

01

Фундаментальный анализ сингулярных и резонансных явлений в колебательных полиадах молекулы дифторсилилена

© С.В. Краснощеков, Е.О. Добролюбов, Сюаньхао Чан

Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

e-mail: sergeyk@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 03.07.2020 г.

В окончательной редакции 02.09.2020 г.

Принята к публикации 03.09.2020 г.

Сингулярная структура нижних колебательных состояний молекулы дифторсилилена (до четырех квантов суммарного возбуждения) изучена путем разложения энергий каждого состояния в ряды теории возмущений Релея-Шредингера высоких порядков и анализа их неявных свойств многозначности с помощью аппроксимантов Паде-Эрмита четвертой степени. Кватричная поверхность потенциальной энергии в безразмерных нормальных координатах рассчитана квантово-механически на уровне MP2/cc-pVTZ. Показано, что одно из значений многозначных аппроксимантов воспроизводит вариационное решение с высокой точностью, в то время как другие значения, начиная с четвертой полиады, во многих случаях совпадают с энергиями других состояний полиады. Резонансы Ферми и Дарлинга-Деннисона проанализированы на основе фактов совпадения сингулярных комплексных точек ветвления аппроксимантов для взаимодействующих состояний внутри или вблизи окружности единичного радиуса на комплексной плоскости. Найдено, что пара состояний может иметь несколько совпадающих точек ветвления решений, в том числе внутри единичной окружности. Сделан вывод о том, что данный подход является эффективным методом определения полиадной структуры колебательных состояний. Подобраны параметры расчетов, необходимые для воспроизводимости ключевых результатов. Расчеты проведены с помощью программного комплекса на языке Фортран с использованием пакета арифметических вычислений с длинной мантиссой вещественных чисел (200 цифр).

Ключевые слова: дифторсилилен, расходящиеся ряды, ресуммирование, аппроксиманты Паде-Эрмита.

DOI: 10.21883/OS.2020.12.50313.185-20

Введение

Уравнение Шредингера, описывающее ангармонические колебания многоатомной полужесткой молекулы, может решаться различными методами, имеющими свои достоинства и недостатки. Например, матричный метод конфигурационного взаимодействия (VCI), называемый также вариационным методом, аппроксимирует сразу множество колебательных состояний линейными комбинациями базисных функций [1–5]. Операторная теория возмущений Ван Флека (Van Vleck) позволяет привести гамильтониан к виду, интегрируемому в базисных функциях гармонического осциллятора [6–10], но учет резонансов требует решения дополнительной вариационной задачи для колебательных полиад [11]. Проекционная формулировка теории возмущений часто используется для построения эффективных колебательных и колебательно-вращательных гамильтонианов [12]. Классическая теория возмущений Релея-Шредингера (ТВРШ) [13,14] также подходит для решения ангармонической колебательной задачи, при этом для каждого состояния необходимо строить ряды высоких порядков по степеням параметра возмущений λ [15]. В практических задачах расчета ангармонических уровней энергии ряды ТВРШ, за исключением небольшого числа низковозбужденных состояний, обычно расходятся, но

даже в случае сходимости она достигается достаточно медленно. По этой причине ТВРШ малоэффективна для прямого расчета уровней энергии. Свойства глобальной расходимости одномерной модельной задачи с гармоническим осциллятором, возмущенным членом λx^4 ($\lambda \neq 0$), изучались в работах Бендера и Ву [16,17]. Позднее Алварец провел аналогичное исследование для осциллятора, возмущенного кубическим членом [18].

Существенно недооцененным и недостаточно известным фактом является то, что при надлежащей обработке информация, содержащаяся в расходящихся рядах ТВРШ, не только хорошо воспроизводит результаты решения матричной задачи, но и без преувеличения предоставляет уникальные возможности для анализа критических явлений в спектрах возмущенных колебательных гамильтонианов. Численная техника, позволяющая анализировать расходящиеся ряды высоких порядков, называется ресуммированием [19–25]. Одним из эффективных вариантов ресуммирования рядов ТВРШ в теории колебательного ангармонизма является метод приближения соответствующих им функций многозначными алгебраическими аппроксимантами Паде-Эрмита [26–33], простейшим из которых является двузначный квадратичный аппроксимант. Одна из ветвей такого аппроксиманта соответствует „верной“ сумме ряда, т.е. значению энергии как функции параметра

возмущения λ (в том числе в физически значимой точке $\lambda = 1$), отвечающему определенному квантовому состоянию. Такой подход имеет два дополнительных бонуса. Во-первых, дополнительные решения (общее число решений равно степени аппроксиманта) могут совпадать с близлежащими уровнями энергии и тем самым указывать на полиадную структуру. Во-вторых, поскольку значения аппроксимантов являются корнями полиномов, решение дополнительных уравнений на равенство нулю соответствующих дискриминантов определяет точки ветвления многозначного аппроксиманта. Так как корни дискриминантов могут быть комплексными числами, параметр возмущения необходимо рассматривать как комплексную переменную. Теорема Каца [34] утверждает наличие совпадающих комплексных точек ветвления пар решений матричной задачи о собственных значениях. Применительно к задаче об ангармонических колебательных уровнях энергии теорема Каца позволяет определить резонирующие состояния при соблюдении условия совпадения точек ветвления внутри окружности единичного радиуса. Следовательно, если точки ветвления совпадают за пределами единичной окружности, то при единичном параметре возмущения для физической задачи оба ряда должны сходиться. Таким образом, математический критерий сходимости рядов может быть принят за строгое условие отсутствия резонанса в физической задаче. Следует сделать оговорку, что реальная картина резонансных явлений более сложная как с физической, так и с математической точек зрения. Например, нулевое приближение может быть задано различным образом, при этом точки ветвления будут мигрировать. В физическом эксперименте наличие резонанса может быть установлено различными способами. Тем не менее несомненным является тот факт, что разработанная математическая модель является важнейшим ориентиром для интерпретации результатов физических экспериментов с целью выяснения истинной картины.

Построение рядов ТВРШ как функций параметра возмущения и аппроксимация поведения соответствующих многозначных функций по Падэ-Эрмиту дает возможность изучения критических явлений в спектральных свойствах колебательных гамильтонианов с помощью точных математических инструментов. Данный метод был успешно реализован в недавней серии работ на примере ряда трехатомных молекул (H_2O , HDO , H_2S , SO_2 , F_2O , HOF , HOCl) [35–39] и одной четырехатомной (H_2CO) [40–42]. Подробную информацию можно найти в диссертации Дучко [43]. В более широком контексте следует упомянуть о работах Кельмана (см., например, [44]), в которых бифуркационный и полиадный анализ колебательных состояний молекул изучался полуклассическими методами. Ключевым пунктом теории является связь между резонансными явлениями в полиадах и образованием дополнительных констант движения. Эффект колебательного резонанса можно определить как образование дополнительного устойчивого интеграла движения, общего для двух и более состояний,

описываемых в терминах квантовых чисел нулевого приближения.

Современный уровень экспериментальной спектроскопии и требований к анализу колебательно-вращательных полос требует дальнейшего развития теории колебательных резонансов, колебательных полиад и эффективных мультрезонансных колебательных гамильтонианов [45–47]. В абсолютном большинстве экспериментальных работ по определению спектроскопических постоянных ангармоничности и резонансов Ферми и Дарлингга-Деннисона, опубликованных начиная с 1950-х годов (см., например, классическую работу по молекуле H_2O [48]), выделение резонансных взаимодействий проводилось эмпирически на основе успешности различных вариантов отбора резонансов для воспроизведения экспериментальных данных. Для решения задачи перехода к количественной теории полиадной структуры колебаний молекул необходима не только популяризация метода анализа сингулярных и резонансных явлений с помощью ресуммирования рядов ТВРШ, но и доработка численных алгоритмов, программного обеспечения и детальный анализ подходящих условий реализации техники алгебраических аппроксимантов. Необходимо существенно расширить круг исследованных молекул, провести углубленный анализ результатов и выделить эффекты, требующие теоретического объяснения как с точки зрения теории колебаний молекул, так и на основе математического анализа расходящихся рядов и структуры спектров типичных модельных гамильтонианов.

В данной работе указанная проблематика проиллюстрирована на примере трехатомной молекулы дифторсиллена (SiF_2), описаны условия численных экспериментов, сделан ряд новых выводов и намечен круг вопросов, требующих дальнейших исследований.

Методы

Дифторсиллен является малостабильным веществом, которое может быть получено в газовой фазе при высокотемпературной реакции четырехфтористого кремния с металлическим кремнием. Это химическое соединение имеет промышленное применение в процессах плазменного травления кремниевых пленок. Молекула дифторсиллена (в данной работе изучалась основная изотопическая модификация, $^{28}\text{Si}^{19}\text{F}_2$) изогнута и относится к точечной группе симметрии C_{2v} . Ее геометрические параметры изучались различными методами [49–53]. В основном электронном состоянии (\tilde{X}^1A_1) установлена ее следующая равновесная структура: $r_e(\text{Si-F}) = 1.5902 \text{ \AA}$, $\angle(\text{F-Si-F}) = 100.758^\circ$ [52,53]. Электронно-колебательные, колебательные, колебательно-вращательные и микроволновые спектры SiF_2 изучались в работах [50,53–58]. Квантово-механические расчеты структуры и прочих молекулярных свойств SiF_2 проводились в работах [58–62]. Подробную сводку молекулярных постоянных и литературных источников можно найти в справочной ра-

Таблица 1. Гармонические (ω_i) и фундаментальные (ν_i) частоты (cm^{-1}) молекулы дифторсиллена

Мода	ω_i , MP2	ν_i , CVPT2	Ошибка	Эксперимент
ν_1 (A_1)	856.9	847.4	-7.6	855.0
ν_2 (A_1)	341.5	339.0	-4.1	342.0
ν_3 (B_1)	874.2	864.0	-6.4	870.4

боте [63]. Нормальные колебательные моды молекулы SiF_2 распределены среди неприводимых представлений группы C_{2v} следующим образом: $\Gamma = 2A_1 + B_1$. Фундаментальные частоты ($\nu_1 = 855.01 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 342 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 870.40 \text{ cm}^{-1}$) изучались в работах [50,53,55,57].

Квартичная поверхность потенциальной энергии была рассчитана нами квантово-механическим методом Мёллера-Плессета второго порядка (MP2) с базисным набором cc-pVTZ (MP2/cc-pVTZ). Дальнейший расчет проводился с помощью программы ANCO [46,47,64,65], осуществляющей решение ангармонической колебательной задачи с помощью численно-аналитической реализации операторной теории возмущений Ван Флека второго порядка (CVPT2), дополненной решением вариационной задачи в малом базисе с четырехкратным возбуждением (VCI(4)) для учета резонансных взаимодействий. Квартичный потенциал в безразмерных нормальных координатах был преобразован в представление Фока; колебательный гамильтониан Ватсона, учитывающий кориолисово взаимодействие, содержал 120 операторов. Неэмпирический расчет фундаментальных переходов методом CVPT2/VCI(4) [46] (табл. 1) воспроизвел экспериментальные величины с погрешностью не более 1.2%. После приведения гамльтониана к квазидиагональному виду с выбранным критерием регистрации резонансных операторов $\Xi^* = 0.01$ [47] были выявлены два резонансных оператора, отвечающих резонансам Ферми и Дарлинг-Деннисона (табл. 2). Соответствующее этим резонансам выражение для определения полиадного квантового числа имеет следующий вид: $P = 2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3$ [65].

На основе критерия, найденного в работе [66], анализ значений резонансных параметров показывает, что резонанс Ферми должен быть слабым, и следовательно, может быть „абсорбирован“ в ангармонические постоянные. При этом параметр силы резонанса Дарлинг-Деннисона ($\Xi_{2-2} = 0.0799$) превышает критическое значение критерия $\Xi^* = 0.076$, поэтому совпадающие доминантные точки ветвления состояний (200) и (002) должны находиться внутри единичной окружности. Соответственно совпадающие доминантные точки ветвления пары (100)–(020) должны находиться существенно за ее пределами. Проверка этих предположений представляет теоретический интерес.

Для расчета нижних колебательных состояний до максимально 4-кратного суммарного числа квантов возбуждения (суммарно 35 состояний) методом ТВРШ был выбран единообразный набор из 423 базисных функций

гармонического осциллятора, ограниченных 8-кратным возбуждением по любой из мод и суммарной энергией не более 10000 cm^{-1} . В качестве „точных“ (референсных) величин энергий состояний были взяты значения, полученные решением вариационной задачи в указанном гармоническом базисе.

Отдельной проблемой является отнесение вариационных собственных векторов (линейных комбинаций базисных функций) к состояниям нулевого приближения в условиях сильного перемешивания. Для обеспечения правильного отнесения мы использовали весовую функцию гауссова типа $W = \exp(-g\Delta^2)$, центр которой привязан к ангармонической частоте E_{VPT2} , $\Delta^2 = |E_{VCI} - E_{VPT2}|^2$, а параметр кривизны g определен условием убывания вероятности в 100 раз при отклонении от центра пика на 1000 cm^{-1} . Частота E_{VPT2} рассчитывалась с помощью постоянных ангармоничности, найденных методом CVPT2.

Расчет коэффициентов разложения колебательной энергии в ряды ТВРШ проводился с использованием стандартных формул [14]. Параметр возмущения λ может вводиться в гамильтониан различным образом [12,15]. Например, в канонической теории возмущений Ван Флека кубичные члены гамильтониана умножаются на первую степень параметра λ , квартичные — на его квадрат и т.д., при этом резонансные взаимодействия учитывают с помощью диагонализации матрицы преобразованного гамильтониана в базисе небольшого размера. ТВРШ допускает аналогичное разбиение, улучшающее сходимость рядов [15]. В настоящей реализации все возмущение умножалось на первую степень параметра λ [35–42]. Используемая техника не только позволяет успешно ресуммировать расходящиеся ряды и получать решения, с высокой точностью совпадающие с матричными, но и извлекать важную информацию о сингулярной структуре решений, содержащуюся в рядах высоких порядков.

Для расчета диагональных квартичных аппроксимантов Падэ-Эрмита 40-го порядка, эффективность которых по сравнению с другими методами ресуммирования (аппроксиманты Паде-Бореля, метод моментов и др.) была показана в работах [36,37,39], использовался рекуррентный метод [29,30,32,33] и коэффициенты рядов до 204-го порядка. Такой выбор высокой степени разложения в ряд ТВРШ объясняется необходимостью изучения уровней стабильности точек ветвления при увеличении порядка полиномов аппроксиманта. В процессе определения точек ветвления проводилось сравнение точек ветвления при увеличении порядков диагональных аппроксимантов Падэ-Эрмита от четвертого (4, 4, 4, 4) до сорокового (40, 40, 40, 40, 40). В окончательный набор точек ветвления заносились точки, демонстрирующие высокий уровень стабильности (изменение расстояния между точками на комплексной плоскости не более 10^{-8}) и сохраняющиеся до максимального порядка аппроксиманта [40–42]. Следует особо подчеркнуть, что для анализа совпадений точек ветвления аппроксимантов

Таблица 2. Колебательные резонансы Ферми (1–2) и Дарлинг-Деннисона (2–2) в молекуле дифторсилилена (размерность всех величин cm^{-1} , кроме безразмерного Ξ_i)

Тип	Средняя частота ^a	Знаменатель, Δ_i	Коэффициент R_i	Коэффициент Ξ_i	Резонансный оператор ^b
1–2	770.0	173.8	–3.1997	0.0184	$R_1 a_1 (a_2^\dagger)^2$
2–2	1731.1	34.6	2.7646	0.0799	$R_2 (a_1)^\dagger (a_3^\dagger)^2$

Примечание. ^a — средняя частота равна полусумме частот возбуждения/релаксации, ^b — полный оператор содержит эрмитовосопряженный член.

Падэ-Эрмита необходим выбор единообразного набора базисных функций, используемых как при решении вариационной задачи (для сравнения результатов), так и участвующих в суммировании по состояниям при расчете по формулам ТВРШ. Это непосредственно следует из теоремы Каца, которая утверждает наличие связи пар собственных значений одной и той же матричной задачи.

Во избежание потерь точности при суммировании вещественных чисел, существенно различающихся по порядку величины (например, для состояния (201) коэффициент при λ^{204} был равен $1.6 \cdot 10^{+190}$), была использована расширенная арифметика (примерно 200 значащих цифр мантииссы), реализованная с помощью специального программного пакета FM (Floating-Point Multiple-Precision Arithmetic) на языке программирования Фортран 90 [67–69]. Комплексные корни алгебраических полиномов отыскивались с помощью процедуры ZRHQR построения специальной матрицы и вычисления ее собственных значений [70].

Результаты и дискуссия

Полиадная структура изученных колебательных состояний молекулы SiF_2 (максимальный суммарный квант возбуждения не более 4) представлена на рис. 1. Заметим, что состояния с одинаковым полиадным квантовым числом могут иметь различный тип симметрии, поэтому блоки могут разбиваться на дополнительные малые блоки.

Примерно половина (18 из 35) рассмотренных рядов ТВРШ расходятся, из них состояния (201), (211) и (300) с наибольшей скоростью (порядок коэффициентов при λ^{204} находится в интервале $10^{+150} - 10^{+190}$). Из расходящихся рядов только один ((220)) является знакопостоянным и в логарифмической шкале асимптотически представляет собой прямую линию, что можно объяснить переходом к режиму умножения каждого последующего члена на константу, начиная с определенного порядка ТВРШ. Типичное поведение знакопеременного ряда для состояния (200) представлено на рис. 2. В отличие от работ Дучко и Быкова [36,43], где на графиках были указаны логарифмы абсолютных величин поправок ТВРШ и отдельно их знаки, мы использовали более наглядный способ представления расходящихся рядов, где десятичный логарифм модуля поправки брался со знаком самой поправки. К сожалению, этот способ двусмысленно трактуется сходящиеся ряды и они

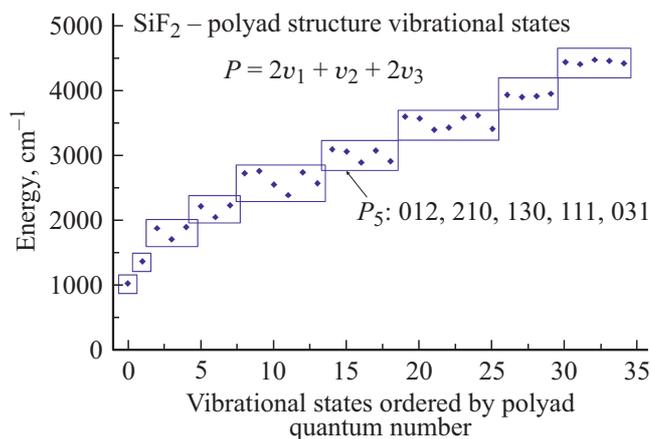


Рис. 1. Полиадная структура колебательных состояний молекулы дифторсилилена.

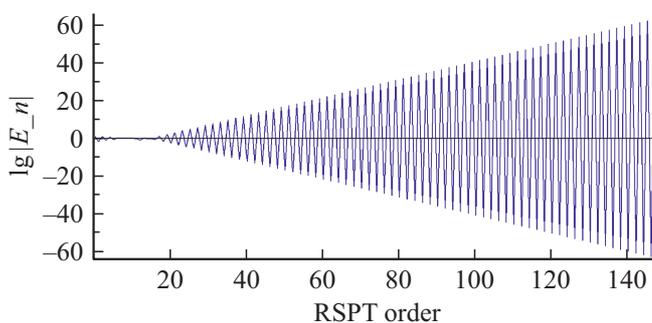


Рис. 2. Расходящийся ряд теории возмущений Релея-Шредингера для колебательного состояния (200) молекулы дифторсилилена.

здесь не представлены графически. Оценка поведения коэффициентов рядов ТВРШ ξ_n в высоких порядках проводилась, например, в работах [40,71]. При наличии одной доминантной точки ветвления эти коэффициенты приблизительно пропорциональны величине $|\xi_n|^{-n}$.

Партнер состояния (200) по резонансу Дарлинг-Деннисона, состояние (002), демонстрирует существенно отличающийся тип расходимости; он представлен на рис. 3. На Рис. 4–6 показаны другие особые типы расходимости. Следует отметить, что вопрос о связи типа расходимости с физической природой самого гамильтониана и характеристиками индивидуального состояния в литературе изучался в отношении электронной теории возмущений Мёллера-Плессета [71,72] и делались

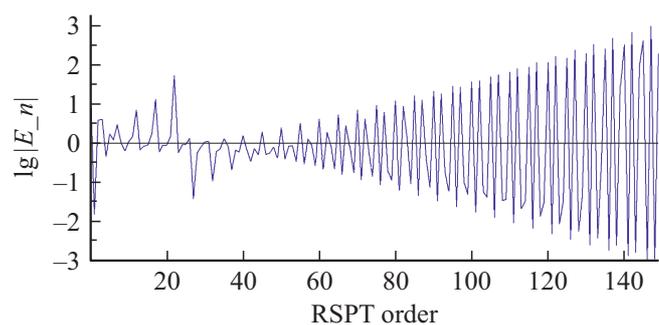


Рис. 3. Расходящийся ряд теории возмущений Релея-Шредингера для колебательного состояния (002) молекулы дифторсилана.

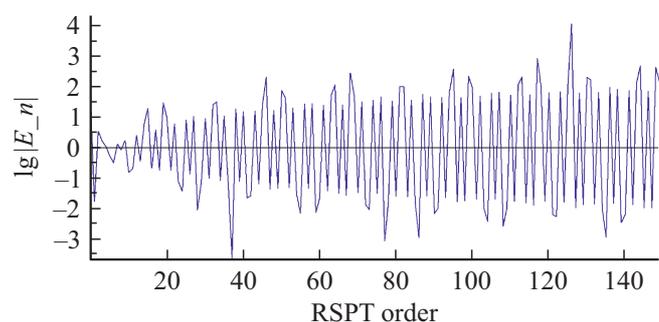


Рис. 4. Расходящийся ряд теории возмущений Релея-Шредингера для колебательного состояния (012) молекулы дифторсилана.

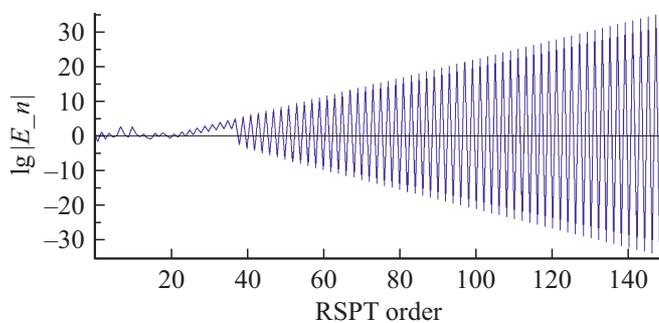


Рис. 5. Расходящийся ряд теории возмущений Релея-Шредингера для колебательного состояния (210) молекулы дифторсилана.

попытка применить этот опыт к колебательной задаче [35,38,41]. Систематическое изучение этой проблемы является предметом будущих исследований.

Первостепенным вопросом ресуммирования расходящихся рядов является определение значения энергии состояния, для которого построен ряд ТВРШ, путем подстановки $\lambda = 1$ в аппроксимант. При этом необходимо выбрать одно из нескольких решений уравнения четвертой степени на основании его максимальной близости к некоторому „предсказанному“ значению. В качестве такого значения можно выбрать невозмущенный

уровень энергии, полученный с помощью постоянных ангармоничности, импортированных из расчета методом CVPT2. Альтернативно в качестве ориентира можно выбрать значение энергии, рассчитанное методом VCI. На рис. 7 представлены отрицательные логарифмы модулей ошибок ресуммирования как функции коэффициентов рядов при максимальной степени параметра возмущения, $\log_{10} |\xi_{\max} \lambda^{\max}|$, $\lambda = 1$. Как видно из рисунка, ошибки ресуммирования сходящихся рядов имеют порядок $\sim 10^{-32}$, а для расходящихся рядов максимальная ошибка ресуммирования равна $5.4 \cdot 10^{-15}$. Для достижения достаточной точности ресуммирования расходящихся рядов длина мантиссы должна обеспечить сохранение численной точности окончательного результата при наличии операций сложения чисел с плавающей точкой, существенно различающихся по порядку величины.

Рассмотрим последовательно полиады с нулевой (основное состояние) до восьмой, которая отвечает четырехкратному возбуждению первой и третьей мод. Сведения о колебательных состояниях, погрешностях ресуммирования рядов, координатах точек ветвления на комплексной плоскости представлены в табл. 3. В ней энергетические уровни сгруппированы по возрастанию полиадного квантового числа, а внутри полиады объединены по типу симметрии. Поскольку обычно наблюдаются несколько точек ветвления, в том числе совпадающих

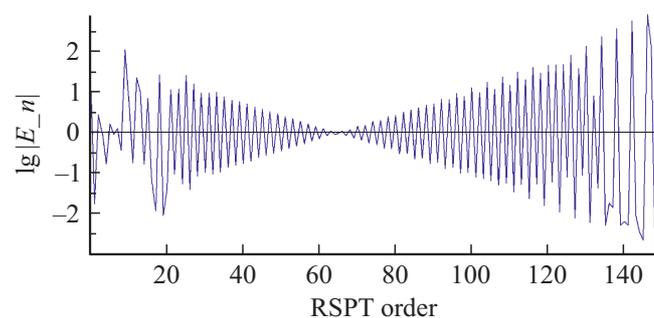


Рис. 6. Расходящийся ряд теории возмущений Релея-Шредингера для колебательного состояния (022) молекулы дифторсилана.

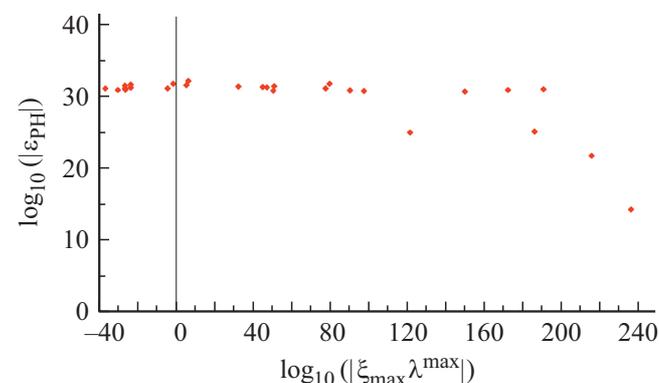


Рис. 7. Ошибки ресуммирования расходящихся рядов ТВРШ кватеричными аппроксимантами Паде-Эрмита в логарифмической шкале.

Таблица 3. Результаты ресуммирования расходящихся рядов ТВРШ для колебательных состояний молекулы дифторсиллена

Симметрия	Состояние	Энергия, см ⁻¹ , VCI ^a	Ошибка, ε	Точка ветвления (сопряженная пара), α/β	Модуль точки	Стабильность, σ	Партнер	Совпадение, δ	Другие ветви
A ₁	P = 0 (0 0 0)	1033.3132	4 · 10 ³²	-1.98086438, 0.03392991	1.98115495	7 · 10 ²⁵	–	–	–
A ₁	P = 1 (0 1 0)	339.0058	5 · 10 ⁻³²	-1.86116266, 0.01067711	1.86119329	5 · 10 ⁻²¹	–	–	–
A ₁	P = 2 (1 0 0)	848.0442	1 · 10 ⁻³¹	-1.69987713, 0.01120498	1.69991406	3 · 10 ⁻¹¹	(0 2 0)	4 · 10 ⁻¹²	–
A ₁	(0 2 0)	677.9591	6 · 10 ⁻³²	-1.69987713, 0.01120498	1.69991406	6 · 10 ⁻²⁴	(1 0 0)	4 · 10 ⁻¹²	–
B ₁	(0 0 1)	864.7619	8 · 10 ⁻³⁴	-1.70822646, 0.10793640	1.71163311	1 · 10 ⁻²²	–	–	–
A ₁	P = 3 (1 1 0)	1184.0988	1 · 10 ⁻³¹	-1.59476424, 0.02090166	1.59490121	5 · 10 ⁻¹⁵	–	–	–
A ₁	(0 3 0)	1016.8541	7 · 10 ⁻³²	-1.65126069, 0.00360537	1.65126462	1 · 10 ⁻¹⁷	–	–	–
B ₁	(0 1 1)	1201.5377	1 · 10 ⁻³²	-1.58824419, 0.03829355	1.58870577	5 · 10 ⁻¹⁸	–	–	–
A ₁	P = 4 (2 0 0)	1691.9083	2 · 10 ⁻³¹	-0.75423365, 0.53486368	0.92463374	7 · 10 ⁻³⁶	(0 0 2)	4 · 10 ⁻³⁷	(0 0 2), (1 0 1)
				-1.00129684, 0.00100166	1.00129734	3 · 10 ⁻¹⁰	(0 0 2)	2 · 10 ⁻¹¹	
				1.40704493, 0.70805696	1.57515716	8 · 10 ⁻²⁴	(0 0 2)	6 · 10 ⁻²⁵	
A ₁	(0 0 2)	1725.7091	3 · 10 ⁻³²	-0.75423365, 0.53486368	0.92463374	6 · 10 ⁻³⁹	(2 0 0)	4 · 10 ⁻³⁷	(2 0 0)
				-1.00129684, 0.00100166	1.00129734	2 · 10 ⁻²²	(2 0 0)	2 · 10 ⁻¹¹	
				1.40704493, 0.70805696	1.57515716	4 · 10 ⁻²⁶	(2 0 0)	6 · 10 ⁻²⁵	
A ₁	(1 2 0)	1520.1522	1 · 10 ⁻³¹	-1.31303314, 0.02442970	1.31326038	8 · 10 ⁻²⁴	–	–	–
A ₁	(0 4 0)	1355.6868	8 · 10 ⁻³²	-1.46825233, 0.00157074	1.46825317	1 · 10 ⁻²¹	–	–	–
B ₁	(1 0 1)	1707.3811	6 · 10 ⁻³²	-1.27923638, 0.02689870	1.27951915	3 · 10 ⁻¹⁹	(0 2 1)	4 · 10 ⁻²¹	–
B ₁	(0 2 1)	1538.3249	2 · 10 ⁻³²	-1.27923638, 0.02689870	1.27951915	3 · 10 ⁻¹⁹	(1 0 1)	4 · 10 ⁻²¹	–
A ₁	P = 5 (0 1 2)	2060.0770	2 · 10 ⁻³²	-0.75934646, 0.64727941	0.99778639	3 · 10 ⁻³³	(2 1 0)	5 · 10 ⁻³²	(2 1 0)
A ₁	(2 1 0)	2024.9655	2 · 10 ⁻³¹	-0.75934646, 0.64727941	0.99778639	5 · 10 ⁻³⁰	(0 1 2)	5 · 10 ⁻³²	(0 1 2)
A ₁	(1 3 0)	1856.2117	1 · 10 ⁻³¹	-1.37715257, 0.04676201	1.37794625	1 · 10 ⁻¹⁶	–	–	–
B ₁	(1 1 1)	2040.9760	7 · 10 ⁻³²	-1.32426896, 0.04889879	1.32517144	5 · 10 ⁻¹⁴	(0 3 1)	2 · 10 ⁻¹⁴	(2 1 0)
B ₁	(0 3 1)	1875.1321	3 · 10 ⁻³²	-1.32426896, 0.04889879	1.32517144	3 · 10 ⁻²²	(1 1 1)	2 · 10 ⁻¹⁴	–
	P = 6								

Таблица 3. Продолжение

Симметрия	Состояние	Энергия, см ⁻¹ , VCI ^a	Ошибка, ε	Точка ветвления (сопряженная пара), α/β	Модуль точки	Стабильность, σ	Партнер	Совпадение, δ	Другие ветви
A ₁	(1 0 2)	2564.9575	4 · 10 ⁻³²	-0.52510445, 0.00006683	0.52510446	7 · 10 ⁻³¹	(3 0 0)	1 · 10 ⁻¹⁷	(3 0 0)
				-0.49417609, 0.26932474	0.56280176	6 · 10 ⁻⁴⁴	(3 0 0)	2 · 10 ⁻⁴³	
A ₁	(3 0 0)	2532.0979	2 · 10 ⁻³¹	-0.52510445, 0.00006683	0.52510446	5 · 10 ⁻¹⁵	(1 0 2)	1 · 10 ⁻¹⁷	(1 0 2)
				-0.49417609, 0.26932474	0.56280176	9 · 10 ⁻⁴¹	(1 0 2)	2 · 10 ⁻⁴³	
A ₁	(2 2 0)	2358.0645	2 · 10 ⁻³¹	0.26892855, 0.75159772	0.79826168	8 · 10 ⁻³⁶	—		(0 2 2)
				-0.71421129, 0.78117316	1.05845608	2 · 10 ⁻²⁵	(0 2 2)	1 · 10 ⁻²⁴	
A ₁	(0 2 2)	2394.5078	7 · 10 ⁻³³	0.07531716, 0.87969072	0.88290907	7 · 10 ⁻³¹	—		
				-0.71421129, 0.78117316	1.05845608	6 · 10 ⁻²⁶	(2 2 0)	1 · 10 ⁻²⁴	(2 2 0)
B ₁	(2 0 1)	2546.0589	1 · 10 ⁻³¹	-0.44026244, 0.65886212	0.79242054	5 · 10 ⁻³¹	(0 0 3)	3 · 10 ⁻³²	(0 0 3)
				0.95151329, 0.00029533	0.95151333	4 · 10 ⁻²⁰	(0 0 3)	3 · 10 ⁻¹¹	
				-1.03481835, 0.03043953	1.03526595	1 · 10 ⁻⁸	(1 2 1)	8 · 10 ⁻⁹	
B ₁	(0 0 3)	2582.9357	6 · 10 ⁻³²	-0.44026244, 0.65886212	0.79242054	3 · 10 ⁻⁴⁰	(2 0 1)	3 · 10 ⁻³²	(2 0 1)
				0.95151329, 0.00029532	0.95151333	2 · 10 ⁻⁸	(2 0 1)	3 · 10 ⁻¹¹	
B ₁	(1 2 1)	2374.6080	8 · 10 ⁻³²	-1.03481836, 0.03043951	1.03526596	5 · 10 ⁻²⁶	(2 0 1)	8 · 10 ⁻⁹	—
	P = 7								
A ₁	(1 1 2)	2896.0298	5 · 10 ⁻³²	-0.50702035, 0.29884386	0.58853826	4 · 10 ⁻⁴⁰	(3 1 0)	3 · 10 ⁻³⁹	(3 1 0)
A ₁	(3 1 0)	2862.1166	1 · 10 ⁻²⁵	-0.50702035, 0.29884386	0.58853826	4 · 10 ⁻³⁷	(1 1 2)	3 · 10 ⁻³⁹	(1 1 2)
B ₁	(2 1 1)	2876.4501	1 · 10 ⁻³¹	0.78322742, 0.00052083	0.78322759	1 · 10 ⁻²⁹	(0 1 3)	7 · 10 ⁻¹⁰	(0 1 3)
				-0.39292798, 0.70472527	0.80686436	7 · 10 ⁻³¹	(0 1 3)	1 · 10 ⁻³¹	
B ₁	(0 1 3)	2914.7476	4 · 10 ⁻³²	0.78322742, 0.00052074	0.78322759	4 · 10 ⁻⁷	(2 1 1)	7 · 10 ⁻¹⁰	(2 1 1)
				-0.39292798, 0.70472527	0.80686436	5 · 10 ⁻³⁷	(2 1 1)	1 · 10 ⁻³¹	
	P = 8								
A ₁	(2 0 2)	3400.8054	5 · 10 ⁻¹⁵	-0.37252358, 0.16755025	0.40846898	2 · 10 ⁻²⁸	(4 0 0)	1 · 10 ⁻²⁹	(0 0 4), (4 0 0)
				-0.21412448, 0.66690789	0.70043945	3 · 10 ⁻¹⁷	(0 0 4)	7 · 10 ⁻¹⁸	
A ₁	(4 0 0)	3369.5300	8 · 10 ⁻²⁶	-0.37252358, 0.16755025	0.40846898	8 · 10 ⁻⁴¹	(2 0 2)	1 · 10 ⁻²⁹	(2 0 2)
				-0.83239724, 0.30016461	0.88486381	3 · 10 ⁻⁸	(0 0 4)	4 · 10 ⁻⁹	
A ₁	(0 0 4)	3436.8587	8 · 10 ⁻³²	-0.21412448, 0.66690789	0.70043945	1 · 10 ⁻²⁸	(2 0 2)	7 · 10 ⁻¹⁸	(2 0 2)
				-0.83239722, 0.30016464	0.88486380	2 · 10 ⁻¹³	(0 0 4)	4 · 10 ⁻⁹	
B ₁	(1 0 3)	3420.0707	2 · 10 ⁻³²	-0.35146566, 0.36287675	0.50518080	2 · 10 ⁻⁴²	(3 0 1)	1 · 10 ⁻³⁴	(3 0 1)
B ₁	(3 0 1)	3381.9455	2 · 10 ⁻²²	-0.35146566, 0.36287675	0.50518080	2 · 10 ⁻³⁴	(1 0 3)	1 · 10 ⁻³⁴	(1 0 3)

Примечание. Для основного состояния указана абсолютная энергия, для остальных состояний — относительная.

с другими состояниями, отбор релевантных точек представляет собой непростую задачу. Для каждого состояния указана погрешность ресуммирования (ε) и как минимум одна (доминантная, т.е. ближайшая к началу координат) точка ветвления (далее — α (изолированная), β (совпадающая)), даже если ее модуль больше единицы. При наличии нескольких точек ветвления внутри окружности с радиусом $\rho(z) = 2$ они указаны в случае их совпадения с точками других состояний, если внутри единичной окружности есть только одна совпадающая точка. Помимо координат точек ветвления, в табл. 3 указан их модуль, стабильность точки по сравнению с предыдущим порядком (σ), а также парное состояние (при наличии совпадающих точек указан также уровень совпадения).

Рассмотрим теперь результаты ресуммирования более подробно. Нулевая полиада содержит только основное колебательное состояние $(0, 0, 0)$, а модуль доминантной точки ветвления попадает в удвоенную единичную окружность и равен 1.9811. При этом парное состояние с совпадающей точкой ветвления не было обнаружено. Аналогичная ситуация имеет место для изолированного фундаментального состояния $(0, 1, 0)$, единственного в первой полиаде. В обоих случаях мнимая часть точек ветвления достаточно мала. Вторая полиада содержит три состояния — типа A_1 : $(1, 0, 0)$, $(0, 2, 0)$ и B_1 : $(0, 0, 1)$. Для пары состояний $(1, 0, 0)$ – $(0, 2, 0)$ найдены совпадающие точки ветвления $\beta_{2,1} = (-1.6998, 0.0112)$ с модулем, существенно большим единицы, что согласуется с малым значением резонансного индекса $\Xi(R_1) = 0.0184$. Как видно из табл. 3, изолированное состояние (001) и все три состояния третьей полиады не имеют парных точек ветвления с другими состояниями внутри окружности $\rho(z) = 2$.

Четвертая полиада содержит блоки A_1 : (200) , (002) , (120) и (040) , а также B_1 : (101) и (021) . Пара состояний (200) и (002) взаимодействует посредством оператора резонанса Дарлинг-Деннисона R_2 с параметром $\Xi = 0.0797$. Действительно, для пары (200) , (002) имеется общая точка ветвления $\beta_{4,1} = (-0.7542, 0.5348)$ с модулем 0.9246, что свидетельствует о наличии резонанса. Ряды ТВРШ для обоих состояний представлены на рис. 2, 3. В случае ряда (002) имеются по крайней мере две конкурирующие тенденции с разными характеристиками периодичности. Другой интересной особенностью пары состояний (200) и (002) является наличие двух дополнительных общих точек ветвления внутри окружности $\rho(z) = 2$. Этот результат может рассматриваться как обобщение вывода из теоремы Каца о наличии общих комплексных точек для различных решений. Анализ решений для данной молекулы показывает, что подобные ситуации множественного совпадения точек ветвления встречаются часто. Для другой пары состояний в этом блоке симметрии, (120) и (040) , которая может взаимодействовать посредством оператора резонанса Ферми R_2 , совместная точка ветвления находится за пределами единичной окружности.

В четвертой полиаде для состояния (200) наблюдается новый эффект совпадения энергий дополнительных ветвей аппроксимантов с энергиями других состояний — (002) с ошибкой $1.5 \cdot 10^{-14}$ и (101) с ошибкой $3.1 \cdot 10^{-2}$. Очевидно, что наличие совпадающих точек ветвления и совпадение энергий дополнительных ветвей с энергиями других состояний свидетельствуют о нахождении уровней внутри единой полиады. Этот принцип может быть использован для воссоздания полиадной структуры системы колебательных состояний многоатомной молекулы с неизвестной формулой полиадного квантового числа. Детальная информация о совпадениях энергий дополнительных ветвей с энергиями других состояний приведена в табл. 3.

В пятой полиаде внутри единичной окружности имеется общая точка ветвления для состояний (012) и (210) . Ряды ТВРШ для этих состояний представлены на рис. 4, 5. Ряд (012) имеет весьма необычное „турбулентное“ поведение, и в отличие от поведения многих других расходящихся знакопеременных рядов поправки не имеют четкой периодичности и демонстрируют осцилляции с поправками сопоставимой величины даже в очень высоких порядках. Очевидно, что задача установления связи между характеристиками сингулярных точек аппроксимантов таких необычных рядов и характером расходимости требует отдельного детального рассмотрения с математической точки зрения. В случае ряда для состояния (210) периодичность устанавливается только примерно к 40-му порядку.

Шестая полиада содержит четыре состояния типа A_1 и три состояния B_1 . Для пары состояний (102) и (300) имеются две общие точки ветвления с модулем, меньшим единицы: $(-0.5251, 6.683 \cdot 10^{-5})$ и $(-0.4941, 0.2693)$, причем последняя точка характеризуется высокими уровнями стабильности ($\sigma = 6 \cdot 10^{-44}$) и совпадения ($\varepsilon = 2 \cdot 10^{-43}$). При этом пара (220) – (022) имеет одну общую точку $(0.2689, 0.7526)$ с модулем 1.0585, что формально соответствует слабому резонансу Дарлинг-Деннисона, двукратно возбужденному по второй моде. В этой полиаде проявляется эффект совпадения точек ветвления состояния (201) с точками двух других состояний, (003) и (121) , хотя общая точка для пары (201) – (121) находится немного за пределами единичной окружности. Пара состояний (201) – (003) имеет две общие точки ветвления внутри единичной окружности. В седьмой полиаде пара состояний (211) – (013) также имеет две совпадающие точки ветвления внутри окружности $\rho(z) = 1$. Повторяемость эффекта множественности точек пересечения энергетических ветвей значительно усложняет анализ сингулярной структуры энергетического спектра и требует дальнейшего исследования. Восьмая полиада наглядно демонстрирует эффект объединения состояний (202) , (400) и (004) в триаду ввиду наличия общих точек для пар (202) – (400) , (202) – (004) и (400) – (004) .

Все совпадающие точки ветвления, представленные в табл. 3, показаны графически на рис. 8. Как можно

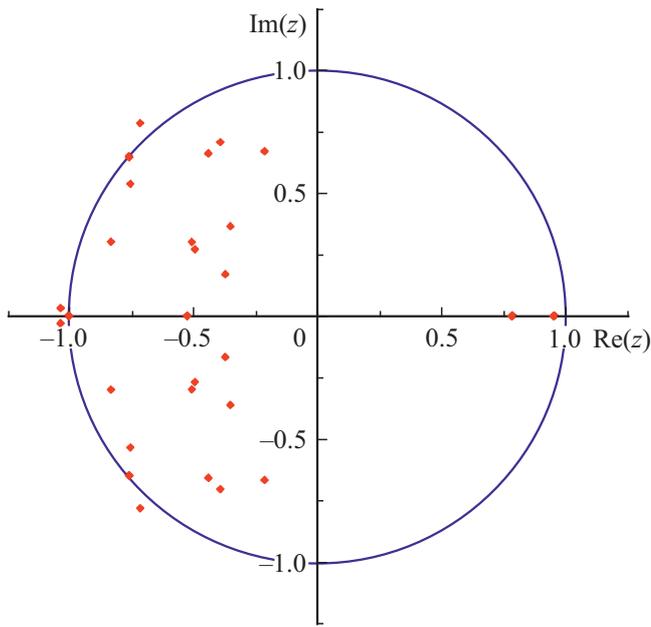


Рис. 8. Точки ветвления квартичных аппроксимантов Падэ-Эрмита для набора колебательных состояний молекулы дифторсилена.

видеть, действительная часть подавляющего большинства точек находится на отрицательной полуоси. Отсюда можно сделать качественный вывод, что пересечение уровней энергии обычно достигается при отрицательном вкладе действительной части ангармоничности. Исключением являются общие точки для пар состояний (220)–(022) и (211)–(013), при этом мнимые части координат достаточно малы (порядка 10^{-4}), и лишь для последней из этих двух пар указанная точка является доминантной. Интересно сравнить необычные особенности положений точек ветвления этих четырех состояний с характером расходимости соответствующих рядов. Ряд (220) (не представлен на рисунках) демонстрирует небольшие осцилляции до 10-го порядка и становится знакопостоянным и расходящимся с 11-го порядка, линейно в логарифмическом масштабе. Интересно, что наименьшая поправка наблюдается именно в восьмом порядке, что согласуется с рекомендациями теории асимптотических рядов, согласно которой оптимальной оценкой является сумма ряда до 8-го слагаемого [35]. Необычный характер расходимости для ряда (022) показан на рис. 6. У этого ряда имеется изолированная сингулярная точка с преобладающей мнимой частью, меньшей единицы по модулю. При этом совпадающая точка ветвления с состоянием (220) немного больше единицы. Интересно, что ряд практически сходится к 65-му порядку, а далее демонстрирует расходимость. Начиная примерно с 100-го порядка становятся заметными две конкурирующие тенденции расходимости.

В литературе мало изучены вопросы связи между характером расходимости ангармонических колебательных

уровней энергии в методе ТВРШ и положением сингулярных точек. Имеющиеся работы [35] опирались на выводы, полученные для электронной теории Мёллера-Плессета [71–74]. Детальное изучение этой проблемы как с физической, так и математической точки зрения будет являться предметом дальнейших исследований.

Выводы

Подробный анализ критических явлений на примере трехатомных молекул в рядах колебательной теории возмущений Релея-Шредингера с помощью техники многозначных аппроксимантов Падэ-Эрмита является необходимой прелюдией для анализа молекул с большим числом атомов, поскольку их анализ порождает огромный массив данных, затруднительный для ручной обработки и выявления фундаментальных закономерностей. В частности, требуется подбор множества параметров, необходимых для успешной численной реализации указанного метода. Настоящая работа является шагом в направлении построения рутинной процедуры обработки молекул, содержащих несколько атомов (до шести и более), которая бы позволила проводить точный количественный анализ резонансных явлений и обоснованного разбиения совокупности квантованных уровней энергии на колебательные полиады, удобные для построения эффективных гамильтонианов. Выполненное исследование молекулы дифторсилена (SiF_2) позволило выработать набор рекомендаций и сделать некоторые выводы прикладного и фундаментального характера.

Анализ массива численных результатов показал, что расчет коэффициентов быстро расходящихся рядов ТВРШ в высоких порядках (до 200-го и более) и их последующее ресуммирование по Падэ-Эрмиту необходимо проводить с весьма длинной мантисой вещественных чисел, обеспечивающей сохранение точности при операциях сложения чисел с плавающей точкой, существенно отличающихся по порядку величины. В случае расчета коэффициентов разложения в ряды ТВРШ для молекулы SiF_2 подходящим выбором является представление чисел с 200 значащими цифрами. Интересно, что расчет коэффициентов рядов ТВРШ оказался более чувствителен к длине мантисы, чем использованный рекуррентный метод расчета аппроксимантов Падэ-Эрмита.

Суммы расходящихся рядов ТВРШ для изученных колебательных состояний молекулы SiF_2 (до четырехкратного суммарного возбуждения) с высокой точностью воспроизводят значения колебательных энергий, полученные матричным вариационным методом. Максимальная ошибка ресуммирования ($\epsilon = 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-1}$) была зарегистрирована для состояния (202) в восьмой полиаде, $E_{202} = 3400.8 \text{ cm}^{-1}$.

Для многих пар резонирующих состояний найдены совпадающие стабильные точки ветвления, расположенные внутри единичной окружности или вне ее, но при

этом достаточно близко, чтобы можно было идентифицировать резонансное взаимодействие определенного типа между уровнями. Совпадающие точки ветвления характеризуются высокими уровнями стабильности (σ) при возрастании порядка аппроксиманта и близостью координат на комплексной плоскости (δ). Например, для пары состояний (200)–(002), находящейся в резонансе Дарлинг-Деннисона, для кватричного аппроксиманта Падэ-Эрмита 40-го порядка параметры σ не превышали $7 \cdot 10^{-36}$, а параметр δ был равен $4 \cdot 10^{-37}$. Данные численные результаты находятся в согласии с теоремой Каца, согласно которой для каждой пары собственных значений возмущенной симметрической матрицы существует пара сопряженных комплексных значений параметра возмущения, связывающих указанные пары.

Показано, что применительно к задаче о нахождении уровней энергии многомерного осциллятора, возмущенного кубическими и кватричными членами (в том числе перекрестными), пара квантовых состояний может иметь несколько совпадающих точек ветвления как внутри, так и вблизи единичной окружности. При практических расчетах удобно рассматривать точки ветвления с модулем до 2.0, так как изолированные уровни обычно имеют точки ветвления внутри окружности этого радиуса. Полиадная структура колебательных состояний молекулы дифторсиллена (до четырехкратного возбуждения) сохраняется как минимум до восьмой полиады. Показано, что одно из значений многозначных аппроксимантов воспроизводит вариационное решение с высокой точностью, в то время как другие значения, начиная с четвертой полиады, во многих случаях совпадают с энергиями других состояний полиады. Наличие совпадающих точек ветвления и совпадение энергий дополнительных ветвей с энергиями других состояний является эффективным методом построения полиадной структуры системы колебательных состояний многоатомной молекулы с неизвестной формулой полиадного квантового числа.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность доктору физ.-мат. наук, профессору А.Д. Быкову из Института оптики атмосферы СО АН (г. Томск) за консультации и поддержку работы.

Список литературы

- [1] Whitehead R.J., Handy N.C. // J. Mol. Spectrosc. 1975. V. 55. N 1–3. P. 356. doi 10.1016/0022-2852(75)90274-X
- [2] Carney G.D., Sprandel L.L., Kern C.W. // Adv. Chem. Phys. 1978. V. 37. P. 305. doi 10.1002/9780470142561.ch6
- [3] Carter S., Handy N.C. // Comp. Phys. Rep. 1986. V. 5. N 3. P. 117. doi 10.1016/0167-7977(86)90006-7
- [4] Carrington T. // Can. J. Chem. 2004. V. 82. N 6. P. 900. doi 10.1139/v04-014
- [5] Bowman J.M., Carrington T., Meyer H.-D. // Mol. Phys. 2008. V. 106. N 16–18. P. 2145. doi 10.1080/00268970802258609
- [6] VanVleck J.H. // Phys. Rev. 1929. V. 33. N 4. P. 467. doi 10.1103/PhysRev.33.467
- [7] Primas H. // Rev. Mod. Phys. 1963. V. 35. N 3. P. 710. doi 10.1103/RevModPhys.35.710
- [8] Birss F.W., Choi J.H. // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. N 4. P. 1228. doi 10.1103/PhysRevA.2.1228
- [9] Aliev M.R., Watson J.K.G. Higher-Order Effects in the Vibration-Rotation Spectra of Semi-Rigid Molecules // Modern Research in Molecular Spectroscopy / Ed. by Rao K.N. V. III. Ch. 1. P. 1–67. NY: Academic Press, 1985.
- [10] Joyeux M., Sugny D. // Can. J. Phys. 2002. V. 80. N 12. P. 1459. doi 10.1139/P02-075
- [11] Nielsen H.H. // Phys. Rev. 1945. V. 68. N 7–8. P. 181. doi 10.1103/PhysRev.68.181
- [12] Макушкин Ю.С., Тютеев В.Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Наука, 1984. 240 с.
- [13] Schrödinger E. // Annalen der Physik. 1926. V. 80. N 13. P. 437. doi 10.1002/andp.19263840404
- [14] Fernández F.M. Introduction to perturbation theory in quantum mechanics. Boca Raton/FL: CRC Press LLC, 2001.
- [15] Sprandel L.L., Kern C.W. // Mol. Phys. 1972. V. 24. N 6. P. 1383. doi 10.1080/00268977200102451
- [16] Bender C.M., Wu T.T. // Phys. Rev. 1969. V. 184. N 5. P. 1231. doi 10.1103/PhysRev.184.1231
- [17] Bender C.M., Wu T.T. // Phys. Rev. D. 1973. V. 7. N 6. P. 1620. doi 10.1103/PhysRevD.7.1620
- [18] Alvarez G. // J. Phys. A. 1995. V. 28. N 16. P. 4589. doi 10.1088/0305-4470/28/16/016
- [19] Čížek J., Špirko V., Bludský O. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. N 10. P. 7331. doi 10.1063/1.465714
- [20] Sergeev A.V. // J. Phys. A. 1995. V. 28. N 14. P. 4157. doi 10.1088/0305-4470/28/14/030
- [21] Čížek J., Weniger E.J., Bracken P., Špirko V. // Phys. Rev. E. 1996. V. 53. N 3. P. 2925. doi 10.1103/PhysRevE.53.2925
- [22] Goodson D.Z. // Int. J. Quant. Chem. 2003. V. 92. N 1. P. 35. doi 10.1002/qua.10489
- [23] Caliceti E., Meyer-Hermann M., Ribeca P., Surzhykov A., Jentschura U.D. // Phys. Rep. 2007. V. 446. N 1–3. P. 1. doi 10.1016/j.physrep.2007.03.003
- [24] Goodson D.Z. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. N 5. P. 743. doi 10.1002/wcms.92
- [25] Goodson D.Z. Singularity analysis in quantum chemistry // Mathematical physics in theoretical chemistry / Ed. by Blinder S.M., House J.E. Ch. 9. Elsevier, 2019.
- [26] Shafer R.E. // SIAM J. Numer. Anal. 1974. V. 11. N 2. P. 447. doi 10.1137/0711037
- [27] Loi S.L., McInnes A.W. // J. Comput. Appl. Math. 1984. V. 11. N 2. P. 161. doi 10.1016/0377-0427(84)90018-9
- [28] Dora J.D., Di Crescenzo C. // Numer. Math. 1984. V. 43. N 1. P. 23. doi 10.1007/BF01389636
- [29] Mayer I.L., Tong B.Y. // J. Phys. C. 1985. V. 18. N 17. P. 3297. doi 10.1088/0022-3719/18/17/008
- [30] Сергеев А.В. // Журн. вычисл. матем. и матем. физ. 1986. Т. 26. № 3. С. 348; USSR Comput. Math. Math. Phys. 1986. V. 26. N 2. P. 17.
- [31] Paszkowski S. // J. Comput. Appl. Math. 1987. V. 19. N 1. Suppl. 1. P. 99. doi 10.1016/0377-0427(87)90177-4
- [32] Sergeev A.V., Goodson D.Z. // J. Phys. A. 1998. V. 31. N 18. P. 4301. doi 10.1088/0305-4470/31/18/018

- [33] Feil T.M., Homeier H.H.H. // *Comput. Phys. Commun.* 2004. V. 158. N 2. P. 124. doi 10.1016/j.cpc.2004.02.002
- [34] Katz A. // *Nucl. Phys.* 1962. V. 29. P. 353. doi 10.1016/0029-5582(62)90191-8
- [35] Быков А.Д., Калинин К.В. // *Опт. и спектр.* 2011. Т. 111. № 3. С. 396; Вуков А.Д., Калинин К.В. // *Opt. Spectrosc.* 2011. V. 111. N 3. P. 367. doi 10.1134/S0030400X11080091
- [36] Быков А.Д., Калинин К.В. // *Опт. и спектр.* 2012. Т. 112. № 3. С. 465; Вуков А.Д., Калинин К.В. // *Opt. Spectr.* 2012. V. 112. N 3. P. 420. doi 10.1134/S0030400X12020099
- [37] Быков А.Д., Калинин К.В., Дучко А.Н. // *Опт. и спектр.* 2013. Т. 114. № 3. С. 396; Вуков А.Д., Калинин К.В., Дучко А.Н. // *Opt. Spectrosc.* 2013. V. 114. N 3. P. 359. doi 10.7868/S0030403413020086
- [38] Быков А.Д., Дучко А.Н., Калинин К.В. // *Опт. и спектр.* 2014. Т. 116. № 4. С. 598; Вуков А.Д., Дучко А.Н., Калинин К.В. // *Opt. Spectrosc.* 2014. V. 116. N 4. P. 557. doi 10.7868/S0030403414030040
- [39] Дучко А.Н. // *Оптика атмосф. и океана.* 2015. Т. 28. № 12. С. 1051. doi 10.15372/AOO20151201
- [40] Дучко А.Н., Вуков А.Д. // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143. N 15. P. 154102. doi 10.1063/1.4933239
- [41] Быков А.Д., Дучко А.Н. // *Опт. и спектр.* 2016. Т. 120. № 5. С. 707; Вуков А.Д., Дучко А.Н. // *Opt. Spectrosc.* 2013. V. 120. N 5. P. 669. doi 10.7868/S0030403416050068
- [42] Дучко А.Н., Вуков А.Д. // *Phys. Scr.* 2019. V. 94. N 10. P. 105403. doi 10.1088/1402-4896/ab29fe
- [43] Дучко А.Н. Численное исследование аналитических свойств колебательной и колебательно-вращательной энергии молекул. Автореф. канд. дисс. Томск, 2017.
- [44] Lu Z.M., Kellman M.E. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. N 1. P. 1. doi 10.1063/1.474366
- [45] Polik W.F., van Ommen J.R. In: *Highly Excited Molecules: Relaxation, Reaction, and Structure* / Ed. by A.S. Mullin, G.C. Schatz. ACS Symposium Series. 1997. N 678. Ch. 4. P. 51–68. doi 10.1021/bk-1997-0678.ch004
- [46] Krasnoshchekov S.V., Isayeva E.V., Stepanov N.F. // *J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 116. N 14. P. 3691. doi 10.1021/jp211400w
- [47] Krasnoshchekov S.V., Isayeva E.V., Stepanov N.F. // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141. N 23. P. 234114. doi 10.1063/1.4903927
- [48] Benedict W.S., Gailar N., Plyler E.K. // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 24. N 6. P. 1139. doi 10.1063/1.1742731
- [49] Rao V.M., Curl R.F., Timms P.L., Margrave J.L. // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 43. N 7. P. 2557. doi 10.1063/1.1697165
- [50] Khanna V.M., Hauge R., Curl R.F., Margrave J.L. // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 47. N 12. P. 5031. doi 10.1063/1.1701755
- [51] Karolczak J., Judge R.H., Clouthier D.J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1995. V. 117. N 37. P. 9523. doi 10.1021/ja00142a020
- [52] Shoji H., Tanaka T., Hirota E. // *J. Mol. Spectrosc.* 1973. V. 47. N 2. P. 268. doi 10.1016/0022-2852(73)90010-6
- [53] Bizzocchi L., Esposti C.D. // *J. Mol. Spectrosc.* 2006. V. 235. N 1. P. 117. doi 10.1016/j.jms.2005.10.011
- [54] Khanna V.M., Besenbruch G., Margrave J.L. // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. N 6. P. 2310. doi 10.1063/1.1841037
- [55] Milligan D.E., Jacox M.E. // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 49. N 10. P. 4269. doi 10.1063/1.1669870
- [56] Hastie J.W., Hauge R.H., Margrave J.L. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1969. V. 91. N 10. P. 2536. doi 10.1021/ja01038a024
- [57] Caldow G.L., Deeley C.M., Turner P.H., Mills I.M. // *Chem. Phys. Lett.* 1981. V. 82. N 3. P. 434. doi 10.1016/0009-2614(81)85414-0
- [58] Johnson R.D., Hudgens J.W., Ashfold M.N.R. // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 261. N 4-5. P. 474. doi 10.1016/0009-2614(96)00990-6
- [59] Pak Y., Woods R.C. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 104. N 14. P. 5547. doi 10.1063/1.471794
- [60] Pak Y., Woods R.C., Peterson K.A. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. N 19. P. 8283. doi 10.1063/1.473891
- [61] Prascher B.P., Lucente-Schultz R.M., Wilson A.K. // *Chem. Phys.* 2009. V. 359. N 1–3. P. 1. doi 10.1016/j.chemphys.2009.02.009
- [62] Li J., Wang M., Yang C., Ma M., Tong D. // *J. Mol. Modeling.* 2015. V. 21. N 5. P. 108. doi 10.1007/s00894-015-2657-6
- [63] Jacox M.E. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2003. V. 32. N 1. P. 1. doi 10.1063/1.1497629
- [64] Краснощечков С.В., Степанов Н.Ф. // *Ж. физ. хим.* 2008. Т. 82. № 4. С. 690.
- [65] Krasnoshchekov S.V., Stepanov N.F. // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 139. N 18. P. 184101. doi 10.1063/1.4829143
- [66] Krasnoshchekov S.V., Dobrolyubov E.O., Syzgantseva M.A., Palvelev R.V. // *Mol. Phys.* 2020. doi 10.1080/00268976.2020.1743887
- [67] Smith D.M. // *ACM T. Math. Software.* 2001. V. 27. N 4. P. 377. doi 10.1145/504210.504211
- [68] Smith D.M. // *Comput. Sci. Eng.* 2003. V. 5. N 4. P. 88. doi 10.1109/MCISE.2003.1208649
- [69] Smith D.M. FM Multiple-Precision Software Package. Copyright 2018 [электронный ресурс] Режим доступа: <http://dmsmith.lmu.build/>
- [70] Press W.H. et al. *Numerical Recipes in Fortran 77.* Cambridge University Press, 1992. 973 p.
- [71] Sergeev A.V., Goodson D.Z. // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. N 9. P. 094111. doi 10.1063/1.2173989
- [72] Sergeev A.V., Goodson D.Z., Wheeler S.E., Allen W.D. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. N 6. P. 064105. doi 10.1063/1.1991854
- [73] Goodson D.Z., Sergeev A.V. // *Adv. Quant. Chem.* 2004. V. 47. P. 193–208. doi 10.1016/S0065-3276(04)47011-7
- [74] Goodson D.Z., Sergeev A.V. // *Phys. Lett. A.* 2006. V. 359. N 5. P. 481. doi 10.1016/j.physleta.2006.06.071