{кл} \rightarrow H_{мол}^{кл}$)
- (4) Преобразовать классический гамильтониан в квантовый гамильтониан ($H_{мол}^{кл} \rightarrow H_{мол}^{кв}$)

где $L^{кл}$ — классический лагранжиан; $L_{мол}^{кл}$ — классический лагранжиан во внутримолекулярные координаты; $H_{мол}^{кл}$ — классический гамильтониан во

внутримолекулярные координаты; $H_{\text{МОЛ}}^{\text{КВ}}$ — квантовой гамильтониан во внутримолекулярные координаты.

Для выбора исходного лагранжиана в существующей литературе приводится ряд методов, а в итоге гамильтониан отличается от метода к методу. Гамильтониан Вильсона-Ховарда получен из одного из простейших исходных лагранжианов [8-10]. В статье рассмотрено, что молекула является системой точечных "масс-атомов". Фундаментальный недостаток подхода, приведенного в данной статье, заключается в том, что оператор гамильтониана не является оператором эрмитова типа. Исходя из этого, Дарлинг и Деннисон предложили в [11] более точный, но более сложный гамильтониан. Чтобы упростить формулу гамильтониана, Уотсон [12] предложил более простой гамильтониан, который отличается по форме от классического гамильтониана H только наличием потенциала Уотсона.

В работах [8-12] не учитывалось влияние электронов на колебательно-вращательное движение. Для многоатомных молекул первым, кто рассмотрел электронно-ядерные взаимодействия и аналитически исследовал колебательно-вращательную часть гамильтониана, был Нильсен [13]. В этой работе используются литературные данные [7] для преобразования координат гамильтониана во внутримолекулярные координаты.

После установления правильного начального гамильтониана задача состоит в том, чтобы найти решение уравнения Шредингера с этим гамильтонианом. В практических микроскопических системах задачи, для которых можно найти точные решения уравнения Шредингера, не существуют из-за сложности операторов Гамильтона. Например, точное решение трудно получить уже для системы атом гелия. Поэтому в квантовой механике особенно важно использовать методы аппроксимации для нахождения приближенных решений уравнения Шредингера. Для молекулярной спектроскопии высокого разрешения применяются два наиболее широко используемых метода: вариационные методы и теория возмущений.

Вариационный метод - это математический метод, основанный на принципе вариационного дифференцирования, который не требует решения уравнения Шредингера для получения приближенной энергии и волновой функции системы. Этот метод позволяет одновременно решить колебательные и вращательные задачи [13], что означает одновременное определение энергетических уровней и волновых функций значительного числа состояний. Практические расчеты этого метода отличаются высокой точностью. В [14] утверждается, что *ab initio* расчеты электронной энергии в сочетании с подгонкой к экспериментальным данным дают точность приблизительно 10^{-2} см^{-1} для центров линий и около 10-15% для интенсивностей линий. Однако вариационный метод имеет существенные недостатки. Вариационные расчеты гораздо сложнее, чем расчеты, основанные на теории возмущений. На практике *ab initio* потенциалы большинства многоатомных молекул недостаточно точны. По этой причине в данной работе вариационный подход подробно не рассматривается.

Теория возмущений была теоретической основой молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Ключевой особенностью метода является разложение задачи на "главную" и "возмущенную" часть. В [14] отмечается, что этот полуэмпирический метод дает точность в определении положений линий порядка 10^{-4} см .

Наиболее часто используемым в расчете молекулярных спектров методом теории возмущений является метод эффективных вращательных гамильтонианов. На рисунке (1.1) видно, что для каждого электронного состояния существует набор колебательных состояний, а для каждого колебательного состояния существует набор вращательных состояний. Задача квантовой механики заключается в том, чтобы решить уравнение Шредингера для многоатомных молекул во всех состояниях, т.е. решить уравнение Шредингера на всех энергетических уровнях и получить точные решения. С

математической и квантово-механической точки зрения, решить уравнение Шредингера с исходным гамильтонианом молекулы оказывается невозможно.

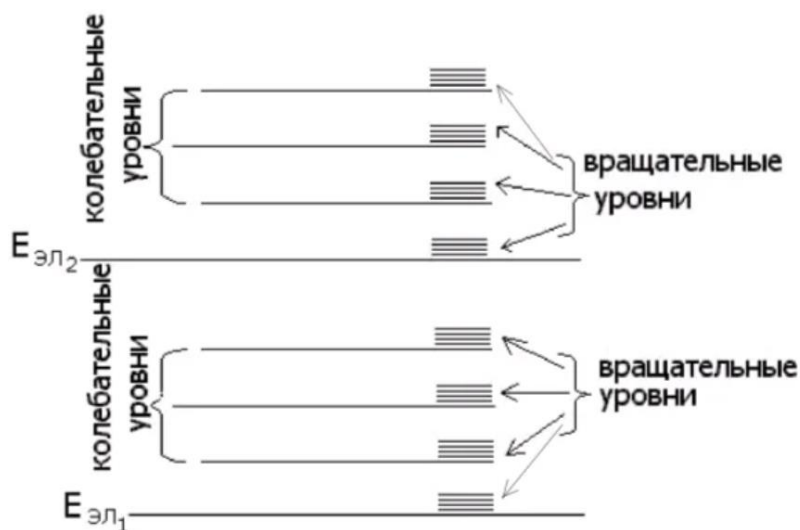


Рисунок 1.1-Схема энергетических уровней молекулы

Можно предположить, что множество всех молекулярных энергетических уровней или состояний – это множество L на рисунке 1.2. Для отдельного колебательного энергетического уровня предположим, что с ним связан только набор вращательных энергетических уровней, расположенных между двумя колебательными энергетическими уровнями (это вспомогательное подмножество на рисунке 2 обозначено как $L1$). Если мы хотим изучать только это отдельное колебательное состояние, то разумно решить задачу только для подмножества $L1$.

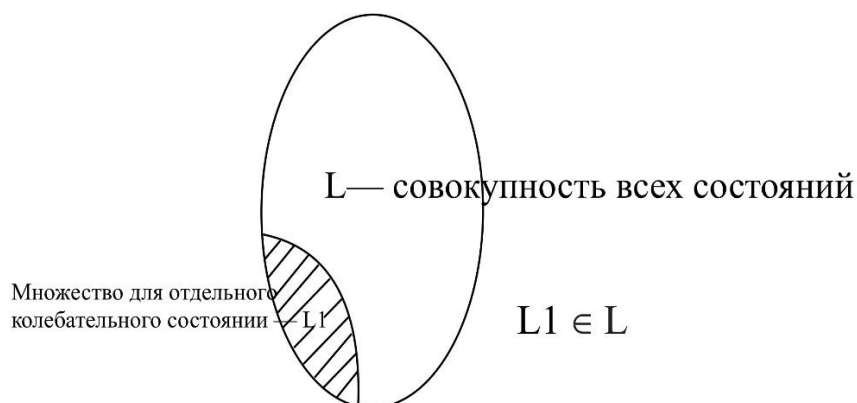


Рисунок 1.2-Совокупность пространств волновых функций молекулы

Известно, что любые два оператора, которые связаны унитарным преобразованием, имеют абсолютно одинаковый спектр собственных

значений. Таким образом, с помощью квантовой механики можно свести исходный сложный многоатомный молекулярный гамильтониан к гамильтониану одного колебательного энергетического уровня. Такой метод называется методом эффективного гамильтониана. В работе [15] описывается, как вычислить матричные элементы гамильтониана первого, второго и более высокого порядка, используя метод эффективного гамильтониана и теорию возмущений. В целом, задача данной работы заключается в том, чтобы этот эффективный оператор для одного колебательного состояния построить.

Разработка теории проводится с целью анализа экспериментальных данных. В экспериментах нас интересует положение спектральных линий, которые обычно связаны со спектроскопическими параметрами. Спектральные параметры - это параметры, которые дают информацию о структуре и характеристиках молекулы. Существует множество различных спектральных параметров, и мы сосредоточимся на следующих четырех параметрах: равновесные вращательные параметры B , постоянные центробежного искажения D , гармонические частоты ω , константы ангармоничности $x_{\lambda\nu}$.

(1) Вращательные постоянные:

В квантовой механике в простейшем случае вращательная постоянная B получается при решении для сферической гармонической функции атома водорода. В общем, можно также рассматривать модель атома водорода как модель жесткого ротора на рисунке 1.3.

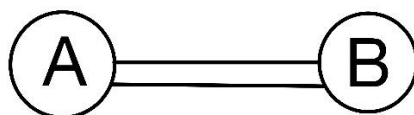


Рисунок 1.3-Модель жесткого ротора

Рассмотрим два атома с массами m_1 и m_2 как точечные и закрепленные на концах жесткого стержня без массы на расстоянии r .

Жесткие роторы не имеют потенциальной энергии для растяжения, полная энергия равна кинетической энергии:

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{\hat{M}^2}{2I} \quad (1.1)$$

где \hat{H} – оператор Гамильтониана; \hat{T} – оператор кинетической энергии; $\hat{M}^2 = l(l+1)\hbar^2$ – квадрат оператора орбитального углового момента; I – момент инерции системы относительно оси вращения.

Момент инерция системы относительно оси вращения получается с помощью классической механики:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu r^2 \quad (1.2)$$

где $r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r$, $r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r$ – это расстояние от центра тяжести с двух грузов массами m_1 и m_2 ; μ – это приведенная масса.

Перейдем к уравнению Шредингера для стационарного состояния:

$$\hat{H}\varphi = E\varphi \quad (1.3)$$

Получим

$$E = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{8\pi^2 \mu r^2} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{8\pi^2 I^2} \quad (1.4)$$

где $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ – вращательное квантовое число

Согласно квантовой теории, излучение световых квантов происходит при переходе ротора с более высокого на более низкий энергетический уровень, в то время как при поглощении волнового числа световых квантов с соответствующей частотой ротор переходит с более низкого энергетического уровня на более высокий. Частоты излучения/поглощения получаются в виде,

$$\nu = \frac{E'}{hc} - \frac{E''}{hc} = 2(J+1) \frac{h}{8\pi^2 I c} \equiv 2(J+1)B \quad (1.5)$$

где E' – энергия вращения более высокого энергетического состояния; E'' – энергия вращения нижнего энергетического состояния.

В итоге получается вращательная постоянная в виде,

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} \quad (1.6)$$

(2) Постоянные центробежного искажения D :

Аналогично B , постоянные центробежного искажения получаются путем решения в модели нежесткого ротора. Основное различие между нежесткой и жесткой моделями ротора заключается в том, что в данном случае

две массы соединяет не жесткий стержень, а пружина. Для нежестких роторов необходимо учитывать влияние центробежных сил на расстояние между ядрами.

Предположим, что межъядерное расстояние равно R , и пусть центробежная сила будет точно уравновешена восстанавливающей силой, возникающей в результате малого смещения $R-r$ в сторону от положения равновесия r . Тогда центробежная сила имеет следующий вид,

$$F_{\text{центробежная}} = \mu\omega^2 R = \frac{P^2}{\mu R} \quad (1.7)$$

где ω – угловая скорость; $P = I\omega$ – момент импульса.

Чтобы центробежная сила и восстанавливающая сила были, для $R-r$ должно выполняться

$$R - r = \frac{P^2}{\mu R^3 k} \approx \frac{P^2}{\mu r^3 k} \quad (1.8)$$

где k – гармонические частоты.

Таким образом, полная колебательная энергия составляет в виде,

$$E = T + V = \frac{P^2}{2\mu R^2} + \frac{1}{2}k(R - r)^2 \quad (1.9)$$

Получим,

$$D = \frac{4B^2}{\omega} \quad (10)$$

Вращательная постоянная B (1.6) и постоянная центробежного искажения D (1.10) получаются, когда колебания и вращение молекул рассматриваются отдельно, однако на практике колебательные и вращательные движения молекул могут происходить одновременно. При этом, поскольку при колебаниях молекул расстояние между ядрами постоянно меняется, то изменяются и вращательная постоянная и постоянные центробежного искажения.

Поскольку период колебания незначителен по сравнению с периодом вращения, можно использовать среднее значение вращательной постоянной [16];

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2\mu c} \left[\frac{1}{r^2} \right] \quad (1.11)$$

где $\left[\frac{1}{r^2} \right]$ – среднее значение $\frac{1}{r^2}$.

Вследствие того, что колебания влияют на межъядерные расстояния, мы предполагаем, что равновесная вращательная постоянная B_e имеет вид,

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2\mu c r_e^2} \quad (1.12)$$

где r_e – равновесное межъядерное расстояние.

При помощи волновой динамики можно показать, что B_v имеет вид,

$$B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (1.13)$$

где α - константа, которая мала по сравнению с B .

Аналогично, D_v имеет вид,

$$D_v = D_e + \beta \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (1.14)$$

где β - константа, которая мала по сравнению с D .

(3) Гармонические частоты ω_e и константы ангармоничности $x_{\lambda v}$

Сначала введем понятие потенциала Морзе. Потенциальная функция Морзе — это наиболее часто применяемая потенциальная функция для описания взаимодействия между атомами. Данная модель включает в себя явление разрыва связей и является хорошим приближением к микроструктуре молекулярных колебаний. Потенциальную функцию Морзе можно представить в виде,

$$V(r) = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2 \quad (1.15)$$

где D_e - потенциальная глубина ямы, которая также может быть названа энергией диссоциации; r_e – равновесное расстояние между связями; a – это параметр, который выполнить,

$$a = \sqrt{\frac{k_e}{2D_e}} \quad (1.16)$$

где k_e -силовая постоянная в минимуме ямы.

После введения потенциала Морзе, мы введем расширение Данхэма. Теория представляет собой полуклассический подход к описанию вращательно-колебательных энергетических уровней в квантовой химии. Расчеты Данхэма для высоковозбужденных колебательных уровней энергии трехатомных молекул подробно описаны в работе [17], где указано, что колебательные уровни энергии для трехатомных молекул могут быть записаны в следующей форме на основе теории возмущений,

$$\hat{H} = H_0 + h$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\lambda} (P_{\lambda}^2 + (2\pi c \omega_{\lambda})^2) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} G_{\alpha} G_{\beta} + \sum_{\lambda\mu\nu} q_{\lambda} q_{\mu} q_{\nu} + \dots \quad (1.17)$$

В работе [17] отмечается, что колебательные уровни энергии нелинейных трехатомных молекул могут быть записаны в виде функций колебательных квантовых чисел,

$$E_{ii}(v_1, v_2, v_3) = \sum_i \omega_i n_i + \sum_{i \leq j} x_{ij} n_i n_j + \sum_{i \leq j \leq k} y_{ijk} n_i n_j n_k + \dots \quad (1.18)$$

$$n_i = v_i + \frac{1}{2} \quad (1.19)$$

где $|i\rangle, |j\rangle$ - различные колебательные состояния; v_1, v_2, v_3 — колебательные квантовые числа; ω_i — гармонические частоты; x_{ij}, y_{ijk} — константы ангармоничности.

Знак ii в E_{ii} представляет случай, когда квантовые состояния в элементах матрицы равны, и исследование молекул типа асимметричного волчка в данной работе также основано на случае, когда колебательные квантовые состояния равны.

Первая указывает на уровень колебательной энергии, когда молекулярная мода колебаний аппроксимируется как простой гармонический осциллятор, а вторая и третья указывают на влияние на уровень колебательной энергии данного колебания при наличии взаимодействий между двумя модами колебаний и между тремя модами колебаний, соответственно.

Таким образом, в данной работе будет проведено изучение молекулы А-типа на основе полученных данных. и найдены связи между эффективными гамильтонианами молекул на основе теории возмущений и спектральными

параметрами, которые могут быть получены экспериментально, а также на исследование возмущений до 2-го порядка.

Глава 2. Колебательно-вращательный гамильтониан многоатомной молекулы

Колебательно-вращательная теория в настоящее время стала важным инструментом в спектроскопических исследованиях и незаменима для многих исследований; другими словами, теоретическая спектроскопия колебательного вращения является важным методом качественного и количественного изучения молекулярной структуры и информации.

Из обзора литературы известно, что квантовая механика является наиболее фундаментальным теоретическим методом для изучения спектральной информации многоатомных молекул. Для выбора начального гамильтониана в литературе описано множество методов [7]. В данной работе мы в основном используем метод преобразования системы координат во внутримолекулярную систему координат.

В первой главе представлены необходимые сведения о том, как такое преобразование координат для произвольной многоатомной молекулы может быть выполнено.

2.1 Колебательно-вращательный гамильтониан многоатомной молекулы

Известно, что фундаментальное решение проблемы квантовой механики заключается в решении уравнения Шредингера. Из обзора следует, что первым шагом к решению уравнения Шредингера является определение гамильтониана, который позволил бы правильно описывать состояния молекул.

Сначала мы проанализируем энергию многоатомной молекулярной системы, выраженную в гамильтониане H . Для многоатомных молекулярных систем:

$$H=T+V \quad (2.1)$$

где H – полная энергия системы, T – полная кинетическая энергия системы, V – потенциал взаимодействия в системе, например, кулоновский потенциал. Хорошо известно, что многоатомные молекулы относятся к молекулам, в которых присутствует более двух атомов. Предположим, что молекула состоит из N ядер и n электронов. Молекулярная физика показывает, что движение ядер описывается $3N$ степенями свободы. В этом случае не учитывается спин атомов, электронов и т.д.

Уравнение Шредингера для такой системы может быть записано как

$$\hat{H}\psi(r_i, R_\alpha) = E\psi(r_i, R_\alpha) \quad (2.2)$$

Где нерелятивистский оператор Гамильтониана для многоатомных молекул имеют вид [18],

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_\alpha \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.3)$$

$$\nabla_\alpha^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\alpha^2} \quad (2.4)$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (2.5)$$

α, β здесь используются для обозначения ядер; i, j используются для обозначения электронов; M_α - это масса ядра α -ого; m – это масса электрона; r_i, R_α - набор координат каждого электрона и ядра; Z_α, Z_β – зарядовые числа ядер α и β ; $R_{\alpha\beta}, r_{i\alpha}$ и r_{ij} – расстояния между ядрами, между ядрами и электронами и между электронами и электронами, соответственно.

Однако даже без учета других факторов, гамильтониан многоатомных молекул остается очень сложным, если рассматривать как электроны, так и колебания, вращения и поступательное движение молекул.

2.2 Приближение Борна-Оппенгеймера

Приближение Борна-Оппенгеймера - это важное приближение, которое позволяет упростить сложные системы, и, как следствие, упрощает изучение их свойств. Будем предполагать, что движением ядер можно пренебречь по сравнению с движением электронов, так как масса ядер намного больше массы электрона [19]. Таким образом, мы можем рассматривать движение ядра как возмущение движения электронов в молекулярной системе. Можно показать, что полная волновая функция может быть представлена как произведение соответствующих электронной и ядерной функций:

$$\psi(r_i, R_\alpha) = \psi_e(r_i, R_\alpha)\psi_\alpha(R_\alpha) \quad (2.6)$$

где $\psi_e(r_i, R_\alpha)$ зависит от ядерных координат, но определяется только электронным состоянием; $\psi_\alpha(R_\alpha)$ описывает относительное движение ядер молекулы (колебания) и вращение молекулы как целого в пространстве.

В приближении Борна-Оппенгеймера предполагается что ядра не движутся. Тогда кинетическую энергии ядер на первом этапе можно не учитывать, и соответствующее уравнение Шредингера для движения электронов имеет вид (2.6),

$$\hat{H}_e \psi_e(r_i, R_\alpha) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V(r_i, R_\alpha) \right] \psi_e(r_i, R_\alpha) = V(R_\alpha) \psi_e(r_i, R_\alpha) \quad (2.7)$$

где $V(R_\alpha)$ можно интерпретировать как потенциальную функцию для движения ядер в конкретном электронном состоянии. Собственные функции $\psi_e(r_i, R_\alpha)$ и энергии $V(R_\alpha)$ могут быть получены путем решения уравнения Шредингера с R в виде параметра в уравнении.

Входящее в формулы (2.3)-(2.7) уравнение Шредингера для движения ядра имеют вид:

$$\hat{H}_\alpha \psi_\alpha(R_\alpha) = \left[-\sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_\alpha^2 + V(R_\alpha) \right] \psi_\alpha(R_\alpha) = E_\alpha \psi_\alpha(R_\alpha), \quad (2.8)$$

т.е.

$$E_{\text{пол}} = V(R_\alpha) + E_\alpha \quad (2.9)$$

где $V(R_\alpha)$ – собственная энергия электронной системы; E_α – собственная энергия ядер. Как следствие сказанного, приближение Борна-Оппенгеймера позволяет разделить электронную и ядерную задачи и решать их по отдельности.

2.3 Преобразование гамильтониана к внутримолекулярным координатам

В разделах 2.1 и 2.2 мы представили гамильтониан многоатомной молекулы и приближение ВО, а в этом разделе мы проведем преобразование гамильтониана. Преобразование от пространственной системы координат к молекулярной определяется по схеме, изображенной на рисунке 2.1:

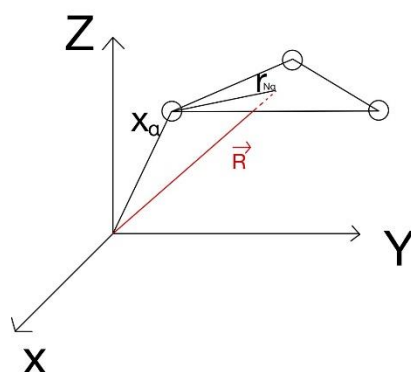


Рисунок 2.1-Система многоатомной молекулы в декартовой системе координат

$$L_{\text{я}}(x) = \sum_{N\alpha} \frac{m_N \dot{x}_{N\alpha}^2}{2} + V(x_{NK}), \quad L_{\text{э}}(x) = \sum_{i\alpha} \frac{m_N \dot{x}_{i\alpha}^2}{2} + V(x_{iN}, x_{ij}) \quad (2.10)$$

Известно, что, если не учитывается общее поступательное движение молекулы, наиболее удобной и часто применяемой процедурой для описания состояния молекулы является то, что функция состояния зависит о вращательных переменных ($\varphi\theta\chi$) и колебательных переменных (Q). К настоящему времени установлено, что одним из наиболее удачных и физически наиболее обоснованных преобразований координат является:

$$\overrightarrow{x_{N\alpha}} = \overrightarrow{R_\alpha} + \overrightarrow{r_{N\alpha}} = \overrightarrow{R_\alpha} + \sum_{\beta} K_{\alpha\beta}(\varphi\theta\chi) \widetilde{r_{N\alpha}} \quad (2.11)$$

$$\vec{x}_{i\alpha} = \vec{R}_\alpha + \vec{r}_{i\alpha} = \vec{R}_\alpha + \sum_{\beta} K_{\alpha\beta}(\varphi\theta\chi)\vec{r}_{i\beta} \quad (2.12)$$

что позволяет выделить различные типы движений в молекуле и разделить их. Здесь $x_{N\alpha}$ и $x_{i\alpha}$ – компоненты координат N-го ядра и i-го электрона в декартовой системе координат; R – вектор исходных координат в молекулярной системе координат; $K_{\alpha\beta}$ – это матрица косинусов углов между осями старой и новой систем ($K_{\alpha\beta}$ являются функциями трех углов Эйлера $\varphi\theta\chi$). В этом случае систему координат можно преобразовать, и начало молекулярной системы координат будет находиться в центре масс молекулы. По определению центра масс получается первое ограничительное условие:

$$\sum_N m_N \vec{r}_{N\beta} + \sum_i m_e \vec{r}_{i\beta} = 0 \quad (2.13)$$

Исследуем $\vec{r}_{N\beta}$ по диапазону $\Delta r_{N\beta}$ в точке равновесия $r_{N\beta}^0$. Чтобы удовлетворить условию, что степени свободы на обоих концах уравнения равны, введем колебательные координаты Q и получим

$$x_{N\alpha} = R_\alpha + \sum_{\beta=x,y,z} K_{\alpha\beta}(\theta\phi\chi) \{r_{N\beta}^0 + m^{-\frac{1}{2}} \sum_{\lambda=1} l_{N\beta\lambda} Q_\lambda\} \quad (2.14)$$

где $R_{\alpha(x,y,z)}$, x, y, z – трансляционные координаты; θ, ϕ, χ – углы Эйлера; $K_{\alpha\beta}(\theta\phi\chi)$ – элементы матрицы поворота между осями исходной и новой систем; $r_{N\beta}^0$ – равновесные координаты ядер; $l_{N\alpha i}$ – элементы матрицы форм колебаний

Здесь надо выбрать константы $r_{N\beta}^0$ и $l_{N\beta\lambda}$ таким образом, чтобы, как и в колебательно-вращательной теории спектров, выполнялись следующие условия:

- (1) $\vec{r}_{N\beta}$ совпадает с $r_{N\beta}^0$, когда ядра находятся в положениях равновесия;
- (2) система осей, закрепленная на молекуле, совпадает с главными осями инерции молекулы, когда ядра находятся в положениях равновесия;
- (3) колебания являются нормальными;
- (4) выполняются условия Экарта [8,10,15].

Принимая во внимание независимость колебательных координат Q , такие требования могут быть записаны в следующем виде:

$$\sum_{N\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} m_N^{\frac{1}{2}} r_{N\beta}^0 l_{N\gamma i} = 0, \quad 3(3N_a - 6) \text{ уравнений (2.15)}$$

$$\sum_{N\alpha} l_{N\alpha i} l_{N\alpha j} = \delta_{ij}, \quad \frac{(3N_a-6)(3N_a-5)}{2} \text{ уравнений (2.16)}$$

$$\sum_N m_N r_{N\alpha}^0 r_{N\beta}^0 = 0, \alpha \neq \beta, \quad 3 \text{ уравнения (2.17)}$$

$$\sum_N m_N r_{N\alpha}^0 = 0, \quad 3 \text{ уравнения (2.18)}$$

$$\sum_N m_N^{\frac{1}{2}} l_{N\alpha i} = 0, \quad 3(3N_a - 6) \text{ уравнений (2.19)}$$

$$\left. \frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} \right|_{Q=0}, i \neq j, \quad \frac{(3N_a-6)(3N_a-7)}{2} \text{ уравнений (2.20)}$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial Q_i} \right|_{Q=0} = 0 \quad (3N_a - 6) \text{ уравнений (2.21)}$$

Можно показать, что число уравнений и число неизвестных одинаково для (2.15)- (2.21), и что их достаточно для получения параметров преобразования координат.

После ряда преобразований, можно показать, что гамильтониан молекулы принимает вид:

$$H = \frac{1}{2} \sum_i p_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}(Q)(J_\alpha - G_\alpha)(J_\beta - G_\beta) + V(Q) - \frac{h^2}{8} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}(Q) \quad (2.22)$$

Чтобы лучше представить энергетическую структуру молекулы, этот гамильтониан также обычно представляется в виде,

$$\frac{H}{hc} = \frac{1}{2} \sum_\lambda \omega_\lambda (p_\lambda^2 + q_\lambda^2) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}(q)(J_\alpha - G_\alpha)(J_\beta - G_\beta) + V(Q) - \frac{h^2}{32\pi^2} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}(Q) \quad (2.23)$$

где первое слагаемое описывает кинетическую энергию гармонического движения, второе слагаемое является энергией вращательного движения, третье слагаемое описывает внутримолекулярный потенциал и четвертое слагаемое - это добавка, необходимая в силу квантового характера задачи.

Операторы J_α представляют собой компоненты полного углового момента:

$$J_x = -i\hbar \left\{ \sin\chi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos\chi}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \operatorname{ctg}\theta \cos\chi \frac{\partial}{\partial \chi} \right\} \quad (2.24)$$

$$J_y = -i\hbar \left\{ \cos\chi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin\chi}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} - \operatorname{ctg}\theta \sin\chi \frac{\partial}{\partial \chi} \right\} \quad (2.25)$$

$$J_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi} \quad (2.26)$$

где θ, φ, χ -углы Эйлера. Операторы G_α - это компоненты колебательного момента, которые определяются соотношением

$$G_\alpha = \sum_{ij} \xi_{ij}^\alpha Q_i P_j, \quad (2.27)$$

где $\xi_{ij}^\alpha = -\xi_{ji}^\alpha$ - это постоянные Кориолиса, определяемые следующим образом:

$$\xi_{ij}^\alpha = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_N l_{N\beta i} l_{N\gamma j}, \quad (2.28)$$

величины $\mu_{\alpha\beta}(Q)$ являются элементами матрицы обратных моментов инерции, зависящими от колебательных координат Q_i

$$\mu_{\alpha\beta}(Q) = I'_{\alpha\beta}{}^{-1}; \quad (2.29)$$

$$I'_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} I''_{\alpha\gamma} I_{\gamma\delta}^0 \quad (2.30)$$

$$I''_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}^0 + \frac{1}{2} \sum_i a_i^{\alpha\beta} Q_i \quad (2.31)$$

$$I_{\alpha\beta}^0 = \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\delta} m_N (\varepsilon_{\alpha\gamma\delta} \left((r_{N\gamma}^0)^2 + (r_{N\delta}^0)^2 \right)) \quad (2.32)$$

$$a_i^{\alpha\beta} = 2 \sum_{\gamma\delta\kappa} \varepsilon_{\alpha\gamma\kappa} \varepsilon_{\beta\delta\kappa} \sum_N m_N^{\frac{1}{2}} r_{N\gamma}^0 l_{N\delta i} \quad (2.33)$$

Тензор обратных моментов инерции $\mu_{\alpha\beta}(Q)$ определяется соотношениями (2.29)-(2.33). Он учитывает нежесткость молекулы и ее искажение центробежными силами. Величины $\mu_{\alpha\beta}(Q)$ можно разложить в ряд Тейлора около равновесного положения в связи с тем, что колебания атомов являются малыми:

$$\mu_{\alpha\beta}(Q) = \mu_{\alpha\beta}^e + \sum_{\alpha\beta\gamma} \mu_{\alpha\beta}^{\lambda} q_\lambda + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \mu_{\alpha\beta}^{\lambda\delta} q_\lambda q_\delta + \dots \quad (2.34)$$

Для величин $\mu_{\alpha\beta}$ связь трех компонентов определяет типом молекулы. В случае, если все три момента $\mu_{xx} \neq \mu_{yy} \neq \mu_{zz}$ не равны, то молекула является асимметрическим волчком. В данной работе основное внимание посвящено именно таким молекулам с симметрией C_{2v} , которые мы исследуем в главе 4.

Глава 3. Теория возмущений для многоатомных молекул

В квантовой химии для более сложных систем трудно точно решить их уравнение Шредингера, и для его решения можно использовать только приближенные методы.

Теория возмущений - важная теория в квантовой механике. Для гамильтониана величин умеренной сложности трудно найти точные решения уравнения Шредингера. Только несколько известных квантовых моделей имеют точные решения, например, атом водорода, квантовые резонаторы и частицы с боксовой нормализацией. Эти квантовые модели слишком идеалистичны и не могут правильно описать большинство квантовых систем. Применяя теорию возмущений, точные решения этих идеальных квантовых моделей можно использовать для получения решений более сложных квантовых систем.

Теория возмущений квантовой механики дает некоторые математические приближения к точным решениям. Когда появляются более сложные квантовые системы, эти методы пытаются упростить или идеализировать сложные квантовые системы в квантовые системы с точными решениями, а затем применить точные решения идеализированных квантовых систем для решения сложных квантовых систем.

3.1 Теория возмущений

В предыдущей главе описано, как определить гамильтониан для многоатомной молекулы. Для уравнения Шредингера, после установления правильного гамильтониана, следующим шагом будет его использовано для решения уравнения Шредингера. В случае удовлетворения наших требований, мы рассматриваем только теорию возмущений для стационарных состояний. Предположим, что оператор гамильтониана можно разбить на два слагаемых,

$$H = H_0 + \lambda \hat{h} = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots \quad (3.1)$$

где H_0 — оператор гамильтониана, решения уравнения Шредингера с которым известны, \hat{h} — оператор возмущения, λ — малый параметр, H_0 есть оператор нулевого приближения, для которого задача на собственные значения решена:

$$H_0|n_0\rangle = E_n^0|n_0\rangle, \quad (3.2)$$

то есть

$$(H_0 + \lambda\hat{h})|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (3.3)$$

Перейдем от координатного представления к энергетическому, выбрав в качестве базисной системы систему собственных функций ψ_n оператора невозмущенной задачи. Тогда,

$$|i\rangle = \sum_j C_j |j\rangle \quad (3.4)$$

где $|i\rangle, |j\rangle$ — различные волновые функции.

Для определения поправок к энергии и волновой функции стационарного состояния с квантовым числом n положим,

$$E = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \quad (3.5)$$

$$\psi_n = \varphi_n + \lambda\psi_n^1 + \lambda^2\psi_n^2 + \dots \quad (3.6)$$

Если волновая функция (3.6) выражена в формуле Дирака, то

$$|n\rangle = |n_0\rangle + \lambda|n_1\rangle + \lambda^2|n_2\rangle + \dots \quad (3.7)$$

Исходя из вышесказанного, можно получить:

$$(H_0 + \lambda\hat{h})(\varphi_n + \lambda\psi_n^1 + \lambda^2\psi_n^2 + \dots) = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots)(\varphi_n + \lambda\psi_n^1 + \lambda^2\psi_n^2 + \dots) \quad (3.8)$$

Чтобы вычислить возмущения разных уровней, нужно сравнить вклады одного порядка малости по λ в правой и левой частях выражения (3.8).

Возмущение 1-го порядка (выражение порядка λ по отношению к энергии нулевого приближения) будет иметь вид:

$$\lambda H_0|n_1\rangle + \hat{h}|n_0\rangle = \lambda E_n^0|n_1\rangle + \lambda E_n^1|n_0\rangle \quad (3.9)$$

Уравнение умножается слева на функцию $\langle\varphi_n|$ и получается

$$\langle n_0|H_0|n_1\rangle + \langle n_0|\hat{h}|n_0\rangle = \langle n_0|E_n^0|n_1\rangle + \langle n_0|E_n^1|n_0\rangle \quad (3.10)$$

Т.е.

$$E_n^1 = E_n^0 + \langle n_0 | \hat{h} | n_0 \rangle \quad (3.11)$$

Вернемся к уравнению (3,9). Можно показать, что его можно переписать в виде (3,12):

$$(H_0 - E_n^0) |n_1 \rangle = (E_n^1 - \hat{h}) |n_0 \rangle \quad (3.12)$$

Разложим теперь волновую функцию $|n_1 \rangle$ по $|m \rangle$ в качестве базиса:

$$|n_1 \rangle = \sum_{m \neq n} C_m |m \rangle + C_n |n_0 \rangle \quad (3.13)$$

Уравнение умножается далее слева на $\langle l |$,

$$\sum_{m \neq n} C_m \langle l | H_0 - E_n^0 | m \rangle = \langle l | E_n^1 | n_0 \rangle - \langle l | \hat{W} | n_0 \rangle \quad (3.14)$$

откуда получаем

$$C_m = \frac{\langle l | \hat{h} | n_0 \rangle}{(E_n^0 - E_l^0)} \quad (3.15)$$

т.е.

$$\psi_n^1 = \varphi_n + \sum_{l \neq n} \frac{\langle l | \hat{h} | n_0 \rangle}{(E_n^0 - E_l^0)} \quad (3.16)$$

Аналогично можно рассмотреть возмущение 2-го порядка малости (выражение порядка λ^2 по отношению к энергии нулевого приближения)

$$\lambda^2 H_0 |n_2 \rangle + \lambda^2 \hat{h} |n_1 \rangle = \lambda^2 E_n^0 |n_2 \rangle + \lambda^2 E_n^1 |n_1 \rangle + \lambda^2 E_n^2 |n_0 \rangle \quad (3.17)$$

т.е.

$$E_n^2 = E_n^0 + \langle n_0 | \hat{h} | n_0 \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m | \hat{h} | n_0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} \quad (3.18)$$

$$\psi_n^2 = \varphi_n + \sum_{l \neq n} \frac{\langle l | \hat{h} | n_0 \rangle}{E_n^0 - E_l^0} + \sum_{l \neq n} \sum_{k \neq n} \frac{\langle l | \hat{h} | n_0 \rangle \langle k | \hat{h} | n_0 \rangle}{(E_n^0 - E_l^0)(E_n^0 - E_k^0)} - \sum_{l \neq n} \frac{E_n^1 \langle l | \hat{h} | n_0 \rangle}{(E_n^0 - E_l^0)^2} \varphi_n \quad (3.19)$$

По сути, метод возмущений расширяет фактическое собственное решение под собственное решение H_0 , и действует путем проецирования этих уравнений для решения. Таким образом, мы можем приблизить решение собственной задачи порядок за порядком, проецируя уравнения на корректируемый энергетический уровень, чтобы найти энергетическую поправку, и на подпространство других энергетических уровней, чтобы найти поправку волновой функции.

3.2 Метод эффективных операторов

Вернемся к гамильтониану многоатомных молекул. Можно показать, что колебательная энергия намного больше, чем все остальные части. Таким образом, на основе теории возмущений, гамильтониан многоатомной молекулы может быть выражен в следующем виде:

$$H = H_0 + \hat{h} \quad (3.20)$$

Функция потенциальной энергии можно быть представлена в виде разложения в ряд Тейлора, тогда гамильтониан многоатомной молекулы может быть записан как

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} (p_{\lambda}^2 + q_{\lambda}^2) \quad (3.21)$$

$$h = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}(q) (J_{\alpha} - G_{\alpha})(J_{\beta} - G_{\beta}) + \sum_{\lambda\mu\nu} k_{\lambda\mu\nu} q_{\lambda} q_{\mu} q_{\nu} + \sum_{\lambda\mu\nu\xi} k_{\lambda\mu\nu\xi} q_{\lambda} q_{\mu} q_{\nu} q_{\xi} + \dots \quad (3.22)$$

где $k_{\lambda\mu\nu}, k_{\lambda\mu\nu\xi}$ — это константы ангармоничности.

Для решения уравнения Шредингера для многоатомных молекул с помощью теории возмущений, необходимо ввести понятие метода эффективного гамильтониана. Хорошо известно, что уравнение Шредингера для стационарных состояний имеет вид,

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (3.23)$$

Для упрощения гамильтониана в работе [20] приводятся следующие модели. Предположим, что нам требуется решение уравнения Шредингера для стационарных состояний. Предположим также, что все пространство состояний рассматриваемой системы может быть разложено на два ортогональных дополнительных пространства, соответствующих операторам P и P^{\perp} ,

$$P + P^{\perp} = 1 \quad (3.24)$$

$$PP^{\perp} = P^{\perp}P = 0 \quad (3.25)$$

Получим

$$(H_0 + \hat{h})|\psi \rangle = E|\psi \rangle \quad (3.26)$$

Предполагая изменение энергии ΔE , при изменении λ на 1

$$(P^\perp|\psi \rangle) = E|\psi \rangle \quad (3.27)$$

Используем операторы P и P^\perp для действия в уравнении (3.27),

$$H_{PP}(P|\psi \rangle) + H_{PP^\perp}(P^\perp|\psi \rangle) = E(P|\psi \rangle) \quad (3.28)$$

$$H_{P^\perp P}(P|\psi \rangle) + H_{P^\perp P^\perp}(P^\perp|\psi \rangle) = E(P^\perp|\psi \rangle) \quad (3.29)$$

где $H_{PP} = PHP$, $H_{P^\perp P^\perp} = P^\perp H P^\perp$, $H_{PP^\perp} = PHP^\perp$, $H_{P^\perp P} = P^\perp H P$.

Из уравнения (3.29) следует, что

$$H_{P^\perp P}(P|\psi \rangle) = (E - H_{P^\perp P^\perp})(P^\perp|\psi \rangle) \quad (3.30)$$

В этом случае предполагаем, что собственные значения E и A не равны, тогда

$$\frac{1}{E - H_{P^\perp P^\perp}} H_{P^\perp P}(P|\psi \rangle) = (P^\perp|\psi \rangle) \quad (3.31)$$

Введем (3.30) в уравнение (3.28)

$$H_{PP}(P|\psi \rangle) + H_{PP^\perp} \frac{1}{E - H_{P^\perp P^\perp}} H_{P^\perp P}(P|\psi \rangle) = E(P|\psi \rangle) \quad (3.32)$$

и, сравнивая его с (3.23) получим:

$$H_{PP} + H_{PP^\perp} \frac{1}{E - H_{P^\perp P^\perp}} H_{P^\perp P} = H_{eff} \quad (3.33)$$

Из этого вывода следует, что при решении квантово-механических задач мы можем сначала устранить часть информации о квантовых состояниях, которая нас не волнует, и таким образом приблизить описание системы, полученное путем сведения ее к определенному подпространству.

Как мы описали в обзоре литературы, для многоатомных молекулярных систем можно решить задачу только тогда, когда все пространство приближено к определенному подпространству. Для этого, с помощью квантовой механики, мы используем метод контактных преобразований. Согласно методу контактных преобразований любые два оператора, которые связаны унитарным преобразованием, имеют одинаковый спектр собственных значений,

$$H_{eff} = U^\dagger H U \quad (2.34)$$

где U, U^+ – унитарный оператор; H – исходной гамильтониан; H_{eff} – эффективный гамильтониан. Тогда, используя преобразование (3.34) в виде

$$H_{eff} = \exp(-i \sum_{n=1}^{\infty} g_n) (H_0 + h) \exp(+i \sum_{n=1}^{\infty} g_n), \quad (3.35)$$

где g_n - генератор преобразования, можно показать, что эффективный оператор (3.34) можно представить в виде рекуррентной формулы,

$$H_{xy} = \langle x | \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} [-i \sum_{n=1}^{\infty} g_n, H_0 + h]^{(k)} | y \rangle \quad (3.36)$$

где введено обозначение:

$$[A, B]^{(0)} = B \quad (3.37)$$

$$[A, B]^{(1)} = [A, B] = AB - BA \quad (3.38)$$

$$[A, B]^{(2)} = [A, [A, B]] = A^2B - 2ABA + A \quad (3.39)$$

Операторы $\langle \alpha | i g_n | x \rangle$ должны удовлетворять условиям,

$$\langle \alpha | i g_n | x \rangle = \langle \alpha | \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{r!} \left[- \sum_{l=1}^{\infty} i g_l, \sum_{k=1}^{\infty} H_k \right]^{(r)} + \sum_{p=2}^{\infty} \frac{1}{p!} \left[- \sum_{m=1}^{\infty} i g_m, H_0 \right]^{(p)} | x \rangle \quad (3.40)$$

Таким образом, матричный элемент эффективного гамильтониана может быть записан как

$$H_{xy} = \sum_{n=0}^{\infty} H^{(n)}_{xy} \quad (3.41)$$

где

$$H_{xy}^{(0)} = E_x \delta_{xy} \quad (3.42)$$

$$H_{xy}^{(1)} = h_{xy} \equiv \langle x | h | y \rangle \quad (3.43)$$

$$\begin{aligned} H_{xy}^{(2)} &= \langle x | [-i g_1, H_1] + \frac{1}{2} [-i g_1, [-i g_1, H_0]] | y \rangle \\ &= \langle x | -i g_1 H_1 | y \rangle - \langle x | -H_1 i g_1 | y \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} (\langle x | i g_1 \cdot i g_1 H_0 | y \rangle - 2 \langle x | i g_1 \cdot H_0 \cdot i g_1 | y \rangle + \langle x | H_0 i g_1 \cdot i g_1 | y \rangle) \\ &= \sum_{\alpha} \left(\frac{\langle x | H_1 | \alpha \rangle \langle \alpha | H_1 | y \rangle}{E_x - E_{\alpha}} + \frac{\langle x | H_1 | \alpha \rangle \langle \alpha | H_1 | y \rangle}{E_y - E_{\alpha}} \right) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left(\frac{(E_x + E_y - 2E_{\alpha}) \langle x | H_1 | \alpha \rangle \langle \alpha | H_1 | y \rangle}{(E_x - E_{\alpha})(E_y - E_{\alpha})} \right) \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left[(E_x - E_{\alpha})^{-1} + (E_y - E_{\alpha})^{-1} \right] h_{x\alpha} h_{\alpha y} \quad (3.44)$$

Мы получили общую форму эффективного гамильтониана. Для эффективного гамильтониана многоатомной молекулы мы исследуем случай, когда эффективный гамильтониан H_{eff} вырождается в гамильтониан изолированного колебательного состояния, $H_{\alpha_0\alpha_0}$ [21]. Тогда

$$H^{[0]}|\alpha_0\rangle \equiv H_{\alpha_0\alpha_0}|\alpha_0\rangle \equiv H_{00}|\alpha_0\rangle = E_{\alpha_0}|\alpha_0\rangle \quad (3.45)$$

и

$$\langle \alpha | H^{[0]} | \alpha_0 \rangle \equiv \langle \alpha | G^+ H G | \alpha_0 \rangle = 0 = \langle \alpha_0 | G^+ H G | \alpha \rangle \equiv \langle \alpha_0 | H^{[0]} | \alpha \rangle \quad (3.46)$$

Как следствие, получим:

$$H^{[0]} = E_0 + \langle 0 | h | 0 \rangle + \sum_{\alpha \neq 0} \frac{\langle 0 | h | \alpha \rangle \langle \alpha | h | 0 \rangle}{E_0 - E_{\alpha}} + \sum_{\alpha \neq 0} \frac{\langle 0 | h | \alpha \rangle \langle \alpha | h | \beta \rangle \langle \beta | h | 0 \rangle}{(E_0 - E_{\alpha})(E_0 - E_{\beta})} + \dots \quad (3.47)$$

Для молекулы XY_2 колебательные квантовые числа равны ν_1, ν_2, ν_3 . Поэтому в общем случае этот гамильтониан также можно записать как,

$$H^{[0]} = E_0 + \langle \nu_1 \nu_2 \nu_3 | h | \nu_1 \nu_2 \nu_3 \rangle + \sum_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \neq \tilde{\nu}_1 \tilde{\nu}_2 \tilde{\nu}_3} \frac{\langle \nu_1 \nu_2 \nu_3 | h | \tilde{\nu}_1 \tilde{\nu}_2 \tilde{\nu}_3 \rangle \langle \tilde{\nu}_1 \tilde{\nu}_2 \tilde{\nu}_3 | h | \nu_1 \nu_2 \nu_3 \rangle}{E_{\nu_1 \nu_2 \nu_3} - E_{\tilde{\nu}_1 \tilde{\nu}_2 \tilde{\nu}_3}} + \sum_{\substack{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \neq \hat{\nu}_1 \hat{\nu}_2 \hat{\nu}_3, \\ \hat{\nu}_1 \hat{\nu}_2 \hat{\nu}_3 \neq \nu_1 \nu_2 \nu_3}} \frac{\langle \nu_1 \nu_2 \nu_3 | h | \tilde{\nu}_1 \tilde{\nu}_2 \tilde{\nu}_3 \rangle \langle \tilde{\nu}_1 \tilde{\nu}_2 \tilde{\nu}_3 | h | \hat{\nu}_1 \hat{\nu}_2 \hat{\nu}_3 \rangle \langle \hat{\nu}_1 \hat{\nu}_2 \hat{\nu}_3 | h | \nu_1 \nu_2 \nu_3 \rangle}{(E_{\nu_1 \nu_2 \nu_3} - E_{\tilde{\nu}_1 \tilde{\nu}_2 \tilde{\nu}_3})(E_{\nu_1 \nu_2 \nu_3} - E_{\hat{\nu}_1 \hat{\nu}_2 \hat{\nu}_3})} \quad (3.48)$$

Таким образом, наша задача теперь состоит в том, чтобы вычислить матричные элементы в выражении (3.48).

3.3 Вычисления на основе теории возмущений

Упростив гамильтониан многоатомной молекулы, можно обнаружить, что член кинетической энергии имеет форму, аналогичную форме гамильтониана линейного простого гармонического осциллятора. Таким образом, мы обсуждаем различные порядки возмущения гамильтониана гармонического осциллятора.

Известно, что гамильтониан линейного осциллятора с помощью теории возмущений выражается как

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + h = \frac{1}{2}(\hat{P}^2 + \lambda\hat{Q}^2) + k_3q^3 + k_4q^4 + \dots \quad (3.49)$$

Мы будем рассматривать только члены возмущения в колебательных координатах. Известно, что матричные элементы P или Q отличны от нуля только между состояниями, для которых значения v отличаются на ± 1 [22], так что ненулевые матричные элементы операторов Q и P могут быть получены из базисных выражений:

$$\langle v | q | v + 1 \rangle = \langle v + 1 | q | v \rangle = \sqrt{\frac{v+1}{2}} \quad (3.50)$$

$$\langle v | p | v + 1 \rangle = -\langle v + 1 | q | v \rangle = -i\hbar \sqrt{\frac{v+1}{2}} \quad (3.51)$$

где функция одномерного гармонического осциллятора есть $\Phi_v = |v\rangle$.

Прежде чем вычислять энергию, мы вычисляем матричные элементы колебательных координат: для q :

$$\langle v | q | v + 1 \rangle = \sqrt{\frac{v+1}{2}} \quad (3.52)$$

$$\langle v | q | v - 1 \rangle = \sqrt{\frac{v}{2}} \quad (3.53)$$

$$\langle v | q | v \rangle = 0 \quad (3.54)$$

для p:

$$\langle v | p | v + 1 \rangle = -i\hbar \sqrt{\frac{v+1}{2}} \quad (3.55)$$

$$\langle v | p | v - 1 \rangle = i\hbar \sqrt{\frac{v}{2}} \quad (3.56)$$

$$\langle v | p | v \rangle = 0 \quad (3.57)$$

для q^2 посредством квантово-механических методов получим

$$\textcircled{1} \langle v | q^2 | v \rangle = \langle v | q * q | v \rangle = \sum_{v, \tilde{v}} \langle v | q | \tilde{v} \rangle \langle \tilde{v} | q | v \rangle = \frac{1}{2} + v \quad (3.58)$$

$$\textcircled{2} \langle v | q^2 | v + 1 \rangle$$

$$= \langle v | q * q | v + 1 \rangle = \sum_{v, \tilde{v}} \langle v | q | \tilde{v} \rangle \langle \tilde{v} | q | v + 1 \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \langle v | q | v \rangle \langle v | q | v + 1 \rangle + \langle v | q | v - 1 \rangle \langle v - 1 | q | v + 1 \rangle + \langle v | q | v + 1 \rangle \langle v + 1 | q | v + 1 \rangle \\
&= 0
\end{aligned} \tag{3.59}$$

$$\textcircled{3} \langle v | q^2 | v + 2 \rangle = \sum_{v, \tilde{v}} \langle v | q | \tilde{v} \rangle \langle \tilde{v} | q | v + 2 \rangle = \sqrt{\frac{v+1}{2}} \sqrt{\frac{v+2}{2}} \tag{3.60}$$

для q^3

$$\langle v | q^3 | v \rangle = 0 \tag{3.61}$$

$$\langle v | q^3 | v + 1 \rangle = \sqrt{\frac{v+1}{2}} \frac{v}{2} + \left(\sqrt{\frac{v+1}{2}} \right)^3 + \sqrt{\frac{v+1}{2}} \left(\frac{v+2}{2} \right) \tag{3.62}$$

$$\langle v | q^3 | v + 3 \rangle = \sqrt{\frac{v+1}{2}} \sqrt{\frac{v+2}{2}} \sqrt{\frac{v+3}{2}} \tag{3.63}$$

и для q^4

$$\langle v | q^4 | v \rangle = \frac{3}{2} v^2 + \frac{3}{2} v + \frac{3}{4} \tag{3.64}$$

$$\langle v | q^4 | v + 2 \rangle = \frac{\sqrt{v+1} \sqrt{v+2} (2v+3)}{2} \tag{3.65}$$

$$\langle v | q^4 | v + 4 \rangle = \frac{\sqrt{v+1} \sqrt{v+2} \sqrt{v+3} \sqrt{v+4}}{4} \tag{3.66}$$

Используя приведенные соотношения, можно получить следующий результат:

$$\begin{aligned}
E_n^1 &= \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_n \rangle = \langle v | h | v \rangle = \langle v | k_3 q^3 + k_4 q^4 | v \rangle \\
&= 0 + k_4 \left(\frac{3}{2} v^2 + \frac{3}{2} v + \frac{3}{4} \right) \\
&= k_4 \left[\frac{3}{2} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{3}{8} \right]
\end{aligned} \tag{3.67}$$

$$\begin{aligned}
E_n^2 &= \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} \\
&= \sum_{v \neq \tilde{v}} \frac{\langle v | h | \tilde{v} \rangle \langle \tilde{v} | h | v \rangle}{E_v^0 - E_{\tilde{v}}^0} \\
&= \sum_{v \neq \tilde{v}} \frac{\langle v | k_3 q^3 + k_4 q^4 | \tilde{v} \rangle \langle \tilde{v} | k_3 q^3 + k_4 q^4 | v \rangle}{E_v^0 - E_{\tilde{v}}^0} \\
&= -\frac{15k_3^2 (v + \frac{1}{2})^2}{4\omega \hbar} - \frac{7k_3^2}{16\omega \hbar} - \frac{17k_4 (v + \frac{1}{2})^2}{4\omega \hbar} - \frac{67k_4^2 (v + \frac{1}{2})}{16\omega \hbar}
\end{aligned} \tag{3.68}$$

В полученном результате вычислены матричные элементы координат колебаний и члены возмущения первого и второго порядка, которые только и требовались нам для решения задачи.

Глава 4. Молекулы типа асимметричного волчка XY₂

Многие молекулы обладают определенной симметрией. Под симметрией в этой главе понимается, что геометрическая конфигурация молекулы остается неизменной после некоторого преобразования ее пространственного положения. Говорим, что молекула симметрична относительно этого преобразования. Это преобразование также называется операцией симметрии.

Для более простого изучения вращательного движения многоатомных молекул вводится понятие инерционного эллипсоида. Каждый эллипсоид имеет три взаимно перпендикулярные главные оси, причем такие, что оси x, y и z совпадают с главными осями.

В этой главе полученные выше общие результаты применяются для исследования конкретных молекул типа XY₂ симметрии C_{2v}.

4.1 Главные оси инерции и эллипсоид инерции

Хорошо известно, что когда молекулярная система вращается с угловой скоростью ω вокруг фиксированной точки O, существуют направления, называемые главными осями инерции, и когда молекулярная система вращается вокруг этих осей, ее момент импульса L и угловая скорость ω имеют одно и то же направление. Поскольку угловая скорость и момент импульса направлены в одну сторону, матрица представляет следующее,

$$\begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

где $\begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix}$ – матрица моментов инерции, матрица моментов

инерции симметрична; $I_{ij} (i, j, k = x, y, z)$; ; $I_{ii} = \int (j^2 + k^2) dm$; $I_{ij} = I_{ji} = - \int ij dm$.

Из решения так называемого секулярного уравнения

$$\begin{vmatrix} I_{xx} - I & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} - I & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} - I \end{vmatrix} = 0 \quad (4.2)$$

можно получить матрицу главных моментов инерции:

$$I = \begin{pmatrix} I_x & 0 & 0 \\ 0 & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

где I_x, I_y, I_z – главные оси инерции молекулы. Можно показать, что в системе координат, в которой оси совпадают с главными осями инерции, формулы для момента импульса и кинетической энергии вращательного движения принимают наиболее простой вид. В первом приближении при вращении с углами α, β и γ момент инерции

$$I = I_x \alpha^2 + I_y \beta^2 + I_z \gamma^2 \quad (4.4)$$

После введения главных осей инерции мы приходим к определению эллипсоида инерции. Предположим, что любая точка Р расположена на одной из главных осей и ее расстояние до начала координат О равно

$$r = \frac{1}{\sqrt{I}} \quad (4.5)$$

Очевидно, что выполняется

$$\frac{x^2}{I_x} + \frac{y^2}{I_y} + \frac{z^2}{I_z} = 1 \quad (4.6)$$

где I_x, I_y, I_z – главные моменты инерции. Введение эллипсоида инерции позволяет создать более точное геометрическое представление величины вращательной инерции, направления и величины момента импульса.

4.2 Асимметричный волчок

Вращение любой молекулы может быть описано ее вращением относительно главных осей инерции. Для асимметричного волчка существует связь в виде,

$$I_A \neq I_B \neq I_C$$

Громадное большинство многоатомных молекул являются асимметричными волчками. Примерами асимметричных волчков могут служить молекулы H_2O , C_2H_2 , H_2CO . В этой работе мы рассмотрим наиболее простые из молекул типа асимметричного волчка, а именно, XY_2 .

4.3 Симметрия молекулы типа асимметричного волчка C_{2v}

Существует 32 основные группы, образованные операциями симметрии произвольных молекул. Все эти группы имеют точку, которая не перемещается при выполнении операции симметрии, поэтому эти группы также называются точечными группами симметрии. Используя знания теории групп, можно сказать, что существует пять типов операций симметрии в точечных группах:

(1) E – Тожественное отображение.

E - постоянный элемент, составляющий сложенную массу, соответствующая формула элемента симметрии для всей молекулы, и наиболее асимметричная молекула также имеет эту операцию.

(2) i – Инверсионное преобразование.

Центры инверсии - это элементы симметрии, например, молекулы бензола, кубы и сферы имеют центр инверсии, однако тетраэдры не имеют центра инверсии.

(3) σ – Отражательная симметрия.

Операция создает зеркальное изображение молекулы относительно плоскости. Зеркальное изображение делит молекулу на две части и должно содержать ее геометрический центр. Элементом симметрии этой операции является плоскость симметрии.

- a) Плоскость, параллельная главной оси, называется перпендикулярной σ_v .
- b) Плоскость, перпендикулярная главной оси, называется параллельной σ_h .

- с) Плоскость вертикальной симметрии, которая делит на две части угол между 2-кратными осями вращения, перпендикулярными главной оси, называется σ_d .

(4) C_n – Операция n-кратного вращения.

Операция вокруг n-кратной оси симметрии для того чтобы молекулярные ориентации неотличимы от начальной для каждого вращения $\frac{2\pi}{n}$. Симметричный элемент является осью симметрии. Молекула может иметь более одной оси симметрии, и ось симметрии с наибольшим n является главной осью.

(5) S_n – n-Кратное вращение-отражение или неправильное вращение S_n .

Сначала операция C_n , затем операция σ (необходимо пройти через геометрический центр). Симметричными элементами являются оси.

На рисунке 4.1 показаны конкретные операции для операций симметрии:

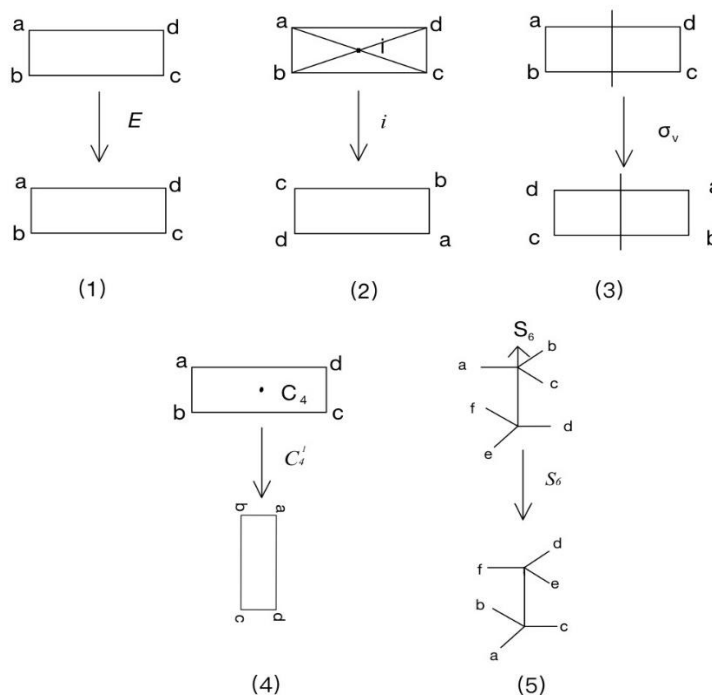


Рисунок-4.1 Конкретные операции для симметричных операций

В спектроскопии, часто используется обозначение Шенфлиса для обозначения симметрии молекулы,

- i. C_n – n-ая ось вращения.
- ii. C_{nv} – n-ая ось вращения + отражающая поверхность на оси вращения.

- iii. C_{nh} – n-ая ось вращения + отражающая поверхность, перпендикулярная главной оси.

Для молекул типа асимметричного волчка, приведем пример H_2O для анализа ее симметрии. Молекула воды принадлежит к точечной группе C_{2v} . Ось C_2 проходит через атом O, пересекает угол $\angle HOH$, и молекула находится в плоскости σ_v , а другая плоскость σ_v проходит через атом O и взаимно перпендикулярна плоскости молекулы. Молекулы V-формы, похожие на молекулы воды, например, SO_2 , NO_2 , ClO_2 , H_2S , все относятся к группам с симметрией C_{2v} .

4.4 Анализ колебаний молекул XY_2

Молекула с симметрией также обладает симметрией на своих молекулярных орбиталях, причем существуют различные классы симметрии молекулярных орбиталей в зависимости от точечной группы, к которой принадлежит молекула. Однако, как только определена точечная группа (т.е. симметрия) молекулы, симметрия молекулярной орбитали известна заранее. Как только известна точечная группа молекулы, становится известна и симметрия молекулярных орбиталей. Для примера рассмотрим молекулу воды, координаты каждого атома молекулы воды могут быть выражены как

$$H_1(x_1, y_1, z_1), O(x_0, y_0, z_0)H_2(x_2, y_2, z_2) \quad (4.7)$$

Берем атомные смещения в качестве основы и получаем,

$$\xi = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

Для симметрии C_{2v} существуют элементы E , C_2 , $\sigma_v(yz)$ и $\sigma_v(xz)$.

Поэтому необходимо найти собственные значения матрицы для операций с элементами симметрии. Для E ,

$$E \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix}$$

Характеры для E представления равны,

$$\chi_\xi(E) = 9 \quad (4,9)$$

Аналогично можно получить,

$$\chi_\xi(C_2) = -1; (\sigma_v(yz)) = 3; (\sigma_v(xz)) = 1 \quad (4.10)$$

Представление $\Gamma_{\text{полн}}$ может быть разбито на неприводимые части в виде

$$\Gamma_{\text{полн}} = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2 \quad (4.11)$$

Таблица 1- Характер групп C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(xz)$	линейный, вращения	квадратичный
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_x	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_y	yz

Из таблицы характеров C_{2v} видно, что

$$\Gamma_{\text{полн}} = \Gamma_{\text{посту.}} + \Gamma_{\text{вр.}} + \Gamma_{\text{кол}} \quad (4.12)$$

где $\Gamma_{\text{посту.}} = A_1 + A_2 + B_1$. — связано с координатами x, y, z . ; $\Gamma_{\text{вр.}} = A_2 + B_1 + B_2$. — связано с вектором момента R_x, R_y, R_z .

Тогда,

$$\Gamma_{\text{кол}} = 2A_1 + B_1 \quad (4.13)$$

Если принять за основу внутренние координаты r_1 , r_2 и α молекулы воды (r_1 и r_2 обозначают растяжение двух связей О-Н, α - тензор угла Н-О-Н), то представления Γ_r и Γ_α могут быть выражены соответственно как

$$\Gamma_r = A_1 + B_1; \Gamma_\alpha = A_1 \quad (4.14)$$

Можно видеть, что колебание B_2 представляет собой просто растяжение связи, тогда как колебание A_1 содержит не только растяжение связи, но и изменение угла связи НОН.

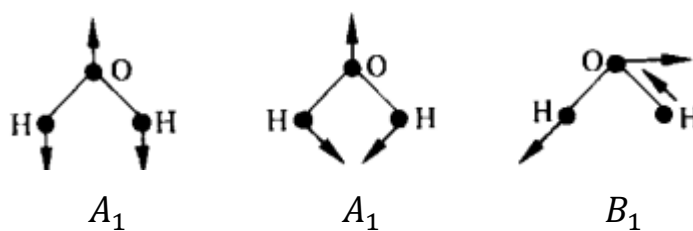


Рисунок 4.2-Три колебательные моды и симметрия молекулы воды.

Глава 5. Аналитические вычисления для молекул типа асимметричного волчка XY₂

Заключительной задачей данной работы является вычисление элементов матрицы для гармонических состояний. Как показано выше, матричные элементы гамильтониана можно написать в виде:

$$H^{[0]} = E_0 + \langle v_1 v_2 v_3 | h | v_1 v_2 v_3 \rangle + \sum_{v_1 v_2 v_3 \neq v_1 v_2 v_3} \frac{\langle v_1 v_2 v_3 | h | \tilde{v}_1 \tilde{v}_2 \tilde{v}_3 \rangle \langle \tilde{v}_1 \tilde{v}_2 \tilde{v}_3 | h | v_1 v_2 v_3 \rangle}{E_{v_1 v_2 v_3} - E_{\tilde{v}_1 \tilde{v}_2 \tilde{v}_3}} + \dots \quad (5.1)$$

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} (p_{\lambda}^2 + q_{\lambda}^2) \quad (5.2)$$

$$h = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}(q) (J_{\alpha} - G_{\alpha})(J_{\beta} - G_{\beta}) + \sum_{\lambda\mu\nu} k_{\lambda\mu\nu} q_{\lambda} q_{\mu} q_{\nu} + \sum_{\lambda\mu\nu\xi} k_{\lambda\mu\nu\xi} q_{\lambda} q_{\mu} q_{\nu} q_{\xi} + \dots \quad (5.3)$$

$$\mu_{\alpha\beta}(Q) = \mu_{\alpha\beta}^e + \sum_{\alpha\beta\gamma} \mu_{\alpha\beta}^{\lambda} q_{\lambda} + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \mu_{\alpha\beta}^{\lambda\delta} q_{\lambda} q_{\delta} + \dots \quad (5.4)$$

Для молекул типа асимметричного волчка XY₂, относящихся к точечной группе C_{2v}, колебания имеют симметрию только A₁ и B₁. Таким образом, и колебательные волновые функции могут быть только симметрии A₁ или B₁. На рисунке 3.2 можно видеть, что q₁ и q₂ соответствуют A₁, а q₃ соответствует B₁, как мы уже описывали в главе 3.

Для симметрии существуют следующие соотношения для вычислений:

Таблица 2-Таблицы умножения для точечных групп C_{2v}

симметрия	A ₁	B ₁	A ₂	B ₂
A ₁	A ₁	B ₁	A ₂	B ₂
B ₁	B ₁	A ₁	B ₂	A ₂
A ₂	A ₂	B ₂	A ₁	A ₂
B ₂	B ₂	A ₂	A ₂	A ₁

Хорошо известно, что константы полно-симметричны, и поэтому константы принадлежат симметрии A₁; G_x и J_x принадлежат симметрии B₂; и, J_y принадлежат симметрии B₂; G_z и J_z принадлежат симметрии B₁.

Разложим член возмущения, и получим для A₁:

$$\begin{aligned}
h(A_1) = & \frac{1}{2} [\sum_{\alpha} (\mu_{\alpha\alpha}^e + \mu_{\alpha\alpha}^1 q_1 + \mu_{\alpha\alpha}^2 q_2 + \sum_{\lambda} \mu_{\alpha\alpha}^{\lambda\lambda} q_{\lambda} q_{\lambda} + \mu_{\alpha\alpha}^{12} q_1 q_2) (J_{\alpha} - \\
& G_{\alpha}) (J_{\alpha} - G_{\alpha}) + (\mu_{xy}^3 q_3 + \mu_{xy}^{13} q_1 q_3 + \mu_{xy}^{23} q_2 q_3) (J_x - G_x) (J_y - G_y)] + \\
& k_{112} q_1 q_1 q_2 + k_{111} q_1 q_1 q_1 + k_{221} q_2 q_2 q_1 + k_{222} q_2 q_2 q_2 + k_{331} q_3 q_3 q_1 + \\
& k_{332} q_3 q_3 q_2 + \sum_v k_{vvvv} q_v q_v q_v q_v + k_{1112} q_1 q_1 q_1 q_2 + k_{2221} q_2 q_2 q_2 q_1 + \\
& \sum_{\sigma\sigma\xi\xi} q_{\sigma} q_{\sigma} q_{\xi} q_{\xi} + k_{1233} q_1 q_2 q_3 q_3
\end{aligned} \tag{5.5}$$

для B_1 :

$$\begin{aligned}
h(B_1) = & \frac{1}{2} [\sum_{\beta} (\mu_{\beta\beta}^3 q_3 + \mu_{\beta\beta}^{13} q_1 q_3 + \mu_{\beta\beta}^{23} q_2 q_3) (J_{\beta} - G_{\beta}) (J_{\beta} - G_{\beta}) + (\mu_{xy}^e + \\
& \mu_{xy}^1 q_1 + \mu_{xy}^{11} q_1 q_1 + \mu_{xy}^{22} q_2 q_2 + \mu_{xy}^{12} q_1 q_2) (J_x - G_x) (J_y - G_y)] + k_{113} q_1 q_1 q_3 + \\
& + k_{223} q_2 q_2 q_3 + k_{333} q_3 q_3 q_3 + k_{123} q_1 q_2 q_3 + k_{1113} q_1 q_1 q_1 q_3 + k_{2223} q_2 q_2 q_2 q_3 + \\
& k_{3331} q_1 q_3 q_3 q_3 + k_{3332} q_2 q_3 q_3 q_3 + k_{1123} q_1 q_1 q_2 q_3 + k_{1223} q_1 q_2 q_2 q_3
\end{aligned} \tag{5.6}$$

Выражения симметрии A_2 и B_2 , при определении гамильтониана молекулы можно не учитывать, поскольку полный гамильтониан молекулы должен быть полно-симметричным.

Для матричных элементов гамильтониана необходимо рассмотреть, являются ли их величины отличными от нуля:

$$\langle \psi^{\Gamma} | H | \psi^{\tilde{\Gamma}} \rangle \neq 0 \tag{5.7}$$

где $\psi^{\Gamma}, \psi^{\tilde{\Gamma}}$ — функции под действием гамильтониана.

Теория симметрии позволяет определить, будет ли матричный элемент отличным от нуля, выделив заведомо равные нулю, без непосредственного вычисления элементов матрицы $\langle \psi^{\Gamma} | H | \psi^{\tilde{\Gamma}} \rangle$ [24]. Согласно теореме Вигнера-Эккарта,

$$\left\langle \psi^{\Gamma}_{\sigma_1} \left| H^{\Upsilon}_{\sigma_0} \right| \psi^{\tilde{\Gamma}}_{\sigma_2} \right\rangle = F_{\tilde{\Gamma}(\sigma_2)\Upsilon(\sigma)}^{\Gamma(\sigma_1)} \langle \psi^{\Gamma} | H | \psi^{\tilde{\Gamma}} \rangle, \tag{5.8}$$

откуда следует, что коэффициент Клебша–Гордана $F_{\tilde{\Gamma}(\sigma_2)\Upsilon(\sigma)}^{\Gamma(\sigma_1)} \neq 0$, когда прямое произведение типов симметрии волновых функций взаимодействующих состояний ψ^{Γ} и $\psi^{\tilde{\Gamma}}$ содержит тип симметрии Γ оператора взаимодействия, т. е.

$$\Gamma \times \tilde{\Gamma} \ni \Upsilon \tag{5.9}$$

Например, если симметрия Y равна A_1 , то произведение симметрий двух функций должно быть равно A_1 , т.е. две функции должны иметь одинаковую симметрию $\Gamma = \tilde{\Gamma}$; если симметрия Y равна B_1 , то произведение симметрий двух функций должно быть равно B_1 , т.е. симметрии двух функций должны быть разными $\Gamma \neq \tilde{\Gamma}$.

В данной работе симметрия гамильтониана полностью симметрична, поэтому $Y = A_1$, т. е.

$$(\Gamma \times \tilde{\Gamma}) \times Y \ni A_1 \quad (5.10)$$

Входящее в формулы (5.1) -(5.10) матричные элементы имеют вид:

$$\begin{aligned} & \langle v_1 v_2 v_3 | h | v_1 v_2 v_3 \rangle \\ & = \langle v_1 v_2 v_3 | \frac{1}{2} [\sum_{\alpha} (\mu_{\alpha\alpha}^e + \mu_{\alpha\alpha}^1 q_1 + \mu_{\alpha\alpha}^2 q_2 + \sum_{\lambda} \mu_{\alpha\alpha}^{\lambda\lambda} q_{\lambda} q_{\lambda} + \mu_{\alpha\alpha}^{12} q_1 q_2) (J_{\alpha} - G_{\alpha}) (J_{\alpha} - G_{\alpha}) + (\mu_{xy}^3 q_3 + \mu_{xy}^{13} q_1 q_3 + \mu_{xy}^{23} q_2 q_3) (J_x - G_x) (J_y - G_y)] + \\ & k_{112} q_1 q_1 q_2 + k_{111} q_1 q_1 q_1 + k_{221} q_2 q_2 q_1 + k_{222} q_2 q_2 q_2 + k_{331} q_3 q_3 q_1 + \\ & k_{332} q_3 q_3 q_2 + \sum_v k_{vvvv} q_v q_v q_v q_v + k_{1112} q_1 q_1 q_1 q_2 + k_{2221} q_2 q_2 q_2 q_1 + \\ & \sum_{\sigma\sigma\xi\xi} q_{\sigma} q_{\sigma} q_{\xi} q_{\xi} + k_{1233} q_1 q_2 q_3 q_3 | v_1 v_2 v_3 \rangle \\ & = \left\{ \langle v_1 v_2 v_3 | \frac{1}{2} (\mu_{xx}^e + \mu_{xx}^1 q_1 + \mu_{xx}^2 q_2 + \mu_{xx}^{11} q_1 q_1 + \mu_{xx}^{22} q_2 q_2 + \mu_{xx}^{33} q_3 q_3 + \right. \\ & \mu_{xx}^{12} q_1 q_2) (J_x - G_x)^2 + \frac{1}{2} (\mu_{zz}^e + \mu_{zz}^1 q_1 + \mu_{zz}^2 q_2 + \mu_{zz}^{11} q_1 q_1 + \mu_{zz}^{22} q_2 q_2 + \mu_{zz}^{33} q_3 q_3 + \\ & \mu_{zz}^{12} q_1 q_2) (J_z - G_z)^2 | v_1 v_2 v_3 \rangle \left. \right\} + \left\{ \langle v_1 v_2 v_3 | \frac{1}{2} (\mu_{yy}^e + \mu_{yy}^1 q_1 + \mu_{yy}^2 q_2 + \right. \\ & \mu_{yy}^{11} q_1 q_1 + \mu_{yy}^{22} q_2 q_2 + \mu_{yy}^{33} q_3 q_3 + \mu_{yy}^{12} q_1 q_2) (J_y - G_y)^2 | v_1 v_2 v_3 \rangle \left. \right\} + \left\{ \langle \right. \\ & v_1 v_2 v_3 | \frac{1}{2} (\mu_{xy}^3 q_3 + \mu_{xy}^{13} q_1 q_3 + \mu_{xy}^{23} q_2 q_3) (J_x - G_x) (J_y - G_y) | v_1 v_2 v_3 \rangle \left. \right\} + \\ & \left\{ \langle v_1 v_2 v_3 | k_{112} q_1 q_1 q_2 + k_{111} q_1 q_1 q_1 + k_{221} q_2 q_2 q_1 + k_{222} q_2 q_2 q_2 + \right. \\ & k_{331} q_3 q_3 q_1 + k_{332} q_3 q_3 q_2 | v_1 v_2 v_3 \rangle \left. \right\} + \left\{ \langle v_1 v_2 v_3 | k_{1111} q_1^4 + k_{2222} q_2^4 + \right. \\ & k_{3333} q_3^4 + k_{1112} q_1 q_1 q_1 q_2 + k_{2221} q_2 q_2 q_2 q_1 + k_{1233} q_1 q_2 q_3 q_3 + k_{1122} q_2^2 q_1^2 + \\ & k_{1133} q_3^2 q_1^2 + k_{2233} q_2^2 q_3^2 | v_1 v_2 v_3 \rangle \left. \right\} \end{aligned} \quad (5.11)$$

Для молекулы XY_2 типа асимметричного волчка

$$G_{\alpha} = \sum_{\lambda\mu} \xi_{\lambda\mu}^{\alpha} \left[\left(\frac{\omega_{\mu}}{\omega_{\lambda}} \right)^{\frac{1}{2}} q_{\lambda} p_{\mu} - \left(\frac{\omega_{\lambda}}{\omega_{\mu}} \right)^{\frac{1}{2}} q_{\mu} p_{\lambda} \right] \quad (5.12)$$

Можно показать, что для этого типа молекул G_x и G_z отсутствуют, а для G_y , μ должно быть равно 3 и

$$\langle v_1 v_2 v_3 | v_1 v_2 v_3 \rangle = 1;$$

$$\langle v_1 v_2 v_3 | q | v_1 v_2 v_3 \rangle = 0;$$

$$\langle v_1 v_2 v_3 | q_\alpha^2 | v_1 v_2 v_3 \rangle = \left(v_\alpha + \frac{1}{2} \right).$$

$$\langle v_1 v_2 v_3 | G_y^2 | v_1 v_2 v_3 \rangle = \sum_{\tilde{v}_1 \tilde{v}_2 \tilde{v}_3} \langle v_1 v_2 v_3 | G_y | \tilde{v}_1 \tilde{v}_2 \tilde{v}_3 \rangle \langle \tilde{v}_1 \tilde{v}_2 \tilde{v}_3 | G_y | v_1 v_2 v_3 \rangle;$$

$$\langle v_1 v_2 v_3 | q_1 q_2 q_3 | \tilde{v}_1 \tilde{v}_2 \tilde{v}_3 \rangle = \langle v_1 | q_1 | \tilde{v}_1 \rangle \langle v_2 | q_2 | \tilde{v}_2 \rangle \langle v_3 | q_3 | \tilde{v}_3 \rangle$$

В данной работе мы сохранили члены $\left(v_\alpha + \frac{1}{2} \right) \left(v_\beta + \frac{1}{2} \right)$ и не учитываем члены 2-го порядка и более высокие.

Для $\frac{1}{2} \mu_{yy}^e G_y^2$:

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \mu_{yy}^e \langle v_1 v_2 v_3 | G_y^2 | v_1 v_2 v_3 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \mu_{yy}^e \sum_{\tilde{v}_1 \tilde{v}_2 \tilde{v}_3} \langle v_1 v_2 v_3 | G_y | \tilde{v}_1 \tilde{v}_2 \tilde{v}_3 \rangle \langle \tilde{v}_1 \tilde{v}_2 \tilde{v}_3 | G_y | v_1 v_2 v_3 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \mu_{yy}^e \left\langle v_1 v_2 v_3 \left| \sum_{\lambda=1,2} \xi_{\lambda 3}^\alpha \left[\left(\frac{\omega_3}{\omega_\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} q_\lambda p_3 - \left(\frac{\omega_\lambda}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} q_3 p_\lambda \right] \right| \tilde{v}_1 \tilde{v}_2 \tilde{v}_3 \right\rangle \\ &\quad \left\langle \tilde{v}_1 \tilde{v}_2 \tilde{v}_3 \left| \sum_{\lambda=1,2} \xi_{\lambda 3}^\alpha \left[\left(\frac{\omega_3}{\omega_\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} q_\lambda p_3 - \left(\frac{\omega_\lambda}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} q_3 p_\lambda \right] \right| v_1 v_2 v_3 \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \mu_{yy}^e \left\langle v_1 v_2 v_3 \left| \xi_{13}^y \left[\left(\frac{\omega_3}{\omega_1} \right)^{\frac{1}{2}} q_1 p_3 - \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} q_3 p_1 \right] \right| v_1 \pm 1 v_2 v_3 \pm 1 \right\rangle \\ &\quad \left\langle v_1 \pm 1 v_2 v_3 \pm 1 \left| \xi_{13}^y \left[\left(\frac{\omega_3}{\omega_1} \right)^{\frac{1}{2}} q_1 p_3 - \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} q_3 p_1 \right] \right| v_1 v_2 v_3 \right\rangle + \\ &\quad \frac{1}{2} \mu_{yy}^e \left\langle v_1 v_2 v_3 \left| \xi_{23}^y \left[\left(\frac{\omega_3}{\omega_2} \right)^{\frac{1}{2}} q_2 p_3 - \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} q_3 p_2 \right] \right| v_1 v_2 \pm 1 v_3 \pm 1 \right\rangle \\ &\quad \left\langle v_1 v_2 \pm 1 v_3 \pm 1 \left| \xi_{23}^y \left[\left(\frac{\omega_3}{\omega_2} \right)^{\frac{1}{2}} q_2 p_3 - \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} q_3 p_2 \right] \right| v_1 v_2 v_3 \right\rangle \end{aligned}$$

① Для $v_1 + 1, v_3 + 1$,

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \mu_{yy}^e \left\langle v_1 v_2 v_3 \left| \xi_{13}^y \left[\left(\frac{\omega_3}{\omega_1} \right)^{\frac{1}{2}} q_1 p_3 - \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} q_3 p_1 \right] \right| v_1 + 1 v_2 v_3 + 1 \right\rangle \\
& \left\langle v_1 + 1 v_2 v_3 + 1 \left| \xi_{13}^y \left[\left(\frac{\omega_3}{\omega_1} \right)^{\frac{1}{2}} q_1 p_3 - \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} q_3 p_1 \right] \right| v_1 v_2 v_3 \right\rangle \\
& = \frac{(\hbar)^2}{2} \mu_{yy}^e \xi_{13}^y \left(\left(\frac{\omega_3}{\omega_1} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \sqrt{\frac{v_1+1}{2}} \sqrt{\frac{v_3+1}{2}} \cdot \xi_{13}^y \left(- \left(\frac{\omega_3}{\omega_1} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \sqrt{\frac{v_1+1}{2}} \sqrt{\frac{v_3+1}{2}} \\
& = \frac{\hbar^2}{8} \mu_{yy}^e \xi_{13}^y{}^2 \left(\left(\frac{\omega_3}{\omega_1} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 (v_1 + 1)(v_3 + 1)
\end{aligned}$$

② Для $v_1 + 1, v_3 - 1$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \mu_{yy}^e \left\langle v_1 v_2 v_3 \left| \xi_{13}^y \left[\left(\frac{\omega_3}{\omega_1} \right)^{\frac{1}{2}} q_1 p_3 - \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} q_3 p_1 \right] \right| v_1 + 1 v_2 v_3 - 1 \right\rangle \\
& \left\langle v_1 + 1 v_2 v_3 - 1 \left| \xi_{13}^y \left[\left(\frac{\omega_3}{\omega_1} \right)^{\frac{1}{2}} q_1 p_3 - \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} q_3 p_1 \right] \right| v_1 v_2 v_3 \right\rangle \\
& = \frac{\hbar^2}{8} \mu_{yy}^e \xi_{13}^y{}^2 \left(\left(\frac{\omega_3}{\omega_1} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 (v_1 + 1)v_3
\end{aligned}$$

③ Для $v_2 + 1, v_3 + 1,$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \mu_{yy}^e \left\langle v_1 v_2 v_3 \left| \xi_{23}^y \left[\left(\frac{\omega_3}{\omega_2} \right)^{\frac{1}{2}} q_2 p_3 - \left(\frac{\omega_2}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} q_3 p_2 \right] \right| v_1 v_2 + 1 v_3 + 1 \right\rangle \\
& \left\langle v_1 v_2 + 1 v_3 + 1 \left| \xi_{23}^y \left[\left(\frac{\omega_3}{\omega_2} \right)^{\frac{1}{2}} q_2 p_3 - \left(\frac{\omega_2}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} q_3 p_2 \right] \right| v_1 v_2 v_3 \right\rangle \\
& = \frac{\hbar^2}{8} \mu_{yy}^e \xi_{23}^y{}^2 \left(\left(\frac{\omega_3}{\omega_2} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\omega_2}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 (v_2 + 1)(v_3 + 1)
\end{aligned}$$

④ Для $v_2 - 1, v_3 + 1$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \mu_{yy}^e \left\langle v_1 v_2 v_3 \left| \xi_{23}^y \left[\left(\frac{\omega_3}{\omega_2} \right)^{\frac{1}{2}} q_2 p_3 - \left(\frac{\omega_2}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} q_3 p_2 \right] \right| v_1 v_2 - 1 v_3 + 1 \right\rangle \\
& \left\langle v_1 v_2 - 1 v_3 + 1 \left| \xi_{23}^y \left[\left(\frac{\omega_3}{\omega_2} \right)^{\frac{1}{2}} q_2 p_3 - \left(\frac{\omega_2}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} q_3 p_2 \right] \right| v_1 v_2 v_3 \right\rangle
\end{aligned}$$

$$= \frac{\hbar^2}{8} \mu_{yy}^e \xi_{23}^{y^2} \left(\left(\frac{\omega_3}{\omega_2} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\omega_2}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 v_2 (v_3 + 1)$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \langle v_1 v_2 v_3 | h | v_1 v_2 v_3 \rangle &= \frac{1}{2} \mu_{xx}^e J_x^2 + \frac{1}{2} \mu_{xx}^{11} J_x^2 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \mu_{xx}^{22} J_x^2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + \\ &\frac{1}{2} \mu_{xx}^{33} J_x^2 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \mu_{zz}^e J_z^2 + \frac{1}{2} \mu_{zz}^{11} J_z^2 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \mu_{zz}^{22} J_z^2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + \\ &\frac{1}{2} \mu_{zz}^{33} J_z^2 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \mu_{yy}^e J_y^2 + \frac{\hbar^2}{4} \mu_{yy}^e \xi_{13}^{y^2} \left(\frac{\omega_3}{\omega_1} + \frac{\omega_1}{\omega_3} \right) \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + \\ &\frac{\hbar^2}{4} \mu_{yy}^e \xi_{13}^{y^2} + \frac{\hbar^2}{4} \mu_{yy}^e \xi_{23}^{y^2} \left(\frac{\omega_3}{\omega_2} + \frac{\omega_2}{\omega_3} \right) \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{4} \mu_{yy}^e \xi_{23}^{y^2} + \\ &\frac{1}{2} \mu_{yy}^{11} J_y^2 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \mu_{yy}^{22} J_y^2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \mu_{yy}^{33} J_y^2 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) - \\ &\frac{i\hbar}{4} \mu_{xy}^{13} J_x \xi_{13}^{xy} \left[\left(\frac{\omega_3}{\omega_1} \right)^{\frac{1}{2}} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) - \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) \right] - \frac{i\hbar}{4} \mu_{xy}^{23} J_x \xi_{23}^{xy} \left[\left(\frac{\omega_3}{\omega_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) - \right. \\ &\left. \left(\frac{\omega_2}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) \right] + k_{1111} \left[\frac{3}{2} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{3}{8} \right] + k_{2222} \left[\frac{3}{2} \left(v_2 + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{3}{8} \right] + \\ &k_{3333} \left[\frac{3}{2} \left(v_3 + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{3}{8} \right] + k_{1122} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + k_{1133} \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + \\ &k_{2233} \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + \dots \end{aligned} \quad (5.13)$$

По данным обзора литературы, энергия колебания и вращательные параметры могут быть представлены в виде

$$B_\beta = B_\beta^e - \sum_\lambda \alpha_\lambda^\beta \left(v_\lambda + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (5.14)$$

$$E_{\text{кол}} = \sum_\lambda \omega_\lambda \left(v_\lambda + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\lambda\mu} \chi_{\lambda\mu} \left(v_\lambda + \frac{1}{2} \right) \left(v_\mu + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (5.15)$$

Сравнивая (5.13) с (5.14) (5.15), можно определить коэффициенты,

$$\alpha_\lambda^\beta \sim \langle v_1 v_2 v_3 | q^2 | v_1 v_2 v_3 \rangle \text{ и } \langle v_1 v_2 v_3 | q^3 | \tilde{v}_1 \tilde{v}_2 \tilde{v}_3 \rangle \langle \tilde{v}_1 \tilde{v}_2 \tilde{v}_3 | q | v_1 v_2 v_3 \rangle$$

$$B_\beta^e \sim \langle v_1 v_2 v_3 | \mu_{\alpha\alpha}^e | v_1 v_2 v_3 \rangle$$

$$\chi_{\lambda\mu} \sim \langle v_1 v_2 v_3 | G_y^2 | v_1 v_2 v_3 \rangle \text{ и } \langle v_1 v_2 v_3 | q^4 | v_1 v_2 v_3 \rangle$$

$$\text{и } \langle v_1 v_2 v_3 | q^3 | \tilde{v}_1 \tilde{v}_2 \tilde{v}_3 \rangle \langle \tilde{v}_1 \tilde{v}_2 \tilde{v}_3 | q^3 | v_1 v_2 v_3 \rangle$$

Таким образом, можно получить результаты,

$$B_\beta^e = \frac{1}{2} \mu_{xx}^e J_x^2 + \frac{1}{2} \mu_{zz}^e J_z^2 + \frac{1}{2} \mu_{yy}^e J_y^2$$

$$\chi_{11} = \frac{3}{2}k_{1111} - \frac{3k_{111}}{8hc\omega_1}$$

$$\chi_{21} = k_{1122}$$

$$\chi_{22} = \frac{3}{2}k_{2222} - \frac{3k_{222}}{8hc\omega_2}$$

$$\chi_{13} = \frac{\hbar^2}{4}\mu_{yy}^e \xi_{13}^{y^2} \left(\frac{\omega_3}{\omega_1} + \frac{\omega_1}{\omega_3} \right) + k_{1133}$$

$$\chi_{23} = \frac{\hbar^2}{4}\mu_{yy}^e \xi_{23}^{y^2} \left(\frac{\omega_3}{\omega_2} + \frac{\omega_2}{\omega_3} \right) + k_{2233}$$

$$\chi_{33} = \frac{3}{2}k_{3333} - \frac{3k_{333}}{8hc\omega_3}$$

$$\alpha_1^\beta = \frac{1}{2}\mu_{xx}^{11}J_x^2 + \frac{1}{2}\mu_{zz}^{11}J_z^2 + \frac{1}{2}\mu_{yy}^{11}J_y^2 - \frac{i\hbar}{4}\mu_{xy}^{13}J_x \xi_{13}^y \left(\frac{\omega_3}{\omega_1} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{3k_{111}}{8hc\omega_1}$$

$$\alpha_2^\beta = \frac{1}{2}\mu_{xx}^{22}J_x^2 + \frac{1}{2}\mu_{zz}^{22}J_z^2 + \frac{1}{2}\mu_{yy}^{22}J_y^2 - \frac{i\hbar}{4}\mu_{xy}^{23}J_x \xi_{23}^y \left(\frac{\omega_3}{\omega_2} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{3k_{222}}{8hc\omega_2}$$

$$\alpha_3^\beta = \frac{1}{2}\mu_{xx}^{33}J_x^2 + \frac{1}{2}\mu_{zz}^{33}J_z^2 + \frac{1}{2}\mu_{yy}^{33}J_y^2 - \frac{i\hbar}{4}\mu_{xy}^{13}J_x \xi_{13}^y \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{i\hbar}{4}\mu_{xy}^{23}J_x \xi_{23}^y \left(\frac{\omega_2}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{3k_{333}}{8hc\omega_3}$$

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

Студенту:

Группа	ФИО
150Б95	Вэн Линь

Школа	Инженерная школа ядерных технологий	Отделение школы (НОЦ)	Отделение экспериментальной физики ИЯТШ
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	03.03.02 «Физика»

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

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Затраты на сырье, размер окладов, затраты на электроэнергию, амортизационные расходы</i>
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	<ul style="list-style-type: none"> – 30% премии; – 20% надбавки; – 30% районный коэффициент – Тариф на промышленную электроэнергию 5.8 рублей на кВт – Максимальный бюджет НИ 1300000 руб.
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	<ul style="list-style-type: none"> – Отчисления во внебюджетные фонды 30,2%

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	<ul style="list-style-type: none"> – Потенциальные потребители результатов исследования; – проведение анализа конкурентоспособности.
2. <i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	<ul style="list-style-type: none"> – цели и результаты проекта; – организационная структура проекта.
3. <i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	<ul style="list-style-type: none"> – структура работ в рамках научного исследования; – разработка графика проведения научного исследования; – бюджет научно-технического исследования.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. *Оценочная карта;*
2. *SWOT- анализ;*
3. *Диаграмма Ганта;*
4. *Бюджет затрат научно-технического исследования*

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Верховская М.В.	к.э.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б95	Вэн Линь		

Глава 6. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбе-режение

Введение

Основная цель данного раздела – оценить перспективность развития и планировать финансовую и коммерческую ценность конечного продукта, представленного в рамках исследовательской программы. Коммерческая ценность определяется не только наличием более высоких технических характеристик над конкурентными разработками, но и тем, насколько быстро разработчик сможет ответить на следующие вопросы – будет ли продукт востребован на рынке, какова будет его цена, каков бюджет научного исследования, какое время будет необходимо для продвижения разработанного продукта на рынок.

Данный раздел, предусматривает рассмотрение следующих задач:

- Оценка коммерческого потенциала разработки.
- Планирование научно-исследовательской работы;
- Расчет бюджета научно-исследовательской работы;
- Определение ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности исследования.

Цель данной ВКР – разработка на основе операторной теории возмущений соотношений, позволяющих связать спектроскопические параметры молекулы типа асимметричного волчка с соответствующими параметрами внутримолекулярной потенциальной функции.

6.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

6.1.1. Анализ конкурентных технических решений

Альтернатив подобным исследованиям нет, за исключением исследований по схожей тематике, выполненных в научных лабораториях, являющихся нашими партнерами.

6.1.2. SWOT-анализ

SWOT – Strengths, Weaknesses, Opportunities Threats (сильные, слабые стороны, возможности, угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта.

SWOT-анализ дает возможность определения и структурирования сильных и слабых стороны проводимого исследования, а также потенциальных возможностей и угроз. Достичь этого получается путем сравнения внутренних сил и слабостей проекта с возможностями, которые дает ему рынок. На основе SWOT-анализа можно сделать вывод о дальнейшем развитии научной работы, который в конечном итоге позволяет разумно распределить ресурсы по сегментам.

В целом, процедура проведения SWOT-анализа можно свести к заполнению матрицы, так называемой «матрицы SWOT-анализа». Для этого необходимо вносить сильные и слабые стороны проекта в соответствующие ячейки матрицы, это в свою очередь также помогает определить рыночные возможности и угрозы.

Сильные стороны проекта — то, в чем оно преуспело или какая-то особенность, предоставляющая дополнительные возможности. Сила может заключаться в имеющемся опыте, доступе к уникальным ресурсам, наличии

передовой технологии и современного оборудования, высокой квалификации исследователей, достижении уникальных результатов, и т.п.

Слабые стороны проекта — это отсутствие чего-то важного для функционирования проекта или то, что пока не удастся по сравнению с другими проектами и поэтому ставит участников научной работы в неблагоприятное положение. В качестве примера слабых сторон можно привести недостаток финансирования, низкий уровень ресурсов или оборудования и т.п.

Рыночные возможности — это благоприятные обстоятельства, которые участники проекта могут использовать для получения преимущества. В качестве примера рыночных возможностей можно привести ухудшение позиций ваших конкурентов, резкий рост интереса в научном обществе к исследуемой проблеме, появление новых технологий производства вашей продукции и т.п. Следует отметить, что возможностями с точки зрения SWOT-анализа являются не все возможности, которые существуют на рынке, а только те, которые могут использовать участники проекта.

Рыночные угрозы — события, наступление которых может оказать неблагоприятное воздействие на исследования проекта. Примеры рыночных угроз: выход на рынок новых конкурентов, изменение курса валют и в следствии увеличение стоимости оборудования и т.п.

При использовании интерактивной матрицы (таблица 3) становится намного проще понять различные комбинации взаимосвязей областей SWOT. Полученную матрицу можно использовать в качестве одной из основ при оценивании возможностей стратегического выбора. Для анализа интерактивных таблиц удобно представить их в форме записи коррелирующих слабых сторон и возможностей, или сильных сторон и возможностей и т.д. в определенном виде: $B1C1C2C3$; $B2C1C2C3$. Каждая из записей представляет собой возможные пути реализации проекта. В таблице факторы помечают следующим образом: соответствие слабых сторон возможностям знаком

минус «-»; соответствие сильных сторон возможностям знаком плюс «+»; при возникновении сомнений в выборе знака обозначается знаком «0».

Таблица 3-Интерактивная матрица работы

		Сильные стороны проекта					
		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Возможности проекта	B1	+	+	+	-	+	0
	B2	0	+	+	+	+	+
	B3	0	+	+	+	+	+
	B4	+	+	+	+	+	+
	B5	+	+	+	+	+	+

Итоговая матрица по SWOT-анализу представлена в магистерской ВКР (таблица 4). Итоги SWOT-анализа учтены при проработке структуры работ, выполненных в рамках научно-исследовательского проекта.

Таблица 4- SWOT-анализ

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта:	Слабые стороны научно-исследовательского проекта:
	C1. Наличие бюджетного финансирования	Сл1. Сложность исследования
	C2. Актуальность тематики	Сл2. Недостаток экспериментального оборудования
	C3. Высокая точность полученных результатов	Сл3. Программное обеспечение с закрытым исходным кодом
	C4. Использование собственной разработки программного обеспечения	Сл4. Узконаправленные исследования
	C5. Оригинальность решения поставленной задачи	
	C6. Наличие всех материалов для исследования	

		Сл5. Долгое ожидание результатов спектроскопического анализа
--	--	--

<p>Возможности:</p> <p>В1. Отсутствие конкурентных исследований по подобной тематике</p> <p>В2. Интерес к подобным исследованиям со стороны иностранных партнеров</p> <p>В3. Возможность появления новых методов анализа, расчета и моделирования</p> <p>В4. Расширение лаборатории</p> <p>В5. Высокая стоимость результатов исследования</p>	<p>– Возможность снижения стоимость производимого исследования и тем самым получение экологичности технологии</p> <p>– Продолжение расширения лаборатории</p> <p>– Сотрудничество с иностранными коллегами позволяет расширить область знаний, повысить квалификацию персонала, найти новых потенциальных потребителей результатов спектроскопии высокого разрешения.</p>	<p>– Нужно развивать новые методы исследования, для того чтобы уменьшить трудоёмкость работы.</p> <p>– Интерес зарубежных партнеров предоставляет доступ к коллективным исследованиям, доп. финансированию и доступ к большему количеству экспериментальных установок.</p>
--	---	--

Угрозы:	Заявленная экономичность	Отсутствие
У1. Отсутствие спроса на результаты исследования	и энергоэффективность может быть не оправдана при отсутствии спроса на новые технологии	необходимых экспериментальных данных и длительность периода исследований может
У2. Появление конкурирующих исследований	и несвоевременном финансировании научного исследования. Хотя тематика исследований актуальна в настоящее время, и мы имеем оригинальные решения поставленной задачи молекулярной спектроскопии высокого разрешения.	привести к отсутствию спроса на новые данные. Поэтому мы должны развивать новые методы исследования. При необходимости можно стремиться к сотрудничеству с другими научными центрами.
У3. Задержки финансирования		
У4. Ограничение точности эксперимента		
У5. Повышение издержек		
	—	—

Приведение анализа показало, что на этапе разработки технология имеет высокий шанс на коммерциализацию, в случае наличия интереса у партнеров и удачно выполненных исследованиях. Тем не менее, в случае затягивания по времени процедуры перехода разработки в стадию коммерциализации, не исключено снижение спроса на готовую технологию.

6.2. Планирование научно-исследовательских работ

6.2.1. Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса научно-исследовательских работ осуществляется в порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение количества исполнителей для каждой из работ;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательных действий необходимо составить календарный график выполнения НИОКР.

Таблица 5- Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка задания на ВКР	1	Формулирование цели и задач, определение темы научного исследования	Руководитель
	2	Составление и утверждение задания на ВКР, утверждение плана-графика	Руководитель
Выбор способа решения поставленной задачи	3	Выбор методов исследования	Руководитель Инженер
	4	Подбор и изучение научно-технической литературы по теме	Инженер
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Проведение полуэмпирических исследований	Инженер
	6	Обработка полученных результатов	Инженер
Обобщение и оценка результатов	7	Оценка правильности полученных результатов	Руководитель Инженер
Оформление отчета по НИР	8	Оформление пояснительной записки	Руководитель Инженер

6.2.2. Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения

При проведении научных исследований основную часть стоимости разработки составляют трудовые затраты, поэтому определение трудоемкости проводимых работ является важным этапом составления сметы.

Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости использована следующая формула:

$$t_{\text{ож}i} = \frac{3t_{\text{min}i} + 2t_{\text{max}i}}{5}, \quad (6.1)$$

где $t_{\text{ож}i}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы, человеко-дни;

$t_{\text{min}i}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, человеко-дни;

$t_{\text{max}i}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, человеко-дни.

Зная величину ожидаемой трудоемкости, можно определить продолжительность каждой i -ой работы в рабочих днях T_{pi} , при этом учитывается параллельность выполнения работ разными исполнителями. Данный расчёт позволяет определить величину заработной платы.

$$T_{pi} = \frac{t_{\text{ож}i}}{Ч_i}, \quad (6.2)$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, рабочие дни;

$t_{\text{ож}i}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, человеко-дни;

$Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

Перевод длительности каждого этапа из рабочих в календарные дни, осуществляется при помощи следующей формулы:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}} \quad (6.3)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} \quad (6.4)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

В 2020 году 366 календарных дней, из них 52 выходных дня и 14 праздничных дней. Тогда коэффициент календарности равен:

$$k_{\text{кал}} = \frac{366}{366 - 52 - 14} = 1,22$$

Таблица 6-Временные показатели проведения научного исследования

№	Название работ	Трудоёмкость работ						Исполнители		Т _р , раб.дн.		Т _р , кал. дн.	
		t _{min} , чел-дн.		t _{max} , чел-дн.		T _{ож} , чел-дн.							
		Р	И	Р	И	Р	И	Р	И	Р	И	Р	С
1	Формулирование цели и задач, определение темы научного исследования	2	-	5	-	3,2	-	+	-	3,2	-	3,2	-
2	Составление и утверждение задания на ВКР, утверждение плана-графика	3	-	5	-	3,8	-	+	-	3,8	-	4	-
3	Выбор методов исследования	6	6	12	12	9,6	9,6	+	+	9,6	9,6	6	6
4	Подбор и изучение научно-технической литературы по теме	-	12	-	16	-	14,8	-	+	-	14,8	-	17

5	Проведение полуэмпирических исследований	-	50	-	63	-	55,2	-	+	-	55,2	-	71
6	Обработка полученных результатов	-	6	-	11	-	7,4	-	+	-	7,4	-	9
7	Оценка правильности полученных результатов	9	9	12	12	10	10	+	+	10	10	12	12
8	Оформление пояснительной записки	5	18	10	17	7	23,4	+	+	3,8	13,2	5	17

Примечание: Р – научный руководитель, С – студент.

На основе таблицы составлен календарный план-график выполнения проекта с использованием диаграммы Ганта (таблица 7).

Таблица 7-Календарный план-график проведения НИОКР

№	Вид работ	Исполнитель	Продолжительность выполнения работ																
			январь			февраль			март			апрель			май			июнь	
			Декады (10 дней)																
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
1	Формулирование цели и задач, определение темы научного исследования	Р		□															
2	Составление и утверждение задания на ВКР, утверждение плана-графика	р		□															
3	Выбор методов исследования	Р,И		▬	▬														

4	Подбор и изучение научно-технической литературы по теме	И																		
5	Проведение полуэмпирических исследований	И																		
6	Обработка полученных результатов	И																		
7	Оценка правильности полученных результатов	Р,И																		
8	Оформление пояснительной записки	И																		

р – руководитель - инженер -

6.3. Бюджет научно-технического исследования

При планировании бюджета научно-технического исследования учитывались все виды расходов, связанных с его выполнением. В этой работе использовать следующую группировку затрат по следующим статьям:

- материальные затраты научно-исследовательской работы (НИР);
- затраты на специальное оборудование для экспериментальных работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы НИР.

6.3.1. Расчет материальных затрат научно-технического исследования

При планировании бюджета научного исследования следует помнить, что необходимо обеспечить полное и достоверное отражение всех видов запланированных расходов, требуемых при выполнении научного исследования. При процедуре формирования бюджета, запланированные расходы следует группировать по статьям (учет материальных затрат НТИ, затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ,

основную заработную плату исполнителей темы и другие статьи по затратам), которые представлены в таблице (таблица 8).

Таблица 8-Материальные затраты

Наименование материалов	Цена за ед., руб.	Кол-во, ед.	Сумма, руб.
Комплекс канцелярских принадлежностей	340	4	1 200
Картридж для лазерного принтера	3 490	1	3 490
Итого:			8 290

6.3.2. Расчет амортизации специального оборудования

При выполнении научно-исследовательского проекта использовался ПЭВМ - DNS. Срок полезного использования данного ноутбука по паспорту составляет 3 года.

Таблица 9-Затраты на оборудование

№	Наименование оборудования	Кол-во, шт.	Срок полезного использования, лет	Цены единицы оборудования, тыс. руб.	Общая стоимость оборудования, тыс. руб.
1	ПЭВМ	1	3	30	30
Итого		30 тыс. руб.			

Расчет амортизации проводится следующим образом:

Норма амортизации определяется по следующей формуле:

$$H_A = \frac{1}{n}, \quad (6.5)$$

где n – срок полезного использования в годах.

Амортизация определяется по следующей формуле:

$$A = \frac{H_A I}{12} \cdot m, \quad (6.6)$$

где I – итоговая сумма, тыс. руб.;

m – время использования, мес.

Рассчитаем норму амортизации для ноутбука, с учётом того, что срок полезного использования составляет 3 года:

$$N_A = \frac{1}{n} = \frac{1}{3} = 0,33.$$

Общую сумму амортизационных отчислений находим следующим образом:

$$A = \frac{N_A \cdot I}{12} \cdot m = \frac{0,33 \cdot 30000}{12} \cdot 3 = 2475 \text{ руб.}$$

6.3.3. Основная и дополнительная заработная плата исполнителей темы

Основная заработная плата $Z_{осн}$ одного работника рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p, \quad (6.7)$$

где $Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата, руб.; T_p – продолжительность работ, выполняемых работником, раб.дн. (таблица 8).

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

Для шестидневной рабочей недели (рабочая неделя руководителя):

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_\partial} = \frac{51285 \cdot 10,3}{246} = 2147,3 \text{ руб.}, \quad (6.8)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.; F_∂ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дней; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

– при отпуске в 28 раб. дня – $M = 11,2$ месяца, 5-дневная рабочая неделя;

– при отпуске в 56 раб. дней – $M = 10,3$ месяца, 6-дневная рабочая неделя.

Для пятидневной рабочей недели (рабочая неделя инженера):

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_\partial} = \frac{33150 \cdot 11,2}{213} = 1743,1 \text{ руб.}. \quad (6.9)$$

Должностной оклад работника за месяц:

– для руководителя:

$$Z_m = Z_{мс} \cdot (1 + k_{np} + k_\partial) k_p = 26300 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 51285 \text{ руб.} \quad (6.10)$$

– для студента:

$$Z_m = Z_{mc} \cdot (1 + k_{np} + k_\partial) k_p = 17000 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 33150 \text{ руб.}, \quad (6.11)$$

где Z_{mc} – заработная плата, согласно тарифной ставке, руб.; k_{np} – премиальный коэффициент, равен 0,3; k_∂ – коэффициент доплат и надбавок, равен 0,2; k_p – районный коэффициент, равен 1,3 (для г. Томска).

Таблица 10- Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней	52/14	104/14
- выходные дни		
- праздничные дни		
Потери рабочего времени	48/5	24/10
- отпуск		
- невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	246	213

Таблица 11- Расчет основной заработной платы исполнителей

Исполнители НИ	Z_{mc} , руб	k_{np}	k_∂	k_p	Z_m , руб	$Z_{он}$, руб	T_p , раб.дн.	$Z_{осн}$, руб
Руководитель	26300	0,3	0,2	1,3	51285	2147,3	13,5	28988,6
Инженер	17000	0,3	0,2	1,3	33150	1743,1	68,5	119402,4
Итого:								148391

Дополнительная заработная плата определяется по формуле:

– для руководителя:

$$Z_{дон} = k_{дон} \cdot Z_{осн} = 0,15 \cdot 28988,6 = 4348,3 \text{ руб.} \quad (6.12)$$

– для студента:

$$Z_{дон} = k_{дон} \cdot Z_{осн} = 0,15 \cdot 119402,4 = 17910,4 \text{ руб.}, \quad (6.13)$$

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимаем равным 0,15).

6.3.4. Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Отчисления во внебюджетные фонды определяется по формуле:

– для руководителя:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} (Z_{осн} + Z_{доп}) = 0,3 \cdot (28988,6 + 4348,3) = 10001,1 \text{ руб.} \quad (6.14)$$

– для инженера:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} (Z_{осн} + Z_{доп}) = 0,3 \cdot (119402,4 + 17910,4) = 41193,8 \text{ руб.} \quad (6.15)$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд ОМС и социальное страхование). Общая ставка взносов составляет в 2020 году – 30% (ст. 425, 426 НК РФ).

6.3.5 Накладные расходы

Накладные расходы включают в себя следующие расходы: печать ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи и т.д. Сумма 5 статьи затрат, рассчитанных выше, приведена в таблице ниже и используются для расчета накладных расходов.

Таблица 12- Группировка затрат по статьям

Статьи					
1	2	3	4	5	6
Амортизация	Сырье, материалы	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Итого без накладных расходов

2 475	8 290	148 391	2 2258,7	51 194,9	248 883,1
-------	-------	---------	----------	----------	-----------

Величина накладных расходов определяется по формуле (6.16):

$$Z_{\text{накл}} = (\text{сумма статей} \div 5) \cdot k_{\text{пр}}, \quad (6.16)$$

где $k_{\text{пр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величина коэффициента принимается равной 0,2.

Получим,

$$Z_{\text{накл}} = (248883.1 \div 5) * 0.2 = 9955.324 \text{руб}$$

6.3.6 Бюджетная стоимость

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НИ «Аналитические вычисления в молекулярной спектроскопии на основе операторной теории возмущений» по форме, приведенной в таблице 13.

Таблица 13- Группировка затрат по статьям

№	Наименование статьи	Сумма, руб.	Примечание
1	Материальные затраты НИР	8 290	Пункт 4.2.3.1
2	Затраты на специальное оборудование	30 000	Пункт 4.2.3.2
3	Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	148 391	Пункт 4.2.3.3
4	Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	22 258,7	Пункт 4.2.3.3
5	Отчисления во внебюджетные фонды	51 194,9	Пункт 4.2.3.4

6	Накладные расходы	49 776,6	Пункт 4.2.3.5
Бюджет затрат НИР	309 911,2	Сумма ст. 1- 6	

Выводы по разделу

В результате выполнения целей раздела можно сделать следующие выводы:

1. В ходе анализа возможных конкурентных технических решений было установлено, что альтернативных способов проведения исследований инфракрасных спектров высокого разрешения не обнаружено.

2. В ходе планирования для руководителя и студента был разработан график реализации этапа работ, который позволяет оценивать и планировать рабочее время исполнителей. Определено следующее: общее количество дней для выполнения работ составляет 102 дней; общее количество дней, в течение которых работал студент, составляет 98 дней; общее количество дней, в течение которых работал руководитель, составляет 20 дней;

3. Для оценки затрат на реализацию проекта разработан проектный бюджет, который составляет 309 911,2 руб.

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
150Б95	Вэн Линь

ШКОЛА	Инженерная школа ядерных технологий	Отделение	Отделение экспериментальной физики ИЯТШ
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	03.03.02 Физика

**Тема дипломной работы: «Аналитические вычисления в молекулярной спектроскопии
на основе операторной теории возмущений»**

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
<ul style="list-style-type: none"> • Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения) <p>Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности</p> <ul style="list-style-type: none"> • специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; • организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<p>Объект исследования – молекулы типа асимметричного волчка.</p> <p>Область применения – результаты исследований могут быть использованы для исследования спектров и внутримолекулярной потенциальной функции молекул типа асимметричного волчка.</p> <p>Приводится перечень НТД, используемой в данном разделе.</p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p>1. Производственная безопасность</p> <p>Анализ показателей шума и вибрации</p> <ul style="list-style-type: none"> • установление соответствие показателей нормативному требованию; <p>Анализ показателей микроклимата</p> <ul style="list-style-type: none"> • показатели температурные, скорости движения воздуха, запыленности. <p>Анализ освещенности рабочей зоны</p> <ul style="list-style-type: none"> • типы ламп, их количество, соответствие нормативному требованию освещенности; <p>Анализ электробезопасности</p> <ul style="list-style-type: none"> • наличие электроисточников, характер их опасности; • установление класса электроопасности помещения, а также безопасные номиналы тока, напряжения, сопротивления заземления. <p>Анализ пожарной безопасности</p> <ul style="list-style-type: none"> • присутствие горючих материалов, тем самым, присутствие повышенной степени пожароопасности. 	<p>Для всех случаев вредных и опасных факторов на рабочем месте указать ПДУ, ПДД, допустимые диапазоны существования, в случае превышения этих значений:</p> <ul style="list-style-type: none"> • перечислить средства коллективной и индивидуальной защиты; • привести классы электроопасности помещений, а также безопасные номиналы тока, напряжения, сопротивления заземления, • категорию пожароопасности помещения, • марки огнетушителей, их назначение. <p>При отклонении показателя предложить мероприятия.</p>

<ul style="list-style-type: none"> • категории пожароопасности помещения, марки огнетушителей, их назначение. • Разработать схему эвакуации при пожаре. 	
<p>2. Экологическая безопасность:</p> <ul style="list-style-type: none"> • защита селитебной зоны • анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); • анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); • анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); • разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды. 	<p>Наличие отходов (металлическая стружка, абразивная пыль, черновики бумаги, отработанные картриджи принтера, обрезки электромонтажных проводов) потребовали разработки методов (способов) утилизации перечисленных отходов.</p> <p>Наличие радиоактивных отходов также требует разработки их утилизации.</p>
<p>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> • перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; • выбор наиболее типичной ЧС; • разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; • разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий. 	<p>Рассматриваются 2 ситуации ЧС:</p> <p>1) природная – сильные морозы зимой;</p> <p>2) техногенная – исключить несанкционированное проникновение посторонних на рабочее место (большая вероятность проведения диверсии).</p> <p>Необходимо предусмотреть мероприятия по обеспечению устойчивой работы производства в том и другом случае.</p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	27.02.2023 г.
---	---------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ТПУ	Сечин Александр Иванович	д.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б95	Вэн Линь		

Глава 7. Социальная ответственность

Охрана здоровья трудящихся, обеспечение безопасности условий труда, ликвидация профессиональных заболеваний и производственного травматизма составляет одну из главных забот человеческого общества. На рабочем месте должны быть предусмотрены меры защиты от возможного воздействия опасных и вредных факторов производства. Уровни этих факторов не должны превышать предельных значений, оговоренных правовыми, техническими и санитарно-техническими нормами.

В данном разделе в качестве предмета анализа рассматривается лаборатория, которая является учебной аудиторией. Это связано с тем, что работа, которую выполняют сотрудники, является теоретической. Для выполнения научных исследований сотрудникам требуется только стационарный компьютер или ноутбук.

7.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

7.1.1. Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства

Правовой основой законодательства в области обеспечения безопасности жизнедеятельности является Конституция – основной закон государства. Законы и иные правовые акты, принимаемые в Российской Федерации, не должны ей противоречить.

Другими источниками права в области обеспечения безопасности жизнедеятельности в техносфере являются:

- Федеральные законы;
- Указы Президента Российской Федерации;
- Постановления Правительства Российской Федерации;
- Приказы, директивы, инструкции, наставления и другие нормативные акты министерств и ведомств;

- Правовые акты субъектов Российской Федерации и муниципальных образований (указы, постановления);

- Приказы (распоряжения) руководителя.

Государственный надзор и контроль в организациях осуществляют специально уполномоченные на то государственные органы и инспекции в соответствии с федеральными законами.

Законодательством РФ регулируются отношения между организацией и работниками, касающиеся оплаты труда, трудового распорядка, социальных отношений, особенности регулирования труда женщин, детей, людей с ограниченными способностями и др.

Продолжительность рабочего дня не должна превышать 40 часов в неделю. Для работников до 16 лет – не более 24 часов в неделю, от 16 до 18 лет – не более 35 часов, как и для инвалидов I и II группы. Для работников, работающих на местах, отнесенных к вредным условиям труда 3 и 4 степени – не более 36 часов.

Организация обязана предоставлять ежегодные отпуска продолжительностью 28 календарных дней. Для работников, занятых на работах с опасными или вредными условиями, предусматривается дополнительный отпуск.

Работнику в течение рабочего дня должен предоставляться перерыв не более двух часов и не менее 30 минут, который в рабочее время не включается. Всем работникам предоставляются выходные дни, работа в выходные дни производится только с письменного согласия работника.

7.1.2. Эргономические требования к правильному расположению и компоновке рабочей зоны

Рабочее место при эксплуатации персонального компьютера необходимо оборудовать исходя из соображений техники безопасности.

Рабочие места с компьютерами должны размещаться таким образом, чтобы расстояние от экрана одного видеомонитора до тыла другого было не менее 2,0 м, а расстояние между боковыми поверхностями видеомониторов - не менее 1,2 м. Рабочие места с персональными компьютерами по отношению к световым проемам должны располагаться так, чтобы естественный свет падал сбоку, преимущественно слева. Оконные проемы в помещениях должны быть оборудованы регулируемыми устройствами типа: жалюзи, занавесей, и др. Рабочая мебель для пользователей компьютерной техникой должна отвечать следующим требованиям:

- высота рабочей поверхности стола должна регулироваться в пределах 680 - 800 мм; при отсутствии такой возможности высота рабочей поверхности стола должна составлять 725 мм;

- рабочий стол должен иметь пространство для ног высотой не менее 600 мм, глубиной на уровне колен не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног не менее 650 мм;

- рабочий стул (кресло) должен быть подъемно - поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а также - расстоянию спинки от переднего края сиденья;

- рабочее место должно быть оборудовано подставкой для ног, имеющей ширину не менее 300 мм, глубину не менее 400 мм, регулировку по высоте в пределах до 150 мм и по углу наклона опорной поверхности подставки до 20 градусов; поверхность подставки должна быть рифленой и иметь по переднему краю бортик высотой 10 мм;

- рабочее место с персональным компьютером должно быть оснащено легко перемещаемым пюпитром для документов.

7.2. Производственная безопасность

Таблица 14- Возможные опасные и вредные факторы.

	Этапы работ	Нормативные документы
--	-------------	-----------------------

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Эксплуатация	
1.Отклонение показателей микроклимата	+	СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений
2.Недостаточная освещенность рабочей зоны	+	СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95.
3.Превышение уровня шума	+	ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности
4.Электробезопасность	+	ГОСТ 12.1.030-81 ССБТ. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление
5.Факторы пожарной и взрывной природы	+	ГОСТ 12.1.010-76 ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования.

1) Отклонение показателей микроклимата

Параметры микроклимата - это сочетание температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха. Эти параметры оказывают значительное влияние на работоспособность человека, его самочувствие, здоровье и надежность компьютерной техники.

Для предлагаемой рабочей зоны климатические помехи могут быть вызваны плохой вентиляцией, нагревом используемого оборудования и плохой изоляцией.

Таблица 15-Требования к показателям для рабочей зоны.

Пе риод года	Температура, °С		Относительная влажность, %		Скорость движения, м/с	
	Оптима льная	Допуст имая	Оптима льная	Допус т.,не более	Оптим ., не более	До пуст.
Х олод.	22-23	17-21	40-60	15-75	0,2	0,1- 0,5
Те пл.	23-25	15-28	40-60	20-80	0,2	0,2- 0,5

В нашем случае в таблице 15 приведены оптимальные допустимые значения для рабочих зон, относящихся к категории работ-2а, т.е. работ, связанных с непрерывной ходьбой, выполняемых в положении стоя или сидя.

При высоких комнатных температурах кровеносные сосуды в коже расширяются, тем самым увеличивая приток крови к поверхности тела и, следовательно, увеличивая теплоотдачу в окружающую среду. При более низкой комнатной температуре кровеносные сосуды в коже сужаются, и кровь приливает к поверхности тела, в результате чего теплоотдача замедляется и снижается. Поэтому для нормального самочувствия человека необходимо определенное сочетание температуры, влажности и скорости воздушного потока в рабочей зоне.

В теплые периоды следует обеспечить защиту от прямых солнечных лучей. Кроме того, по возможности следует установить кондиционеры, чтобы поддерживать оптимальные параметры воздуха в заданном диапазоне для обеспечения стабильности условий труда рабочих.

2) Недостаточная освещенность рабочей зоны

Недостаточное освещение на рабочем месте может нанести вред. В нашем конкретном исследовании источниками воздействия были недостаточное естественное освещение, слишком много или слишком мало искусственного освещения.

Естественный свет, создаваемый потоком солнечной энергии, является наиболее гигиеничным. На рабочих местах, где используются источники искусственного освещения, допустимая освещенность определяется в соответствии с действующими гигиеническими нормами и правилами СНиП 23-05-95.

Закон устанавливает минимально допустимую освещенность рабочей поверхности на производственном объекте в зависимости от вида деятельности. Согласно СНиП 23-05-95, визуальные работы делятся на 8 категорий, в зависимости от размеров объекта и условий визуальной работы. Давайте возьмем в качестве примера четвертый тип визуальной работы (средней точности). Для визуальной работы 4-го уровня допустимое значение минимальной освещенности на рабочем месте отражено в таблице 16 в соответствии с СНиП 23-05-95.

Таблица 16-Нормирование значения освещенности на рабочих местах производственных помещений при искусственном освещении.

Характер зрительной работы	Наименьший размер объекта, мм	Подразряд зрительно работы	Контраст объекта различия с фоном	Характер фона	Освещенность, лк	
					Комбинированное	Общее
Средняя точность (4 разряд зрительной работы)	0,5-1,0	а	Малый	Темный	750	300
		б	Малый	Средний	500	200
			Средний	Темный	500	200
		в	Малый	Светлый	400	200

			Сред ний	Свет лый	400	200
			Большой	Темный	400	200
		г	Сред ний	Свет лый	300	150
			Большой	Свет лый	300	150
			Большой	Сред ний	300	150

Согласно СНиП 23-05-95, в качестве основного источника света обычно используются газоразрядные лампы. По сравнению с лампами накаливания основными преимуществами этой лампы являются высокая светоотдача - 40-110 лм/Вт и длительный срок службы (до 8000-12000 часов). Люминесцентные лампы также рекомендуются для использования в промышленности для обеспечения надлежащего освещения, защиты зрения и улучшения трудоспособности.

Метод коэффициента светового потока вычисляет общий равномерный световой поток искусственного освещения на горизонтальной рабочей поверхности (включая свет, отраженный от потолка и стен). Длина помещения $A= 5,3$ метра, ширина $B= 4,7$ метра, высота = 2,5 метра. Высота рабочей поверхности над землей $h_p=1$ метру. Согласно СНиП 23-05-95, с учетом категории визуальных работ, следует обеспечить, чтобы освещенность была не ниже $E= 300$ люкс. Площадь помещения: $S = A \times B = 24,91 \text{ м}^2$.

Коэффициент отражения недавно окрашенных стен с окнами без занавесок $\rho_c=50\%$, а для недавно окрашенных потолков $\rho_{п}=70\%$. Выбросы пыли в помещении очень низкие, а коэффициент безопасности составляет $K_3=1,5$. Для люминесцентных ламп типичен коэффициент неравномерности $Z=1,1$.

Для освещения помещения мы выбираем белую лампу ЛБ со световым потоком $\Phi_{ЛБ} = 2800$ Лм. Длина лампы составляет 1227 мм, а ширина - 265 мм. Имеются две люминесцентные лампы ОДОР-2-40, каждая мощностью 40 Вт.

Наилучшее положение лампы определяется интегральным стандартом, то есть в нашем случае: 1.1-1.3. При его минимальном значении $\lambda=1,1$ расстояние между лампой и потолком $h_c = 0,3$ метра.

Используйте формулу для определения высоты лампы над рабочей поверхностью: $h = H - h_{pn} - h_c = 1,55$ м.

Расстояние между соседними светильниками определяют по формуле:

$$L = \lambda \cdot h = 1,705 \text{ м.}$$

Число рядов светильников в помещении: $Nb = B / L = 1,58 \approx 2$

Число светильников в ряду: $Na = A / L = 1,78 \approx 2$.

Расстояние от крайних светильников до стены определяется по формуле:

$$l = L / 3 = 0,568 \text{ м}$$

На рисунке 21 изображен план помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

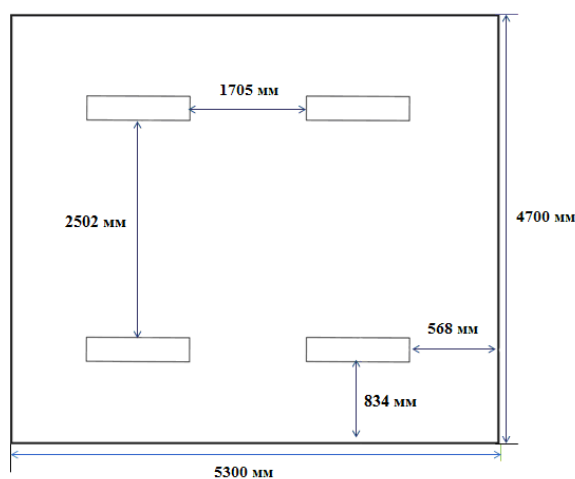


Рисунок 7.1 - План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

Индекс помещения определяется по формуле:

$$i = \frac{A \cdot B}{h(A + B)} = \frac{5,3 \cdot 4,7}{1,55 \cdot (5,3 + 4,7)} = 1,61.$$

Для светильников типа ОДОР с люминесцентными лампами при $\rho_{\Pi} = 70\%$, $\rho_{С} = 50\%$ и индексе помещения $i = 1,61$ равен $\eta = 0,47$.

Требуемый световой поток группы люминесцентных ламп в лампе определяется по формуле:

$$\Phi_n = \frac{E \cdot A \cdot B \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta} = \frac{300 \cdot 5,3 \cdot 4,7 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{8 \cdot 0,47} = 3079_{\text{лм}}.$$

Делаем проверку для необходимого условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{ЛД}} - \Phi_{\text{П}}}{\Phi_{\text{ЛД}}} \cdot 100\% \leq 20\%,$$

$$\frac{\Phi_{\text{ЛД}} - \Phi_{\text{П}}}{\Phi_{\text{ЛД}}} \cdot 100\% = \frac{2800 - 3079}{2800} \cdot 100\% = -9\%.$$

Таким образом, световой поток, генерируемый лампами, соответствует пределам требуемого диапазона.

3) Превышение уровня шума

На предлагаемом рабочем месте вредный шум может быть вызван персональными компьютерами, вентиляцией и кондиционированием воздуха. Длительное воздействие шума с уровнем звукового давления 90 децибел снизит производительность на 30-60%. Согласно ГОСТ 12.1.003-83 с изм. 1999 г. эквивалентный уровень звука не должен превышать 50 дБА. В таблице 16 приведены допустимые уровни звукового давления на рабочем месте.

Таблица 17-Допустимы уровни звукового давления на рабочем месте.

Вид деятельност и	Частота, Гц							
	Уровень звукового давления, дБ							
	6	1	2	5	10	20	40	80
	2	25	50	00	00	00	00	00
Научная деятельност ь,	7 1	6 1	5 4	4 9	45	42	40	38

проектирова ние								
--------------------	--	--	--	--	--	--	--	--

При значениях, превышающих допустимый уровень, необходимо предусмотреть СКЗ и СИЗ.

СКЗ:

- Устраните причину шума или значительно ослабьте ее у источника шума;
- Изолируйте источник шума от окружающей среды с помощью звуко- и виброизоляции, звукопоглощения и вибрации и т.д.;
- Применение средств для уменьшения путей передачи шума и вибрации;

СИЗ:

- Носите применение защитную одежду, защитную обувь и средства защиты органов слуха: наушники, беруши, шумоподавляющие наушники.

В нашей лаборатории самый высокий уровень шума исходит от работающего кондиционера, который составляет 40 дБА. В мастерской измеряемый уровень шума составляет 25-40 дБА, в зависимости от того, работает ли кондиционер. Таким образом, уровень звука находится в пределах номинального диапазона. Для дальнейшего снижения уровня шума можно рекомендовать следующие меры: использовать звукопоглощающие стены; оградить рабочее место; установить малошумящие кондиционеры.

4) Электробезопасность

Лаборатория классифицируется как неопасное помещение, поскольку в помещении отсутствует повышенный риск поражения электрическим током. В помещении сухо, температура 18-20°, а влажность 40-50%.

При работе на энергообъектах целесообразно использовать средства защиты, в том числе: электрическую изоляцию компонентов, находящихся под напряжением, защитное заземление и отключение, а также электрическую изоляцию сети. Это защитное оборудование может защитить сотрудников от прикосновения к частям, находящимся под напряжением, предотвратить

опасность передачи напряжения на части, не имеющие тока, и предотвратить скачкообразное напряжение.

Защитное заземление предназначено для подключения металлических нетокопроводящих компонентов (ГОСТ 12.1.009-2009), которые могут быть заряжены заземлением. Для защиты людей от поражения электрическим током было введено защитное заземление в ПУЭ и ГОСТ 12.1.030 – 81 “ССВТ. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление”.

Средствами защиты могут быть следующие: электрическая изоляция компонентов, находящихся под напряжением; защитное заземление и разъединение; электрическая изоляция сети.

Средства индивидуальной защиты включают изолированные перчатки, изолированные плоскогубцы и измерительные щипцы, инструменты с изолированными ручками и эффективные шесты.

Особое внимание также необходимо уделить защите от статического электричества. Чтобы уменьшить статическое электричество, можно использовать специальные напольные покрытия, например, для их изготовления можно использовать антистатическое полотно из ПВХ. Существуют и другие методы защиты, такие как нейтрализация электрического заряда ионизированным воздухом.

5) Факторы пожарной и взрывной природы

Любой электроприбор может стать источником пожарной опасности в лаборатории. Во время эксплуатации электроприборов не исключена возможность расплавления изолированных проводов, что может привести к коротким замыканиям и перегрузке электронных схем, а электронные схемы будут выделять искры и сгорать из-за перегрева.

Уровни пожарной опасности помещения - П-I, П-II, П-IIa и П-III. В соответствии с ФЗ-123 от 2008 "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности", наша лаборатория может быть отнесена к категории П-II, поскольку в помещении установлены деревянные столы и оконные рамы.

Основное противопожарное оборудование, используемое для тушения пожара, включает в себя: противопожарную воду, огнетушители, сухой песок, асбестовые одеяла и т.д. В здании пожарные гидранты установлены в коридорах, лестничных клетках и подъездах. В помещении устанавливается ручной углекислотный огнетушитель.

Для устранения причины лабораторных пожаров и пресечения возникновения пожаров следует принять следующие меры:

- а) Используйте только пригодное для использования оборудование;
- б) Регулярные инструктажи по пожарной безопасности;
- в) Отключайте электрооборудование, освещение и источники питания, когда ожидается отсутствие персонала или по окончании работы;
- г) Курение в строго отведенных местах;
- д) Держите пути отхода и проходы открытыми.

Здание должно соответствовать требованиям пожарной безопасности, то есть иметь систему пожарной сигнализации, план эвакуации, порошковый или углекислотный огнетушитель проверенной марки и знак, указывающий направление аварийного (эвакуационного) выхода (рисунок 7.2).

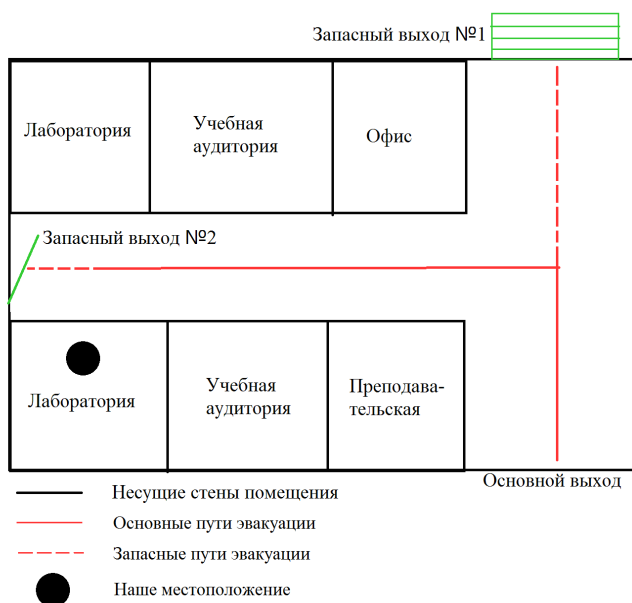


Рисунок 7.2 - План эвакуации из лаборатории.

7.3. Экологическая безопасность

Лаборатория является непромышленным объектом, что означает отсутствие промышленных отходов (в том числе пожароопасных и вредных для окружающей среды). Тем не менее, следующие меры по охране окружающей среды все еще могут быть приняты:

1) Извлекать твердые отходы из бытовых отходов, используя физические, физико-химические и нехимические методы, основанные на разделении по видам, а затем обрабатывать разделенные отходы по типам для получения вторичных материальных ресурсов.

2) Часть отходов, которые не могут быть переработаны по техническим или экономическим причинам, могут быть сожжены для получения энергетических ресурсов. При сжигании отходов необходимо обеспечить многоступенчатую очистку продуктов горения в соответствии с требованиями национальных санитарных правил.

3) При размещении не подлежащих вторичной переработке и негорючих отходов на полигонах твердых бытовых отходов (ТБО) также следует руководствоваться признанными гигиеническими стандартами, принимая во внимание их токсичность, пожароопасность и допустимые нормы совместного захоронения с ТБО. Например, способ утилизации источников люминесцентных ламп начинается со сбора и последующей транспортировки на установку для обессеривания. На практике все типы отработанных ламп должны сдаваться в пункт сбора таких отходов.

7.4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Лаборатория расположена в городе Томске, который отличается континентальным циклоническим климатом. В городе нет таких природных явлений, как землетрясения, наводнения, засухи и ураганы.

В этом случае чрезвычайными ситуациями, которые могут возникнуть на объекте, могут быть сильный мороз и вандализм.

Морозы и снежные бури - обычное явление зимой в Сибири. Порывы ветра могут привести к обрыву линий электропередач, что может привести к перебоям в подаче электроэнергии; перегрузке, которая может привести к пожарам. Чтобы предотвратить это, следует организовать систему аварийного электроснабжения, и, по возможности, линию электроснабжения следует проложить под землей. Низкая температура может привести к выходу из строя системы отопления. В случае обморожения трубопровода следует предусмотреть запасной нагреватель. Их количество и мощность должны быть достаточными для поддержания работы.

В последнее время, в связи с внешней политикой страны, возможны акты вандализма. Угроза может быть ложной или реальной, поэтому необходимы превентивные меры в этом отношении. Меры безопасности, которые могут быть приняты, включают установку систем видеонаблюдения и круглосуточную охрану, а также конфиденциальность охранной информации. Следует также повысить осведомленность должностных лиц и провести учения по экстренной эвакуации.

Выводы по разделу

В результате проведенных исследований в рамках раздела «Социальная ответственность» были изучены правовые нормы трудового законодательства при проведении анализа вычислений в молекулярной спектроскопии на основе операторной теории возмущений.

Проанализированы основные вредные и опасные факторы, которые могут возникать в процессе исследований: показатели микроклимата, уровень шума, освещенность рабочей зоны, значения опасности электрической цепи, потенциальные опасности пожара. Были описаны мероприятия по снижению уровней воздействия данных факторов.

Проанализирован вопрос о характере воздействия разработанных решений на окружающую среду. В ходе исследования было установлено, что отходы,

образовавшиеся в ходе исследования, не оказывают влияния на гидросферу и литосферу.

Проведен анализ чрезвычайных ситуаций природного и технического характера, которые могут возникнуть в лаборатории. Были разработаны меры предосторожности для предотвращения возникновения чрезвычайных ситуаций и методы борьбы с ними после их возникновения.

Заключение

В работе на основе операторной теории возмущений разработан подход, позволяющий получить в аналитическом виде соотношения, связывающие различные спектроскопические параметры молекулы типа асимметричного волчка с фундаментальными параметрами молекулы, а именно, структурными параметрами и параметрами внутримолекулярной потенциальной функции.

Чтобы найти эту связь, мы сначала установили общую форму гамильтониана, затем применили теорию возмущений к гамильтониану и, наконец, с помощью операторной теории возмущений получили формулы для эффективного гамильтониана исследуемого типа молекул (в частности, получили требуемые связи между спектроскопическими параметрами и фундаментальными параметрами в аналитическом виде).

Список литературы

1. Atkins P., Paula de J. Physical chemistry. – Great Britain: Oxford Univ. Press, 2006. – 485 с.
2. Aliev, M.R. Molecular vibrational-rotational spectra / M.R. Aliev, D. Papousek. — Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 1982. — 323 p.
3. Браун, П.А. Введение в молекулярную спектроскопию / П.А. Браун, А.А. Киселев. — Ленинград: Изд-во Ленинградского университета, 1983. — 232 с.
4. Макушкин, Ю.С. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии / Ю.С. Макушкин, В.Г. Тютерев. — Новосибирск: Изд-во Наука, Сибирское отделение, 1984. — 236 с.
5. Величко, Т.И. Аналитические вычисления на ЭВМ в молекулярной спектроскопии. Общий алгоритм и применения к двухатомным молекулам / Т.И. Величко, В.Я. Галин, Ю.С. Макушкин, В.Г. Тютерев. — Новосибирск: Изд-во Наука, Сибирское отделение, 1986. — 189 с.
Hegelund F. Nicolaisen F. M. // J. Mol. Spectrosc. – 1986. – Vol. 116. – P. 214–227.
6. Sarka, K. Perturbation theory, effective hamiltonians and force constants / K. Sarka, J. Demaison // Computational Molecular Spectroscopy. — 2000. — P. 458–472.
7. Ulenikov O. N. On the determination of the reduced rotational operator for polyatomic molecules / O. N. Ulenikov // J. Mol. Spectrosc. - 1986. - Vol. 119. - P. 144-152.
8. Eckart C. Some studies Concerning Rotating Axes an Polyatomic Molecules. // Phys. Rev. –1935–Vol. 47 –P.552 – 558.
9. M. Johnston and D. M. Dennison, The interaction between vibration and rotation for symmetrical molecules. //Phys. Rev. 48 –1935–P.868

10. E. B. Wilson and J. B. Howard, The Vibration - Rotation Energy Levels of Polyatomic Molecules I. Mathematical Theory of Semirigid Asymmetrical Top Molecules. // The Journal of Chemical Physics, 4(4)-1936-P.260
11. R. T. Darling and d. M. Dennison. The Water Vapor Molecule// Phys. Rev. 57—1950—P.128
12. J. K. G. Watson, Simplification of molecular vibration-rotation Hamiltonian//Mol. Phys. 15 —1968—P.479.
13. H. H. Nielsen. The Vibration-Rotation Energies of Molecules// Phys. Rev. 23—1951—P.90.
14. Дучко Андрей Николаевич/Место защиты: Ин-т оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН. - Томск, 2017. - 144 с.
15. Cheglov A.E. On the determination of spectroscopic constants as functions of intramolecular parameters / A.E. Cheglov, O.N. Ulenikov, A.S. Zhilyakov, V.N. Cherepanov // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 1989. — Vol. 22. — P. 997-1015.
16. П.Н. Сагуленко М.М. Нуднова Е.М. Анохин. Инфракрасная спектроскопия поглощения. Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул. — 2012. —P.12
17. Zhang Chaoming.The Dunham Calculation of Highly-excited Vibrational Energy Levels for Triatomic Molecules. —2007—P.19.
18. Zhang Chaoming.The Dunham Calculation of Highly-excited Vibrational Energy Levels for Triatomic Molecules. —2007—P.5.
19. M.Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann. // Phys. (Leipzig) 84 (20) —1927. — P.457.
20. Jorgensen F. A projector formulation for the van Vleck transformation. I. Degenerate case / F. Jorgensen, T. Pedersen // Mol. Phys. — 1974. — Vol. 27. — P. 33-47.
21. Макушкин Ю. С., Уленков О. Н., Чеглоков А. Е. Симметрия и её применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии

- молекул. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1990. – 221с.
22. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика.-Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит.-1987-Р.520
23. Bransden В.Н.Н., Joachain С.Ј. The Physics of Atoms and Molecules -глава: 9 1983.
24. Макушкин Ю.С. Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул. Ч. 2 / ред. В. С. Смирнов, 1990. - 100 с.