

Для численных оценок положим  $p = 1$ ,  $\Delta\omega/\omega = 10^{-6}$ ,  $A/L = 1$ ,  $H = 10^8$  (характерная величина ионосферных потенциалов), тогда  $n \approx 2$ ,  $\Delta q/q = 10^{-3}$ . Если же положить  $\Delta q/q = 0,5$ , находим, что  $H$  должно быть порядка  $10^3$ .

Итак, в случае больших потенциалов с долинами коэффициент отражения резко меняется внутри узких частотных интервалов, вне которых с хорошей точностью применимо приближение геометрической оптики без учета долины. Знание положений и параметров «резонансов групповых задержек» может дать дополнительную информацию о потенциале с долиной, однозначное восстановление которого невозможно. Однако для очень толстых плазменных слоев (типа полных ионосферных) реально можно различить лишь несколько первых «резонансов» и приведенные оценки указывают на практическую неразрешимость задачи в случае больших немонокотных потенциалов: если потенциалы имеют фазово-эквивалентные, но различные долины, то заметить разницу между соответствующими коэффициентами отражения практически невозможно, так как она заключается в величине и расположении «резонансов», большинство которых из-за своей малой ширины вообще не наблюдается. Таким образом, при решении ОЗР может возникать принципиальная неоднозначность, связанная с невозможностью на практике получить полную информацию о потенциале. Если же

имеется информация о расположении и ширине всех «резонансов», то на основе предложенного приближения возможно создание методов решения обратной задачи для потенциалов с долинами. Заметим, что поскольку возможность распознавания резонансов ограничивается не величиной потенциала позади долины, а величиной барьера перед нею, то в принципе возможно восстановление ионосферных потенциалов при наличии не слишком больших ( $10^2$ – $10^3$ ) спорадических слоев.

#### Литература

1. Шадан Л., Сабатье П. Обратные задачи в квантовой теории рассеяния. М., 1980.
2. Наймарк М.А. Линейные дифференциальные операторы. М., 1969.
3. Захарьев Б.Н., Сузько А.А. Потенциалы и квантовое рассеяние: прямая и обратная задачи. М., 1985.
4. Reilly M.H., Jordan A.K. // IEEE Trans. Antennas Propagat. 1981. **AP-29**, N 2. P. 245.
5. Pechenick K.R., Cohen J.M. // J. Math. Phys. 1983. **24**, N 2. P. 406.
6. Девис К. Радиоволны в ионосфере. М., 1973.
7. Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовица и И. Стигана. М., 1979.
8. Куницын В.Е., Усачев А.Б. // Изв. вузов. Радиофизика. 1990. **30**, № 3. С. 267.

Поступила в редакцию  
14.02.97

УДК 519.6+541.6

## РЕГУЛЯРИЗОВАННЫЙ МЕТОД МАСШТАБИРУЮЩИХ МНОЖИТЕЛЕЙ ДЛЯ РАСЧЕТА СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ МОЛЕКУЛ

И. В. Кочиков, Г. М. Курамшина\*), А. В. Степанова, А. Г. Ягола

(кафедра математики)

Реализован регуляризирующий алгоритм расчета силовых полей многоатомных молекул на основе метода масштабирующих множителей Пулаи.

В предыдущих работах [1-3] нами были предложены специальные подходы к построению силовых полей многоатомных молекул, основанные на методе регуляризации некорректно поставленных задач Тихонова [4-5].

Математически формализованные задачи восстановления силовых полей молекул по экспериментальным данным представляются в виде нелинейного операторного уравнения

$$AF = \Lambda, \quad (1)$$

где  $F \in Z = R^{n(n+1)/2}$  ( $n$  — число обобщенных координат) — матрица силовых постоянных, образованная вторыми производными потенциальной энергии по обобщенным координатам в точке равновесия,

$\Lambda \in U = R^l$  — набор всех доступных экспериментальных данных (вектор, составленный из квадратов экспериментальных частот колебаний молекулы и ее изотопомеров, а также известных кориолисовых постоянных, средних амплитуд колебаний и др.), число которых равно  $l$ . Оператор  $A$ , определяемый массами ядер и равновесной конфигурацией молекулы, сопоставляет каждой симметричной положительно определенной матрице  $F$  набор вычисляемых величин, отвечающих этим экспериментальным данным. Размерность вектора  $\Lambda$  определяется числом известных экспериментальных данных. Так как симметричная матрица  $F$  определяется  $n(n+1)/2$  элементами, можно рассматривать неизвестные силовые постоянные как вектор из пространства размерности  $n(n+1)/2$ . Тогда опера-

\*) Химический факультет МГУ.

тор  $A$  действует из евклидова пространства  $R^{n(n+1)/2}$  в евклидово пространство  $R^l$ . В обоих пространствах введем следующие нормы:  $\|\mathbf{F}\| = \left( \sum_{i,j=1}^n F_{ij}^2 \right)^{1/2}$ ,  $\|\mathbf{\Lambda}\| = \left( \sum_{k=1}^l \lambda_k^2 p_k \right)^{1/2}$ , где  $p_k > 0$  — веса;  $F_{ij}$  и  $\lambda_k$  — элементы  $\mathbf{F} \in Z$  и  $\mathbf{\Lambda}$ , соответственно.

Оператор  $A$  является непрерывным для всех рассматриваемых задач. На основе формализации модельных соображений относительно вида молекулярных силовых полей нами был предложен принцип отбора единственного решения из множества решений в рамках теории регуляризации Тихонова, основанный на близости решения к некоторому данному элементу (матрице силовых постоянных)  $\mathbf{F}^0 \in Z$ , удовлетворяющему всем априорным предположениям о модельных характеристиках решения. В случае несовместности обратной задачи (это может быть, когда используется информация, ведущая к несовместности в рамках гармонической модели) можно ставить задачу отыскания матрицы  $\mathbf{F}$ , для которой расстояние от  $A\mathbf{F}$  до  $\mathbf{\Lambda}$  (в выбранной метрике) является минимальным, т.е. псевдорешения задачи (если же задано множество априорных ограничений  $D \neq Z$ , то квазирешения). В случае неединственности и псевдо(квази)решения необходимо выбирать из всех возможных псевдо(квази)решений то, которое является ближайшим к заданной матрице  $\mathbf{F}^0$  (нормальное псевдо(квази)решение).

Предположим, что известна некоторая матрица  $\mathbf{F}^0$  (вектор размерности  $n(n+1)/2$ ). Сформулируем задачу поиска нормального псевдо(квази)решения уравнения (1):

требуется найти

$$\mathbf{F}_n = \arg \min \|\mathbf{F} - \mathbf{F}^0\|, \quad \mathbf{F} \in \{\mathbf{F} : \mathbf{F} \in D, \|A\mathbf{F} - \mathbf{\Lambda}\| = \mu\},$$

где  $\mu = \inf \|A\mathbf{F} - \mathbf{\Lambda}\|$ ,  $\mathbf{F} \in D$ .

Элемент  $\mathbf{F}^0 \in Z$  может быть определен из априорных соображений о виде решения (с привлечением данных квантовомеханического расчета и других идей, например, о переносимости силовых постоянных в ряду сходных фрагментов разных молекул).

При обработке данных эксперимента известны вектор  $\mathbf{\Lambda}_\delta$ , такой, что  $\|\mathbf{\Lambda}_\delta - \mathbf{\Lambda}\| \leq \delta$  ( $\delta > 0$  — экспериментальная ошибка), и оператор  $A_h$ , приближающий оператор  $A$ ;  $h \geq 0$  — параметр, характеризующий близость  $A_h$  к  $A$ . Следовательно, возникает задача решения уравнения (1), когда неизвестны точные  $A$  и  $\mathbf{\Lambda}$ , а известны лишь их приближения  $A_h$  и  $\mathbf{\Lambda}_\delta$  и их ошибки  $\eta = (h, \delta)$ . Требуется найти по приближенным данным  $\{A_h, \mathbf{\Lambda}_\delta, h, \delta\}$  приближение  $\mathbf{F}_\eta \in D$  к решению  $\mathbf{F}_n$  такое, что

$$\mathbf{F}_\eta \rightarrow \mathbf{F}_n$$

при  $\eta \rightarrow 0$ , т.е. алгоритм поиска  $\mathbf{F}_n$  должен быть регуляризирующим по Тихонову. Ряд других формулировок

с доказательством теорем устойчивости рассмотрен в работах [1, 2].

В предложенных нами постановках обратных задач повышение устойчивости задачи и точности получаемых приближенных решений может быть достигнуто за счет а) использования всех доступных экспериментальных данных; б) удачного выбора матрицы  $\mathbf{F}^0$ ; в) удачного выбора множества априорных ограничений  $D$  (определяющего выбор модели силового поля).

Особое значение при использовании устойчивых (регуляризирующих) алгоритмов для расчетов силовых полей многоатомных молекул в рассматриваемых подходах (в частности, при известных данных квантовомеханического расчета) приобретает выбор модели силового поля и вида априорных ограничений на величины силовых постоянных. Физически обусловленные ограничения могут либо сужать множество матриц  $\mathbf{F}$ , на которых ищется решение обратной задачи, либо задавать принцип отбора из множества допустимых решений. Неудачный же их выбор приводит лишь к возрастанию меры несовместности и получению решений, не имеющих физического смысла.

Очень важен также выбор матрицы  $\mathbf{F}^0$ , от которой существенно зависит получаемое решение. Эмпирические расчеты силовых полей многоатомных молекул традиционно использовали в качестве начальной матрицы  $\mathbf{F}^0$ , составленную из известных величин силовых постоянных для близких по строению соединений. Учитывая важность сведений о существенных особенностях внутримолекулярных взаимодействий и потенциальной поверхности молекулы, получаемых в квантовомеханических расчетах, нами был предложен подход, основанный на совместном использовании теоретических и всех доступных экспериментальных данных в рамках регуляризирующей процедуры определения силовых полей молекул [6]. Было введено [7] понятие регуляризованного квантовомеханического силового поля, определяемого матрицей силовых постоянных, являющейся ближайшей по норме к квантовомеханической матрице и воспроизводящей экспериментальные частоты в пределах заданной погрешности (с учетом возможной несовместности решения).

Определение множества априорных ограничений  $D$ , сужающего множество возможных решений, может основываться на предварительном анализе структуры молекулы [8]. Эти ограничения могут быть сформулированы следующим образом:

1. *a priori* принимаются равными нулю некоторые силовые постоянные;
2. выполняются ограничения типа неравенств  $a_{ij} \leq F_{ij} \leq b_{ij}$ , где  $a_{ij}, b_{ij}$  — известны;
3. предполагаются равными между собой некоторые силовые постоянные в рядах соединений (конформеров);
4. ищется решение обратной колебательной задачи в

виде масштабированной матрицы Пулаи [9]:  $D = \{\mathbf{F} : \mathbf{F} = B\mathbf{F}^0\}$ ,  $B = \text{diag}\{\beta_1, \dots, \beta_n\}$  ( $\beta_i$  — масштабированные коэффициенты).

Возможность введения различных ограничений, как правило, не может быть строго доказана. Для подтверждения той или иной модели силового поля нами были использованы квантовомеханические расчеты [8].

В настоящей работе мы предлагаем регуляризирующий алгоритм для поиска решений обратной колебательной задачи с помощью масштабированных коэффициентов Пулаи [10]. Поскольку квантовомеханические расчеты, выполненные в рамках хартри-фоковской модели, приводят к существенным отклонениям теоретических геометрических параметров и частот от экспериментальных, Пулаи [9] был предложен метод уточнения теоретических силовых постоянных молекул путем введения так называемых масштабированных множителей, позволяющих приблизить теоретически вычисленные частоты колебательного спектра молекулы к экспериментальным значениям. Поскольку величины масштабированных множителей оцениваются по наборам экспериментальных данных, т. е. путем решения обратной задачи, то использование метода Пулаи может рассматриваться как введение априорных ограничений на матрицу силовых постоянных. Понятно, что при этом некорректность обратной задачи, вообще говоря, сохраняется, особенно для соединений с высокой симметрией.

Введем класс априорных ограничений  $D$  на матрицу  $\mathbf{F}$  в соответствии с методом Пулаи: пусть  $\mathbf{F}^0$  — матрица, полученная квантовомеханическим расчетом, тогда элементы искомой матрицы  $\mathbf{F}$  имеют вид

$$F_{ij} = F_{ij}^0 \beta_i \beta_j, \quad i, j = 1, 2, \dots, n; \quad (2)$$

где  $\beta_i$  — масштабированные множители Пулаи [9]. Требуется найти нормальное квазирешение задачи (1), когда искомая матрица имеет вид (2). Алгоритм поиска решения  $\mathbf{F}_n$  должен быть регуляризирующим.

Рассмотрим случай, когда известны частоты фундаментальных колебаний молекулы (и, возможно, ее изотопомеров). Для построения регуляризирующего алгоритма решения обратной колебательной задачи (4) будем использовать функционал Тихонова:

$$M^\alpha(\beta) = M^\alpha[\mathbf{F}] = \|A_h \mathbf{F} - \Lambda_\delta\|^2 + \alpha \|\mathbf{F} - \mathbf{F}^0\|^2, \quad (3)$$

где  $\mathbf{F} = \mathbf{F}(\beta)$ .

В общем случае все компоненты  $A\mathbf{F}$  вычисляются через собственные числа матрицы  $G\mathbf{F}$  отдельных молекул, где  $G$  — матрица кинематических коэффициентов [3]. Экстремаль функционала (3)  $\mathbf{F}_n^\alpha$  существует для любого  $\alpha > 0$ , но, возможно, не единственна. Для нахождения минимума функционала  $M^\alpha(\beta)$  при фиксированном значении параметра регуляризации  $\alpha$  применяется метод сопряженных градиентов [11]. В соответствии с

работами [4, 12, 13] параметр регуляризации можно выбрать по обобщенному принципу невязки.

Остановимся на вопросе нахождения градиента функционала  $M^\alpha$ . Учитывая, что  $M^\alpha[\mathbf{F}] = M^\alpha[\mathbf{F}(\beta)] = M^\alpha(\beta)$ , градиент может быть записан в виде

$$\frac{\partial M^\alpha}{\partial \beta_k} = \sum_{ij=1}^n \frac{\partial M^\alpha}{\partial F_{ij}} \frac{\partial F_{ij}}{\partial \beta_k},$$

где

$$\frac{\partial M^\alpha}{\partial F_{ij}} = \sum_{k=1}^l 2p_k (\lambda_k(\mathbf{F}) - \lambda_{\delta,k}) + 2\alpha(F_{ij} - F_{ij}^0).$$

Известно [3], что  $\frac{\partial \lambda_k}{\partial F_{ij}} = L_{ik} L_{jk}$ , где  $L_{ik}$ ,  $L_{jk}$  — элементы матрицы  $L$  собственных векторов для  $G\mathbf{F}$ . Заметим также, что

$$\frac{\partial F_{ij}}{\partial \beta_k} = F_{ij}^0 \delta_{ik} \beta_j + F_{ij}^0 \delta_{jk} \beta_i.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{\partial M^\alpha}{\partial \beta_n} &= \sum_{j,k=1}^n 2p_k [(\lambda_k(\mathbf{F}) - \lambda_{\delta,k}) \times \\ &\times \sum_{i,j=1}^n L_{ik} L_{jk} F_{ij}^0 (\beta_j \delta_{im} + \beta_i \delta_{jm}) + \\ &+ 2\alpha \sum_{i,j=1}^n F_{ij}^0 (F_{ij} - F_{ij}^0) (\beta_j \delta_{im} + \beta_i \delta_{jm})]. \end{aligned}$$

Рассмотрим применение предложенной процедуры на примере расчета силового поля молекулы нитрометана. В качестве начального приближения и матрицы стабилизатора использованы результаты квантовомеханического расчета, проведенного с помощью пакета программ GAUSSIAN 92/DFT [14] на компьютере IBM RS/6000-5600 химического факультета Университета Висконсин-Мэдисон (США). Была выполнена полная оптимизация структуры и расчет гармонического силового поля молекулы нитрометана  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  с использованием базисов 6-31++G\*, 6-311++G\*\*, 6-311++G(2d,2p) на уровне Хартри-Фока и в базисе 6-311++G\*\* с учетом корреляции электронов в рамках теории возмущений второго порядка Меллера-Плессета [15]. Оптимизированные геометрические параметры для устойчивой («шахматной») конфигурации молекулы, характеризующейся наличием плоскости симметрии, проходящей по биссектрисе угла между атомами O, N и O, представлены в табл. 1 в сопоставлении с экспериментальными данными [16]. Экспериментальные частоты нитрометана были взяты из работ [17, 18], значение крутильной частоты принималось равным  $40 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ , погрешность остальных частот принималась равной  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ .

Квантовомеханические матрицы силовых постоянных были преобразованы в канонические матрицы в

зависимых внутренних координатах с использованием процедуры, описанной в работе [6]. Для описания структуры молекулы были введены 17 внутренних координат (5 координат растяжения связей —  $Q(\text{CN})$ ,  $Y_1(\text{NO})$ ,  $Y_2(\text{NO})$ ,  $q_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) для связей  $\text{CH}$ ; 3 координаты изменений углов для фрагмента  $\text{C-NO}_2$  —  $\varphi_k$  ( $k = 1, 2$ ) для углов  $\text{CNO}$ ,  $\gamma$  для угла  $\text{ONO}$ ; 6 координат изменений валентных углов метильной группы —  $\sigma_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) для углов  $\text{NCH}$ ,  $\alpha_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) для углов  $\text{HCH}$ ;  $\chi_k$  ( $k = 1, 2$ ) — выхода связи  $\text{NO}$  из плоскости  $\text{CNO}_2$ , и  $\tau$  — координата кручения вокруг связи  $\text{CN}$ ). Для решения обратной задачи производился переход к координатам симметрии следующего вида:

Тип симметрии $A'$		Тип симметрии $A''$	
1	$Q$	7	$\rho_1$
2	$Y_1 + Y_2$	8	$\sigma_2 + \sigma_3$
3	$q_1$	9	$\alpha_{12} + \alpha_{13}$
4	$q_2 + q_3$	10	$\alpha_{23}$
5	$\varphi_1 + \varphi_2$	11	$\chi$
6	$\gamma$	12	$Y_1 - Y_2$
		13	$q_2 - q_3$
		14	$\varphi_1 - \varphi_2$
		15	$\sigma_2 - \sigma_3$
		16	$\alpha_{12} - \alpha_{13}$
		17	$\tau$

С учетом эквивалентности внутренних координат было введено 12 коэффициентов  $\beta$ . В табл. 2 приведены полученные в процессе минимизации величины масштабирующих множителей, а в табл. 3 сопоставлены экспериментальные и рассчитанные с регуляризованными силовыми полями частоты колебаний, причем для двух расчетов (с использованием данных, полученных на уровнях  $\text{HF}/6\text{-}311\text{++G}(2\text{d},2\text{p})$  и  $\text{MP2}/6\text{-}311\text{++G}^{**}$ ) приведены распределения потенциальной энергии (формы колебаний). Поскольку квантовомеханические расчеты

методом Хартри–Фока демонстрируют существенные различия в экспериментальной и теоретической геометрии фрагмента  $\text{C-NO}_2$ , а также не воспроизводят относительное расположение экспериментальных частот  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  в области валентных колебаний фрагмента  $\text{NO}_2$ , то и результаты масштабирования силовых полей отражают существенную недооценку ряда внутримолекулярных взаимодействий на данном теоретическом уровне, сохраняя неверный порядок частот. Квантовомеханический расчет с учетом корреляции электронов ( $\text{MP2}/6\text{-}311\text{++G}^{**}$ ) существенно улучшает воспроизведение как экспериментальной геометрии  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , так и частот колебаний и, в частности, правильно передает относительное расположение всех частот колебаний. Однако решение обратной задачи с использованием масштабирующих коэффициентов не позволяет сохранить свойства квантовомеханического расчета, по-видимому, в силу жесткости модели. Отметим, что в последнем случае ( $\text{MP2}/6\text{-}311\text{++G}^{**}$ ) решение обратной задачи, полученное минимизацией функционала Тихонова в рамках предложенных ранее подходов [1–3], дает решение, вполне удовлетворяющее квантовомеханической картине.

Частичная финансовая поддержка данной работы осуществлена грантами Российского фонда фундаментальных исследований 95-01-00486 и 95-03-08268. Авторы выражают благодарность проф. Ф. Вейнхолду за консультации и возможность проведения квантовомеханических расчетов в Университете Висконсин-Мэдисон (США), поддерживаемых корпорацией IBM (SUR program) и грантом NSF CHE-900-7850.

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные и теоретические геометрические параметры (длины связей в Å, углы в градусах) молекулы метилнитрата

Геометрический параметр	Экспериментальные данные [16], структура $r_z$	Расчет, данная работа			
		$\text{HF}/6\text{-}31\text{++G}^*$ структура $r_e$	$\text{HF}/6\text{-}311\text{++G}^{**}$ структура $r_e$	$\text{HF}/6\text{-}311\text{++G}(2\text{d},2\text{p})$ структура $r_e$	$\text{MP2}/6\text{-}311\text{++G}^{**}$ структура $r_e$
$R(\text{CN})$	$1,488 \pm 0,005$	1,481	1,484	1,479	1,493
$R(\text{NO})$	$1,230 \pm 0,004$	1,193	1,186	1,186	1,230
$R(\text{CH})$	1,089	1,076	1,077	1,074	1,087
$R(\text{CH}_s)$		1,080	1,082	1,079	1,090
$\angle(\text{ONO})$	$124,9 \pm 0,5$	125,6	125,6	125,6	125,6
$\angle(\text{NCH})$	107,4	107,9	107,9	107,9	107,9
$\angle(\text{NCH}_s)$		106,3	106,3	106,4	107,0
$\angle(\text{HCH})$		113,0	113,1	113,1	112,7
$\angle(\text{HCH}_s)$		110,6	110,7	110,6	110,6
$\phi(\text{C-NO}_2)$	0,0	0,9	0,9	0,7	1,1
Энергия, хартри/моль		-243,671318	-243,736125	-243,747414	-244,478534

Примечание:  $R$  — длина связи,  $\angle$  — валентный угол,  $\phi$  — угол отклонения связи  $\text{CN}$  от плоскости  $\text{NO}_2$ ;  $r_z$  — усредненная структура для нулевого колебательного уровня,  $r_e$  — равновесная структура; индекс  $s$  относится к атому водорода, лежащему в плоскости симметрии.

Т а б л и ц а 2

Величины регуляризованных масштабированных коэффициентов ( $\beta$ )

Тип координаты	HF/6-31++G*	HF/6-311++G**	HF/6-311++G(2d,2p)	MP2/6-311++G**
	$\beta$ ( $\alpha = 10^{-3}$ , $\rho^2 = 3,2 \cdot 10^{-5}$ )	$\beta$ ( $\alpha = 10^{-3}$ , $\rho^2 = 3,0 \cdot 10^{-5}$ )	$\beta$ ( $\alpha = 10^{-3}$ , $\rho^2 = 2,6 \cdot 10^{-5}$ )	$\beta$ ( $\alpha = 10^{-6}$ , $\rho^2 = 8,6 \cdot 10^{-4}$ )
Q	0,88	0,86	0,88	1,17
Y	0,84	0,85	0,86	0,86
q	0,90	0,92	0,92	0,95
q <sub>s</sub>	0,91	0,92	0,92	0,95
φ	0,92	0,91	0,91	0,99
γ	0,92	0,92	0,89	0,90
σ	0,90	0,90	0,89	0,98
σ <sub>s</sub>	0,88	0,89	0,91	0,96
α <sub>s</sub>	0,89	0,86	0,85	0,96
α	0,84	0,90	0,90	0,96
χ	0,88	0,87	0,86	1,02
τ	1,00	1,00	1,00	1,00

Примечание:  $\beta$  — регуляризованный масштабированный множитель;  $\alpha$  — параметр регуляризации;  $\rho^2$  — норма  $\|A_n F_n^\alpha - \Lambda_\delta\|^2$ ;  $\delta$  — экспериментальная погрешность ( $\delta^2 = 6 \cdot 10^{-5}$ ), индекс  $s$  относится к атому водорода, лежащему в плоскости симметрии.

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные ( $\nu_e$ , см<sup>-1</sup>) и рассчитанные с регуляризованными силовыми полями ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>) частоты и распределение потенциальной энергии (РПЭ, %) нитрометана

Тип симметрии	Отнесение	Эксперимент [17,18] $\nu_e$	Расчет HF/6-31++G* $\nu$	Расчет HF/6-311++G** $\nu$	Расчет HF/6-311++G(2d,2p)		Расчет MP2/6-311++G**	
					$\nu$	РПЭ, %	$\nu$	РПЭ, %
A'	CH <sub>3</sub> (str)	3044	3049	3049	3046	100q	3055	100q
	CH <sub>3</sub> (str)	2966	2961	2961	2964	100q	2952	100q
	CH <sub>3</sub> (def)	1438,3	1409	1409	1409	73α, 27σ	1440	73α, 27β
	NO <sub>2</sub> (str)	1410	1437	1437	1442	70q, 13Q	1356	64Y, 16γ, 11Q
	CH <sub>3</sub> (def)	1375,7	1376	1377	1376	60α, 38σ	1397	60α, 37σ
	CH <sub>3</sub> (rock)	1119,2	1120	1120	1120	73σ, 16χ	1124	77σ, 13χ
	CN(str)	922,1	921	923	922	40Q, 27q, 21γ	952	37Q, 60Y
	NO <sub>2</sub> (def)	661,2	664	661	660	61Q, 19γ, 11χ	667	13Q, 52γ, 11χ
	NO <sub>2</sub> (out-of-pl)	607,2	607	607	608	75χ	607	72χ
A''	CH <sub>2</sub> (str)	3078	3078	3078	3358	100q	3080	100q
	NO <sub>2</sub> (str)	1562	1564	1563	1825	80Y, 12σ	1555	84Y, 8σ
	CH <sub>3</sub> (def)	1428,2	1429	1429	1585	91α	1433	88α
	CH <sub>3</sub> (rock)	1101,5	1101	1100	1221	77σ, 13Y	1107	79σ, 8Y
	NO <sub>2</sub> (rock)	483,4	484	484	531	89φ	483	90φ
	CN(tors)	(40±10)	30	28	28	99τ	46	99τ

Примечание: обозначения str, def, rock, out-of-pl и tors соответствуют валентному, деформационному, маятниковому, внеплоскостному и крутильному колебаниям.

## Литература

1. Кочиков И.В., Кураמיшина Г.М., Ягола А.Г. // ЖВМ и МФ. 1987. 27, №1. С. 1651.
2. Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Pentin Yu.A., Yagola A.G. // J. Mol. Struct. 1992. 272. P. 13.
3. Кочиков И.В., Курамишина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г. Обратные задачи колебательной спектроскопии. М., 1993.
4. Тихонов А.Н., Леонов А.С., Ягола А.Г. Нелинейные некорректные задачи. М., 1995.
5. Tikhonov A.N., Goncharov A.V., Stepanov V.V., Yagola A.G. Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems. Dordrecht, 1995.
6. Kuramshina G.M., Weinhold F., Kochikov I.V. et al. // J. Chem. Phys. 1994. 100, N2. P. 1414.
7. Курамишина Г.М., Вейнхолд Ф., Кочиков И.В. и др. // Журн. физ. химии. 1994. 68, №3. С. 401.
8. Курамишина Г.М., Ягола А.Г. // Журн. структ. химии. 1997. 36, №2. С. 221.
9. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1983. 105. P. 7037.
10. Stepanova A.V., Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Yagola A.G. // Computer Assistance to Chemical Research: Book of Abstracts. Moscow, 1996. P. 52.
11. Пиеничный Б.Н., Данилин Ю.М. Численные методы в экстремальных задачах. М., 1975.
12. Леонов А.С. // ЖВМ и МФ. 1979. 19, №6. С. 1363.
13. Леонов А.С. // ДАН СССР. 1982. 262, №6. С. 1306.
14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 92/DFT, Revision G.3. Pittsburgh PA, 1993.
15. Möller C., Plesset M.S. // Phys. Rev. 1934. 46. P. 618.
16. Cox P.A. // J. Mol. Struct. 1983. 97. P. 61.
17. McKean D.C., Watt R.A. // J. Mol. Spectr. 1976. 61. P. 184.
18. Jacox M. E. // J. Phys. Chem. 1983. 87. P. 3126.

Поступила в редакцию  
20.02.97