

doi 10.26089/NumMet.2024s05

УДК 517.983; 519.6; 543.424.2

## Нелинейные обратные задачи колебательной спектроскопии

**Г. М. Курамшина**

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
химический факультет, кафедра физической химии, Москва, Российская Федерация

ORCID: 0000-0002-4044-471X, e-mail: kuramshi@phys.chem.msu.ru

**А. Г. Ягола**

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
физический факультет, кафедра математики, Москва, Российская Федерация

ORCID: 0000-0001-6942-2138, e-mail: yagola@physics.msu.ru

**Аннотация:** В обзоре изложены основные математические результаты, необходимые для обработки данных колебательной спектроскопии и расчетов молекулярных силовых полей в рамках теории регуляризации нелинейных некорректных задач при совместном анализе данных, полученных методом колебательной спектроскопии и другими структурными методами с привлечением результатов квантово-механических расчетов.

**Ключевые слова:** некорректные обратные задачи.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета “Математический анализ сложных систем” (проект 23–Ш05–23 “Прямые и обратные спектральные задачи в математической физике”).

**Для цитирования:** Курамшина Г.М., Ягола А.Г. Нелинейные обратные задачи колебательной спектроскопии // Вычислительные методы и программирование. 2024. Специальный выпуск. 62–81. doi 10.26089/NumMet.2024s05.

---

## Nonlinear inverse problems of vibrational spectroscopy

**Gulnara M. Kuramshina**

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry,  
Department of Physical Chemistry, Moscow, Russia

ORCID: 0000-0002-4044-471X, e-mail: kuramshi@phys.chem.msu.ru

**Anatoly G. Yagola**

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics,  
Department of Mathematics, Moscow, Russia

ORCID: 0000-0001-6942-2138, e-mail: yagola@physics.msu.ru

**Abstract:** The review presents the main mathematical results necessary for processing vibrational spectroscopy data and calculating molecular force fields within the framework of the theory of regularization of nonlinear ill-posed problems in the joint analysis of data obtained by vibrational spectroscopy and other structural methods using the results of quantum mechanical calculations.

**Keywords:** ill-posed inverse problems.

**Acknowledgements:** The work was supported by the Interdisciplinary Scientific and Educational School of Moscow University “Mathematical Analysis of Complex Systems” (project 23–Ш05–23 “Direct and Inverse Spectral Problems in Mathematical Physics”).

**For citation:** G. M. Kuramshina, A. G. Yagola, “Nonlinear inverse problems of vibrational spectroscopy,” Numerical Methods and Programming. 2024. Special Issue. 62–81. doi 10.26089/NumMet.2024s05.



**1. Введение.** Колебательная спектроскопия изучает взаимодействие инфракрасного излучения с веществом при поглощении, излучении или отражении и используется для изучения и идентификации химических веществ или функциональных групп во всех агрегатных состояниях, как для характеристики новых материалов, так и для идентификации и проверки известных и неизвестных образцов. Основными методами колебательной спектроскопии являются методы инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния. При изучении этих спектров в рамках молекулярной модели возникают задачи, связанные с восстановлением параметров потенциальной функции (или молекулярного силового поля) на основе анализа молекулярных колебательных спектров.

Эти задачи приводят к операторному уравнению стандартного вида

$$Az = u, \tag{1}$$

где  $A$  — оператор, определяемый выбором математической модели явления,  $z \in Z$ ,  $u \in U$ . Здесь  $Z$  — множество свойств определяемого объекта,  $U$  — множество экспериментальных данных; полагаем, что  $Z$  и  $U$  — нормированные пространства. Подобные задачи относятся к классу обратных задач и часто являются некорректно поставленными. По определению Адамара (1932 г.) корректно поставленная задача [1] должна удовлетворять следующим требованиям:

- 1) уравнение (1) разрешимо для любого  $u \in U$ ;
- 2) решение является единственным;
- 3) решение является устойчивым, т.е. малые возмущения  $u$  приводят к малым возмущениям  $z$ .

Если какое-либо из условий 1)–3) не выполнено, задача является некорректно поставленной. Для решения некорректных задач классические методы решения уравнения (1) непригодны, так как ошибки в экспериментальных данных (например, малые возмущения в измеряемых величинах) могут привести к большому, а иногда и сколь угодно большому возмущениям в решении.

Ниже приведен краткий обзор предложенных в наших работах устойчивых методов решения обратных задач колебательной спектроскопии, созданных в рамках теории нелинейных некорректно поставленных задач. Оказалось, что обратные задачи, возникающие при обработке данных колебательной спектроскопии, относятся к классу некорректных. Выбор данных задач объясняется важной ролью понятия о молекулярном силовом поле в определении свойств молекулы, в частности молекулярного колебательного спектра [2]. Для расчета полного квадратичного силового поля предложено множество приближений, создано и использовано на практике множество вычислительных программ [3–14]. Обычно некорректный характер обратных колебательных задач приводил к некоторой степени субъективизма, который был связан в основном с ограничениями, налагаемыми на решение для получения физически значимых результатов. В рамках этих подходов были предложены различные модели молекулярных силовых полей и рассчитано большое количество матриц силовых постоянных (параметров, связанных с потенциальной энергией молекулы) для различных серий соединений. Эти матрицы выбирались так, чтобы удовлетворять либо экспериментальным данным, либо заранее известным, но не сформулированным явно критериям физически значимого решения.

В результате возникала ситуация (в частности, для сложных многоатомных молекул), когда использованные в расчетах различные спонтанные методы решения обратных задач приводили к противоречивым силовым полям, поскольку разные исследователи выбирали различающиеся критерии физической значимости решений, а также из-за того, что использованные численные методы решения обратной задачи являлись неустойчивыми по отношению к малым возмущениям входной информации.

В наших публикациях, в которых рассматривались обратные задачи обработки данных колебательной спектроскопии, были сформулированы и формализованы возможные очевидные (и не столь очевидные) модельные предположения о характере силовых полей, широко используемых в колебательной спектроскопии. На основе этой формализации в рамках теории регуляризации Тихонова [15, 16] нами был предложен принцип выбора единственного решения из множества решений при проведении расчетов силовых полей многоатомных молекул на основе экспериментальных данных. Этот принцип мы сформулировали в терминах близости решения к заданной матрице силовых постоянных, удовлетворяющей всем априорным предположениям о модельных характеристиках решения.

В дополнение к теоретическим соображениям также были исследованы устойчивые численные методы, основанные на методе регуляризации Тихонова, для расчета силовых полей многоатомных молекул на основе экспериментальных данных. Ниже приведены некоторые полученные основные математиче-

ские результаты в области применения теории регуляризации для расчетов силовых полей многоатомных молекул и численные иллюстрации для конкретных молекулярных моделей.

**2. Молекулярные силовые поля и экспериментальные источники информации.** Колебательные спектры, которые, в основном, изучают методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, представляют очень важный источник знаний о молекулярной структуре. Основой для интерпретации колебательных спектров является нерелятивистская квантовая механика [2], исследованию и интерпретации колебаний молекул посвящено множество монографий [3–14, 17]. При анализе экспериментальных спектральных данных возникает ряд обратных задач, среди которых одной из важнейших является обратная колебательная задача — задача определения параметров молекулярного силового поля по известным экспериментальным данным. В число этих данных, кроме частот колебаний молекулы, также входят сдвиги частот молекул при изотопозамещении, кориолисовы постоянные, постоянные центробежных искажений и т.д. Знание молекулярных силовых полей дает возможность прогнозировать спектры, термодинамические функции и другие свойства для еще не исследованных соединений, а также, очевидно, способствует развитию физических моделей в теории молекулярного строения.

Кратко рассмотрим физическую модель колебаний молекул. Идея силового поля молекулы возникла при рассмотрении молекулы как механической системы ядер, в которой все взаимодействия электронов включены в эффективную потенциальную функцию  $U(q_1, \dots, q_n)$ . Набор из  $n = 3N - 6$  обобщенных координат  $\mathbf{q} = \{q_1, \dots, q_n\}$  вводится для описания взаимного расположения  $N$  атомных ядер молекулы. Вместе с ядерными массами эта функция определяет важнейшие свойства молекулы. В частности, равновесная конфигурация молекулы соответствует минимуму потенциальной энергии молекулы:

$$\text{grad } U = 0.$$

Можно определить координаты  $\mathbf{q} = \{q_1, \dots, q_n\}$  так, чтобы в равновесной конфигурации молекулы они равнялись нулю, тогда будет справедливо следующее разложение:

$$U(q_1, \dots, q_n) = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n f_{ij} q_i q_j + O(\|\mathbf{q}\|^3), \quad (2)$$

где  $U_0$  — некоторая константа, а величины коэффициентов  $f_{ij}$  (силовых постоянных — вторых производных потенциальной энергии по выбранным координатам в точке равновесия)

$$f_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j}, \quad i, j = 1, \dots, n, \quad \mathbf{q} = \mathbf{0},$$

составляют положительно определенную матрицу  $F$ , которая называется матрицей силовых постоянных и определяет все молекулярные характеристики, связанные с малыми колебаниями. Математически понятие силового поля можно получить с помощью адиабатической теории возмущений с использованием малого параметра, связанного с отношением массы электрона к массе ядер. В рамках этого приближения можно показать, что ядра атомов, образующих молекулу, могут рассматриваться как частицы, движущиеся в силовом поле, определяемом функцией потенциальной энергии (2).

Молекулярное силовое поле обычно используют с целью проверки обоснованности различных модельных предположений, вводимых спектроскопистами для аппроксимации потенциальной функции, а также предсказания колебательных спектров интересующих исследователя молекул (в том числе еще не наблюдаемых) на основе фундаментальных свойств силового поля, таких, как его изотопическая инвариантность и приближительная переносимость конкретных силовых постоянных в ряду родственных соединений.

Для расчета силового поля используется ряд экспериментальных данных, основными из которых являются спектральные частоты  $\omega$ , получаемые из исследований колебательных спектров (инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния), которые связаны с матрицей силовых постоянных  $F$  уравнением на собственные значения

$$GFL = L\Lambda, \quad (3)$$

где  $\Lambda = \text{diag}\{\omega_1, \dots, \omega_n\}$  представляет собой диагональную матрицу, состоящую из квадратов частот нормальных колебаний молекул,  $G$  — матрица кинетической энергии в импульсном представлении, которая зависит только от ядерных масс и равновесной конфигурации (предполагается, что она известна в определенных пределах погрешности).



Матрица собственных векторов  $L$  характеризует форму каждого нормального колебания, т.е. относительные амплитуды колебаний с точки зрения классической механики. Хотя уравнение (3) является основным источником данных, определяющих силовые постоянные, очевидно, что (за исключением двухатомных молекул)  $n(n + 1)/2$  элементов симметричной матрицы  $F$  не могут быть найдены из  $n$  частот нормальных колебаний молекулы  $\omega_1, \dots, \omega_n$ . Это привело, с одной стороны, к попыткам использовать некоторые модельные предположения о структуре матрицы  $F$ , а с другой стороны, к введению в схемы расчетов матриц силовых постоянных дополнительных экспериментальных данных, основными из которых являются колебательные спектры изотопозамещенных молекул. Поскольку в рассмотренных приближениях силовое поле молекулы не зависит от ядерных масс, для спектров  $m$  изотопных разновидностей молекул вместо уравнения (3) имеем систему

$$G_i F_i \Lambda_i = L_i \Lambda_i, \quad (4)$$

где индексы  $i = 1, \dots, m$  относятся к различным изотопомерам молекулы. Обычно введение данных для частот колебаний изотопозамещенных аналогов молекулы приводит к ограниченному числу независимых уравнений в системе (4), оставляя обратную задачу недоопределенной. Для повышения обусловленности задачи привлекают имеющиеся дополнительные экспериментальные данные. В частности, информацию о силах в молекуле можно получить из данных по постоянным Кориолиса, которые характеризуют колебательно-вращательное взаимодействие в молекуле. Они связаны с матрицей  $F$  через собственные векторы  $L$  задачи (3) следующим выражением:

$$\zeta = \frac{1}{\mathcal{M}^2} L^* A M A^* L, \quad (5)$$

где  $\zeta$  — матрица с векторными элементами, состоящими из постоянных Кориолиса,  $M$  — диагональная матрица ядерных масс,  $\mathcal{M}$  — сумма ядерных масс молекулы,  $A$  ( $A^*$  — транспонированная матрица) — матрица связи декартовых смещений атомов с естественными координатами  $\mathbf{q}$ , вводимыми для равновесной конфигурации молекулы. Аналогичным образом можно связать элементы матрицы силовых постоянных  $F$  с рядом других измеряемых величин, например с такими, как среднеквадратичные амплитуды колебаний (получаемыми из данных газовой электронографии), которые можно рассчитать по собственным значениям и собственным векторам (3). В приближении малых колебаний, при разложении межъядерных расстояний в быстро сходящиеся ряды по координатам ядер, молекулярную составляющую интенсивности рассеяния  $M(s)$  [17] можно представить в виде

$$M(s) = \sum_{k;m>k}^N g_{km}(s) \int_0^{+\infty} \exp \left[ -\frac{1}{2} l_{km}^2 s^2 \right] \frac{\sin(sr_{km} - s^3 \kappa_{km})}{sr_{km}} dr_{km}, \quad (6)$$

где индексы  $k, m$  нумеруют атомы молекулы,  $r_{km}$  — усредненные межъядерные расстояния,  $l_{km}$  — среднеквадратичные амплитуды изменений расстояний,  $\kappa_{km}$  — факторы асимметрии для каждой пары атомов в молекуле (независимо от наличия связей между ними). Все эти параметры усредняются по ансамблю молекул при данной температуре. Факторы атомного рассеяния  $g_{km}(s)$  рассчитываются для каждой пары атомов и могут быть получены из таблиц. В потенциальном подходе для интерпретации электронографического эксперимента все входящие в (6) величины выражают через параметры равновесной геометрии и силового поля молекулы.

Рассмотренные выше экспериментальные величины (частоты изотопомеров, постоянные Кориолиса, среднеквадратичные амплитуды) являются очень важной взаимно дополняющей информацией при расчете силового поля молекулы, поскольку их значения не зависят от каких-либо дополнительных неизвестных параметров.

**3. *Ab initio* расчеты силовых полей.** В течение последних трех десятилетий активно развиваются квантово-химические методы расчетов силовых полей многоатомных молекул непосредственно из уравнения Шредингера. Проведение таких вычислений для многоатомных молекулярных систем, представляющих интерес в современной химии, требует использования большого ряда ограничений, которые влияют на точность результатов, так как увеличение числа атомов в молекуле (соответственно, числа колебательных степеней свободы ядерного движения) приводит к существенному усложнению задачи и снижает точность расчетов. В ряде случаев (как правило, для не очень больших систем) доступны неэмпирические (*ab initio*) расчеты, которые позволяют предсказать частоты в пределах экспериментальной

ошибки (например, в пределах 1% — ошибок обычного гармонического приближения). В целом, развитие квантово-химических расчетов силового поля и их внедрение в практику экспериментальной спектроскопии в последние десятилетия было достаточно быстрым благодаря появлению эффективных быстродействующих компьютеров. Появилась возможность проводить расчеты в рамках модели самосогласованного поля Хартри–Фока (HF) (представляющей умеренный уровень нерелятивистской теории расчетов) для достаточно больших молекул, включающих десятки “тяжелых” (т.е. отличающихся от водорода) атомов, с приемлемым для интерпретации экспериментальных спектров уровнем точности. Однако это приближение не учитывает корреляцию электронов, поэтому проблема получения улучшенных теоретических результатов (например, с ошибками, сравнимыми с ошибками эксперимента) остается серьезной проблемой для химиков-теоретиков. Точность расчетов в рамках теории Хартри–Фока существенно отличается от экспериментальных данных, расчеты часто дают весьма заметные ошибки в геометрии (около 0.05 Å по длинам связей, 5° по валентным углам) и, соответственно, по молекулярным силовым постоянным, сдвиги расчетных частот по сравнению с экспериментальными частотами могут достигать ~ 10% и выше.

Быстрое развитие компьютерных возможностей и новых методов квантово-химических расчетов, появление мощных программ GAUSSIAN [18], которые произошли в последние два десятилетия, открыли путь к массовым квантово-химическим расчетам многоатомных молекул и, соответственно, квадратичных силовых полей. Эти расчеты, даже имеющие не всегда достаточный уровень точности, остаются важным источником информации для разработки теоретических моделей, которые используются при анализе структуры и динамики молекул, а также находят широкое практическое применение при совместной обработке теоретических и экспериментальных данных. Квантово-механические расчеты *ab initio* позволяют получить информацию, имеющую ясный физический смысл, а использование развитых теоретических уровней (с учетом электронной корреляции и т.п.) дает возможность удовлетворительно воспроизвести закономерности экспериментальных данных структурной и колебательной спектроскопии.

Однако при расчетах больших молекулярных систем, включающих десятки и сотни “тяжелых” атомов, для которых пока даже лучшие результаты *ab initio* расчетов существенно отличаются от экспериментальных данных, остается необходимость использовать специальные эмпирические поправки, что, конечно, выводит эти расчеты на уровень полумпирических приближений и, в принципе, может приводить к потере важной физической информации. На наш взгляд, для таких систем наиболее предпочтительным является подход, в котором реализуется совместное использование экспериментальных и теоретических данных на основе устойчивых численных методов, гарантирующих получение решений, сохраняющих наиболее важные свойства потенциальных поверхностей, рассчитанных неэмпирическими методами. В рамках предложенных нами подходов и разработанных методов для интерпретации экспериментальных данных структурной химии были реализованы эффективные способы использования результатов расчетов *ab initio*, доступных в настоящее время.

**4. Математическая постановка обратной колебательной задачи.** Общая математическая постановка обсуждаемой задачи дана ниже [19–21]. Рассматриваются уравнения (3)–(5) или некоторая их часть (в зависимости от имеющихся экспериментальных данных) как одно операторное уравнение

$$AF = \Lambda, \quad (7)$$

в котором нелинейный оператор  $A$  отображает действительную симметричную матрицу  $F$  в набор собственных значений (3) или (4), постоянные Кориолиса (5), среднеквадратичные амплитуды колебаний (6) и т.д. Этот набор данных можно представить в виде вектора в конечномерном пространстве  $R^l$ , где  $l$  — число известных экспериментальных данных. Матрица  $F$  рассматривается как вектор в конечномерном пространстве  $Z$ , состоящем либо из элементов матрицы  $F$ , либо из величин, с помощью которых выполнена параметризация матрицы. Можно заметить, что операторное уравнение (7), вообще говоря, не удовлетворяет ни одному из следующих условий корректности задачи.

1. *Разрешимость задачи.* Легко видеть, что, например, система (4), определенная для разных молекулярных изотопмеров, является совместной лишь при выполнении условия (т.н. правила произведения [8])

$$\frac{\det G_i}{\det \Lambda_i} = \text{const}, \quad i = 1, \dots, m,$$

где  $m$  — число изотопмеров. Это условие может нарушаться как из-за ошибок измерения частот изотопмеров в эксперименте, так и из-за неточного задания геометрии молекул в матрице  $G_i$  или





(при отсутствии точных экспериментальных данных) из-за ангармонизма колебаний, которые не учитываются оператором в уравнении (7). Поэтому матрица  $F$ , которая воспроизводит частоты всех изотопомеров в пределах ошибок эксперимента, может не существовать.

2. *Единственность решения задачи.* Если известны только частоты колебаний одного изотопомера молекулы, уравнение (7) сводится к обратной задаче на собственные значения (3); следовательно, если матрица  $G$  не является сингулярной, то в качестве решения (7) можно взять любую матрицу вида

$$F = G^{-\frac{1}{2}} C^* \Lambda C G^{-\frac{1}{2}},$$

где  $C$  — произвольная ортогональная матрица. В этом случае для выбора определенного (единственного) решения необходимо использовать дополнительную информацию или учитывать некоторые допущения в модели.

3. *Устойчивость решения относительно возмущений экспериментальных данных и оператора  $A$ .* Пример такой неустойчивости легко построить для системы вида (4).

Таким образом, поскольку все три условия корректности, вообще говоря, не выполняются, можно утверждать, что обратная колебательная задача является типичным примером некорректной задачи. Трудности (связанные с отсутствием единственности решения и неустойчивостью решения по отношению к возмущениям экспериментальных данных), которые возникают при расчете силового поля многоатомной молекулы, обсуждались активно в 70–90 гг. прошлого века, и был предложен ряд специальных модельных ограничений, которые обычно были основаны на интуиции исследователя. В такой ситуации из-за отсутствия стабильности и однозначности решения часто возникали случаи существенных различий в параметрах силового поля одной и той же молекулы, рассчитанных разными исследователями. Конечно, это вызывало трудности в анализе и сравнении силовых полей в рядах родственных соединений, а также в переносе силовых полей на новые соединения, в итоге приводя к вопросам при интерпретации экспериментальных данных для рядов родственных соединений.

Очевидно, что при анализе рассчитанных силовых полей молекул для того чтобы избежать любого произвола в расчетных силовых постоянных, необходимо использовать устойчивые решения обратной колебательной задачи, которые обладают рядом специфических свойств. Каковы же могут быть “специфические свойства” силовых постоянных или, другими словами, какие дополнительные ограничения на значения силовых постоянных можно наложить при решении обратной задачи?

Наиболее обоснованный и оправданный способ выбора возможных ограничений — это использование сложившихся к настоящему времени в современной теории строения молекул определенных модельных предположений, вытекающих из классической теории химического строения и многолетней практики исследований в этой области, которые подтверждены результатами многих квантово-химических расчетов многоатомных молекул на различных уровнях теории. К таким предположениям (постулатам) можно отнести наблюдаемое в эксперименте и подтвержденное экспериментами монотонное изменение физико-химических свойств в рядах родственных молекул и сохранение свойств отдельных молекулярных фрагментов (в частности, геометрии и частот колебаний) в различных соединениях с учетом ближайшего окружения. Эти модельные предположения также вытекают и из классической теории химического строения, они подтверждены множеством исследований, и их часто используют на практике химики и спектроскописты. С этими свойствами связано такое важное свойство молекулярных силовых полей, как переносимость силовых полей (силовых постоянных) или приближенное их равенство в сходных фрагментах многоатомных молекул.

Рассмотрим возможные способы формализации этих модельных соображений для использования их в расчете силовых полей. Например, модельные предположения могут быть учтены априори заданием матрицы  $F^0$  (см. ниже). В рамках валентно-силового поля некоторые недиагональные элементы матрицы  $F$  могут быть приняты равными нулю, что отражает предположение о незначительности некоторых внутримолекулярных взаимодействий. Для родственных молекул можно ввести некоторые парные равенства силовых постоянных для подобных фрагментов, также некоторые элементы  $F$  могут быть известны из предварительных расчетов и т.д. Поэтому обратную колебательную задачу можно сформулировать следующим образом [19–21]: из множества матриц силовых постоянных, которые удовлетворяют (7), необходимо (следует) выбрать ту матрицу, которая является ближайшей к некоторой априорно заданной матрице  $F^0$ , т.е. найти *нормальное решение*.

Вид задаваемой матрицы  $F^0$  должен соответствовать совокупности модельных требований к получаемому решению обратной задачи и, в частности, включать предположения об относительных величинах, о попарных равенствах или равенствах нулю силовых постоянных для рассматриваемой молекулы и т.п. условий.

Однако для реальной задачи может оказаться, что имеющийся набор экспериментальных данных является несовместным в рамках гармонической модели. Такие случаи могут возникнуть, например, при совместной обработке спектров изотопмеров, когда может проявляться несоответствие экспериментальных частот гармонической модели (ангармоничность колебаний), особенно для соединений с водородными атомами. Несовместность также может наблюдаться при включении дополнительных экспериментальных данных. В таких случаях нами было предложено ставить задачу поиска *нормального псевдорешения* задачи, которое определяется как удовлетворяющая имеющимся экспериментальным данным матрица  $F$  с учетом возможной несовместности, для которой расстояние от  $F$  до заданной матрицы  $F^0$  будет минимальным [20, 21].

Таким образом, с учетом сформулированного выше принципа выбора решения имеем следующую общую постановку рассматриваемой обратной задачи.

Предположим, что даны уравнение (7) и оператор  $A$ , который отображает симметричную и положительно определенную матрицу  $F$  в набор квадратов частот колебаний молекулы (с возможностью включения дополнительных данных для изотопмеров молекулы, а также известных опытных данных по средним амплитудам колебаний, постоянным Кориолиса и т.д.). Количество экспериментальных данных задает размерность вектора  $\Lambda$ . Поскольку симметричная матрица  $F$  определяется  $n(n+1)/2$  элементами, можно рассматривать неизвестные силовые постоянные как вектор размерности  $n(n+1)/2$ . Тогда оператор  $A$  действует из евклидова пространства  $R^{n(n+1)/2}$  в евклидово пространство  $R^l$ . В этих пространствах введем следующие нормы:

$$\|F\| = \sqrt{\sum_{i,j}^n f_{ij}^2}, \quad \|\Lambda\| = \sqrt{\sum_{k=1}^l \lambda_k^2 \rho_k},$$

где  $\rho_k > 0$  — положительные веса,  $f_{ij}$  — элементы матрицы  $F$ ,  $\lambda_k$  ( $k = 1, \dots, l$ ) — компоненты  $\Lambda^*$ .

Оператор  $A$  непрерывен для всех рассматриваемых задач. Если же уравнение (7) имеет неединственные решения или вообще не имеет решения в рамках модели гармонических колебаний из-за ангармонизма колебательных частот, то необходимо действовать следующим образом. Предположим, что имеем заданную матрицу  $F^0$  (вектор размерности  $n(n+1)/2$ ). Необходимо найти *нормальное псевдорешение* уравнения (7): т.е. ищется решение (матрица  $F = \bar{F}_n$ ), для которого  $\min \|F - F^0\|$  достигается при условии, что  $\|AF - \Lambda\| = \mu$ , где  $\mu = \inf_{\{F \in D\}} \|AF - \Lambda\|$  и  $D$  — замкнутый набор априорных ограничений на значения силовых констант. Если никаких ограничений не наложено, то  $D = R^{n(n+1)/2}$ . Если же ограничения есть, то обычно используется термин “нормальное квазирешение”. Мы же будем использовать термин “нормальное псевдорешение” в обоих случаях.

В рассматриваемой постановке задачи приобретает особое значение обоснованный выбор матрицы  $F^0$ , который, очевидно, следует проводить, исходя из априорных соображений относительно свойств искомого возможных решений. При выборе этой матрицы наиболее доступным в настоящее время вариантом для молекул средней размерности является использование результатов приближенных квантово-механических расчетов с учетом постулата классической теории строения молекул о сохранении физико-химических свойств (в частности, геометрических параметров и частот колебаний) в родственных молекулярных фрагментах с учетом типа окружения. Из постулата вытекает свойство переносимости силовых постоянных между подобными фрагментами в ряду родственных соединений. При использовании этих приближений можно матрицу  $F^0$  составить из известных силовых постоянных для групп и фрагментов, которые имеются в анализируемой молекуле. Такие данные по силовым полям можно найти для систем, для которых были выполнены квантово-механические расчеты, или которые рассматривались ранее в эмпирических расчетах.

Обозначим искомое решение (вектор), которое необходимо найти, как  $\bar{F}_n$ ; если этот вектор не является единственным, то набор таких векторов обозначим как  $\{\bar{F}_n\}$ . Можно показать, что если уравнение (7) разрешимо, то  $\mu = 0$ , и остается найти решение уравнения (7), ближайшее к заданному вектору  $F^0$ .

На самом деле нам не известен точный вид ни вектора  $\Lambda$ , ни оператора (матрицы  $G$  или матриц  $G_i$ ). Имеется только вектор  $\Lambda_\delta$ , определенный по экспериментальным данным, такой, что  $\|\Lambda_\delta - \Lambda\| \leq \delta$  (где  $\delta > 0$  — экспериментальная погрешность), а оператор  $A_h$  аппроксимирует оператор  $A$ ;  $h \geq 0$  — параметр,



характеризующий близость  $A_h$  к  $A$ . Неопределенность в операторе  $A$  возникает из-за ошибок определения матрицы  $G$  (или  $G_i$ ), которая рассчитывается по экспериментальным данным о геометрических параметрах равновесной конфигурации, обычно известными с ошибками.

Поэтому возникает задача решения уравнения (7) в случае, когда вместо точных форм оператора  $A$  и вектора  $\mathbf{A}$ , известны только приближения  $A_h$  и  $\mathbf{A}_\delta$  и их ошибки  $(h, \delta)$ . Необходимо найти вектор  $\mathbf{F}_{h,\delta}$ , т.е. аппроксимацию точного решения  $\mathbf{F}_n$ .

Трудности решения этой задачи связаны с некорректностью ее постановки. Современная теория решения некорректных задач, которая была основана А. Н. Тихоновым [15, 16] и развита многими авторами, утверждает, что при разработке устойчивых методов решения некорректных задач необходимо понимание того, что эти задачи обычно бывают *недоопределенными*. Поэтому для решения подобных задач приходится использовать дополнительную информацию и обязательно формулировать некие обоснованные критерии выбора приближенного решения.

Если такие критерии определены и математически формализованы, то можно построить устойчивые методы решения некорректных задач — *регуляризирующие алгоритмы*, которые должны гарантировать сходимость полученных решений к точному нормальному решению невозмущенной системы (7) при стремлении ошибок к нулю. Алгоритмы такого типа можно построить с помощью метода регуляризации Тихонова [22–25].

**5. Регуляризирующий алгоритм для систем линейных алгебраических уравнений.** Для простоты изложения рассмотрим сначала линейную задачу в конечномерных пространствах, т.е. систему линейных алгебраических уравнений. Рассмотрим следующую задачу:

$$A_h z = u_\delta, \tag{8}$$

$$\|A - A_h\| \leq h, \quad \|u - u_\delta\| \leq \delta,$$

где  $A$  и  $u$  — точные матрица и вектор правой части, а  $h \geq 0$ ,  $\delta > 0$  — ошибки. Для упрощения обозначим  $\eta = (h, \delta)$ . Мы хотим построить устойчивый метод решения системы (8), используя приближенные данные  $A_h$ ,  $u_\delta$  и  $\eta$ , т.е. найти приближенное решение  $z_\eta$  такое, что  $z_\eta \rightarrow \tilde{z}_n$  при  $\eta \rightarrow 0$ , где  $\tilde{z}_n$  — точное нормальное решение (псевдорешение) системы (8).

Такой устойчивый метод называется регуляризирующим алгоритмом. В общем случае регуляризирующий алгоритм можно определить следующим образом:  $R(A_h, u_\delta, h, \delta)$  является регуляризирующим алгоритмом (или регуляризирующим оператором) для решения задачи (8), если  $R$  определен для любого вектора  $u_\delta$ , матрицы  $A_h$ , неотрицательных чисел  $\delta$ ,  $h$  и

$$z_\eta = R(A_h, u_\delta, h, \delta) \xrightarrow{\eta \rightarrow 0} \tilde{z}_n.$$

Набор данных  $(A_h, u_\delta, h, \delta)$  представляет собой минимально необходимую информацию для построения регуляризирующего алгоритма. Для конечномерных линейных задач можно пренебречь ошибкой  $\delta$ , но без знания  $h$  построение регуляризирующих алгоритмов невозможно, как было доказано в [23–27]. Если известна какая-то дополнительная информация о решении, полезно включить ее в формулировку задачи; это может привести к созданию другого регуляризирующего алгоритма или даже задача может стать корректной (тогда ее можно будет решить без знания ошибок  $\delta$ ,  $h$ ). Например, если из априорных соображений известен ранг матрицы  $A$  или  $A^+$  (т.е. число ненулевых собственных значений матрицы  $A^+$  или, что то же самое, сингулярных значений матрицы  $A$ ), это знание может быть использовано для построения регуляризирующего алгоритма. На практике же ранг  $A$  обычно неизвестен.

Будем действовать следующим образом: дадим описание всей совокупности приближенных решений задачи (8), а затем сформулируем критерии выбора определенного приближенного решения из этого множества. Сначала рассмотрим ситуацию, когда  $h = 0$  (соответствующую точному заданию матрицы  $A$ ) и одновременно  $\mu = 0$  (это означает, что система совместна).

Множество приближенных решений задачи (8) можно определить как набор векторов, для которых выполняется неравенство  $\|A_h z - u_\delta\| \leq \delta$ . Обозначим это множество как  $Z_\eta$ . Очевидно,  $\tilde{z}_n \in Z_\eta$ , где  $\tilde{z}_n$  — точное нормальное псевдорешение задачи (8). Если выбрать из этого множества вектор  $z_\delta$ , минимально отклоняющийся от нуля, то можно доказать, что  $z_\delta \rightarrow \tilde{z}_n$  при  $\delta \rightarrow 0$ .

В общем случае для  $h \geq 0$  и  $\mu \geq 0$  определение множества приближенных решений несколько сложнее:  $z \in Z_\eta$ , если  $z$  совместимо с неравенством

$$\|A_h z - u_\delta\| \leq \delta + h\|z\| + \tilde{\mu}_\eta, \tag{9}$$



где  $\tilde{\mu}_\eta$  является верхней оценкой для  $\mu$  такой, что  $\tilde{\mu}_\eta \geq \mu$ ,  $\tilde{\mu}_\eta \rightarrow \mu$  при  $\eta \rightarrow 0$ ;  $\tilde{\mu}_\eta$  можно вычислить, например, следующим образом [26, 27]:

$$\tilde{\mu}_\eta = \min(\delta + h\|z\| + \|A_h z - u_\delta\|).$$

Теперь возникает новая задача: найти решение  $z_\eta \in Z_\eta$  такое, что

$$z_\eta = \operatorname{argmin} \|z\|, \quad z \in Z_\eta, \tag{10}$$

т.е. выбрать вектор, который является ближайшим к нулю и удовлетворяет неравенству (9). Такой вектор существует и единственен. Выбор вектора таким способом называется методом обобщенной невязки [28]. Можно доказать, что  $z_\eta \rightarrow \tilde{z}_n$  при  $\eta \rightarrow 0$ .

Рассмотрим другой способ устойчивого построения нормального псевдорешения задачи (8). Следующая функция является функционалом Тихонова [23, 24]

$$M^\alpha[z] = \|A_h z - u_\delta\|^2 + \alpha\|z\|^2, \tag{11}$$

где  $\alpha > 0$  — параметр регуляризации. Первое слагаемое показывает, насколько хорошо вектор удовлетворяет уравнению  $A_h z = u_\delta$ . Второе слагаемое оценивает отклонение решения от нуля (т.н. “стабилизатор” функционала Тихонова). Рассмотрим экстремальную задачу нахождения  $\min M^\alpha[z]$ . Экстремаль, т.е. элемент, минимизирующий функционал  $M^\alpha[z]$ , существует для любого  $\alpha > 0$  и является единственным. Обозначим его  $z_\eta^\alpha$ .

Для нахождения экстремали  $z_\eta^\alpha$  могут быть использованы известные методы минимизации квадратичных функционалов в конечномерных пространствах, например метод сопряженных градиентов [26]. Или можно вычислить градиент

$$(M^\alpha[z])' = 2(A_h^* A_h z + \alpha z - A_h^* u_\delta)$$

и получить уравнение для экстремали как стационарной точки функционала:

$$(M^\alpha[z])' = 0,$$

или, что то же самое,

$$(A_h^* A_h + \alpha E)z = A_h^* u_\delta.$$

Полученное уравнение имеет решение

$$z_\eta^\alpha = (A_h^* A_h + \alpha E)^{-1} A_h^* u_\delta.$$

Это похоже на метод псевдообращения, но величина  $\alpha$  не уменьшается до нуля произвольным образом; ее значение должно быть связано с величинами погрешностей  $h$  и  $\delta$ .

Учитывая специфику матрицы  $(A_h^* A_h + \alpha E)$  (она симметрична и положительно определена), для ее обращения можно использовать эффективные численные методы [25]. Необходимо, чтобы значение параметра  $\alpha$  было зависимым от ошибок таким образом, чтобы  $z_\eta^\alpha \rightarrow \tilde{z}_n$  при  $\eta \rightarrow 0$ .

Это можно сделать разными способами; рассмотрим только один из них. Для экстремали функционала (11) определим функцию

$$\rho_\eta(\alpha) = \|A_h z_\eta^\alpha - u_\delta\| - \tilde{\mu}_\eta - (\delta + h\|z_\eta^\alpha\|).$$

Эта функция называется обобщенной невязкой и была введена и исследована в [25, 26].

Пусть

$$\|u_\delta\| \geq \tilde{\mu}_\eta + \delta.$$

Иначе  $z_\eta$ , которое является приближенным нормальным псевдорешением задачи (8), естественно, следует положить равным нулю.

Оказывается, что функция  $\rho_\eta(\alpha)$  непрерывна при  $\alpha > 0$ , монотонно возрастает, а ее значения заполняют интервал  $(-\delta, \|u_\delta\| - \delta - \tilde{\mu}_\eta)$ . Следовательно, уравнение

$$\rho_\eta(\alpha) = 0$$



имеет единственный корень. Обозначим этот корень как  $\alpha(\eta)$ . Для его нахождения можно использовать известные методы решения трансцендентных уравнений с монотонными непрерывными функциями одной переменной (например, методы деления отрезка пополам, золотого сечения или другие методы [25]).

Можно доказать, что  $z_\eta^{\alpha(\eta)} \rightarrow \bar{z}_n$  при  $\eta \rightarrow 0$ , так что построенный алгоритм является регуляризирующим в смысле Тихонова. Такая стратегия выбора параметра регуляризации называется обобщенным принципом невязки [28–31]. Если вспомнить обобщенный метод невязки (10), то окажется, что решение задачи (10), т.е.  $z_\eta$ , равное  $z_\eta^{\alpha(\eta)}$ , является экстремалью функционала Тихонова со значением параметра  $\alpha$ , выбранным с помощью обобщенного принципа невязки. Таким образом, метод обобщенной невязки и принцип обобщенной невязки эквивалентны [30–36].

**6. Регуляризирующий алгоритм для решения обратной колебательной задачи.** Рассматриваемая нами обратная задача построения силового поля молекулы по экспериментальным данным относится к числу нелинейных конечномерных задач. Изложение теории и методов решения нелинейных некорректных задач дано в [26].

В течение многих лет обработка и интерпретация экспериментальных данных спектрального и структурного эксперимента выполнялась с помощью методов подбора на основе т.н. “стихийной” регуляризации. Обычно использовалась достаточно жесткая параметризация силовых полей, которая могла привести к постановке хорошо обусловленной задачи. Аналогичные приемы использовались и в процедуре уточнения квантово-механических силовых полей с помощью масштабирования. Однако подобные подходы не меняют суть проблемы, так как при наличии используемых различных жестких условий задача остается некорректно поставленной, а введение жестких ограничений на множество решений задачи обычно увеличивает несовместность задачи и не приводит к единственности решения (псевдорешения [25]). Доступность результатов квантово-механических расчетов, из которых можно получить более полную, чем из эксперимента, информацию о внутримолекулярных взаимодействиях, существенно изменяет ситуацию и дает возможность пользоваться более сложными моделями для интерпретации опытных данных. Практически во всех работах по исследованию структуры и спектров молекул в настоящее время используют результаты квантово-механических расчетов как основу для интерпретации экспериментальных результатов, тем самым решение обратных задач сводится к получению поправок к теоретическим данным. Очевидно, что в таких постановках обратных задач необходимо принимать во внимание, что квантово-химические расчеты многоатомных молекул носят приближенный характер, ряд важных эффектов в рассматриваемых системах не учитывается. Рассчитанные таким образом величины не всегда можно непосредственно сопоставлять с экспериментальными и используемые теоретические модели могут требовать специальной адаптации. Кроме того, точность рутинных теоретических расчетов, как правило, не слишком высокая, существенно ниже экспериментальной, поэтому для непосредственного использования данных квантово-химических расчетов, в частности для интерпретации колебательных спектров многоатомных систем, обычно приходится вводить некие подгоночные параметры, иногда же расчетные данные используют вместе с экспериментальной информацией с учетом условной “погрешности” расчета.

На основе изложенного выше подхода к решению обратных задач колебательной спектроскопии был создан комплекс программ [37–48], в котором реализованы регуляризирующие алгоритмы решения задач колебательной спектроскопии. Комплекс имеет широкие возможности для решения обратных задач структурной химии в различных постановках, в том числе и в рамках традиционных приближений, используемых в молекулярной спектроскопии и электронографии [49–62]. В основе комплекса лежит общий подход теории регуляризации, в котором становится возможным моделирование решений с помощью сужения множества определяемых параметров и использования ряда ограничений из практики молекулярных расчетов. Комплекс программ включает в себя различные варианты для решения обратных задач и, в частности, возможность выбора той или иной системы координат (декартовых, естественных, симметрии и локальной симметрии, а также зависимых и независимых координат), позволяет использовать строгий анализ симметрии или модели групповой симметрии, включать в схему расчета квантово-механические данные. В комплексе реализована опция специального моделирования решения с помощью ряда ограничений, включающих возможности введения попарных равенств силовых элементов для различных родственных молекул, наложения нулевых ограничений на некоторые элементы матриц силовых постоянных; имеется возможность проводить совместный расчет родственных соединений и т.п., а также использовать опцию автоматизированного расчета с элементами экспертной поддержки.

Программный пакет для интерпретации экспериментальных данных первоначально был разработан на языке Fortran для ЭВМ БЭСМ-6. В дальнейшем пакет был доработан для использования на персональных ЭВМ типа IBM PC и переписан на языке C++. Несмотря на то, что основной вариант программного комплекса ориентирован на работу в среде семейства операционных систем Windows, основной расчетный модуль (ядро комплекса) организован так, что может быть без изменений скомпилирован и использован в системах под управлением ОС UNIX.

При обработке данных колебательной спектроскопии возникает ряд типичных задач, среди которых важнейшими являются следующие: 1) выбор молекулярной модели для интерпретации экспериментальных данных; 2) проведение теоретических (квантово-механических) расчетов для получения вероятной равновесной структуры молекулы и параметров ее силового поля; 3) постановка обратной задачи, в том числе выбор параметров для оптимизации и наложение ограничений на множество решений.

При решении обратных задач, связанных с определением параметров потенциальной функции многоатомной молекулы, необходимо решение большого ряда вспомогательных задач, в числе которых: задачи преобразования матриц силовых постоянных из декартовых координат в естественные, из линейризованных координат в криволинейные (и наоборот), задачи построения координат симметрии, замены систем единиц (например, принятых в теории атомных единиц в единицы, принятые в спектроскопии) и т.п. Необходимы опции для представления результатов выполненных расчетов в различных формах, визуализации результатов (построение графиков) и т.п. Созданный пакет предоставляет возможности для выполнения как различных основных, так и вспомогательных задач. Стандартная методика состоит в последовательном обращении к процедурам пакета, обмен данных между которыми производится с помощью файлов. Комплекс программ включает в себя оболочку (программу-диспетчер), обеспечивающую взаимодействие отдельных программ комплекса, а также позволяющую редактировать входные файлы и просматривать результаты в удобном для пользователя виде. Имеется возможность запуска отдельных процедур комплекса в режиме фона (как отдельные приложения), либо в подчиненном режиме, когда результаты их работы отображаются в соответствующих окнах программы-диспетчера. На основе данного комплекса была создана автоматизированная информационная система SPECTRUM [63–65]. Пакет SPECTRUM позволяет обрабатывать несколько молекул одновременно (с учетом их возможных изотопомеров и наличия эквивалентных элементов в матрице  $F$  переносимости силовых постоянных, при этом можно вводить ограничения к матрицам во внутренних координатах, все алгоритмы в пакете допускают избыточность внутренних координат, условия избыточности учитываются автоматически, выбор параметра регуляризации происходит по обобщенному принципу невязки. Важным шагом в развитии методов решения обратных задач в колебательной спектроскопии является создание схемы решения обратных задач с использованием модели масштабирования квантово-химически рассчитанных матриц вторых производных потенциальной энергии непосредственно в декартовых координатах [66–70] без предварительного введения внутренних координат.

Ниже приведен пример использования рассмотренного подхода и пакета программ для предсказания колебательного спектра и оценки термодинамических свойств для представителя класса фуллеренов в рамках следующей схемы:

- 1) предварительный квантово-механический анализ молекул среднего размера (фрагментов больших молекулярных систем), выбранных в качестве ключевых или модельных молекул;
- 2) совместная обработка теоретических *ab initio* и имеющихся экспериментальных данных по колебательным спектрам, по структурным электронографическим и микроволновым данным для модельных молекул в рамках теории регуляризации, определение параметров равновесной геометрии и гармонических силовых постоянных;
- 3) определение параметров межмолекулярного потенциала с помощью устойчивых численных методов;
- 4) организация базы данных для хранения структурных данных, параметров силовых полей и межмолекулярных потенциалов, переносимых в ряд родственных соединений;
- 5) синтез (построение) большой молекулярной системы из отдельных фрагментов, включенных в базу данных, и расчет ее колебательных спектров и термодинамических функций.

Этот подход был использован для предсказания колебательного спектра молекулы фуллерена  $C_{240}$  (симметрия  $I_h$ ), представленной на рис. 1 а. Это молекула класса фуллеренов, которая предположительно может существовать в составе т.н. “луковичных” структур, фрагмент одной из которых  $C_{240}@C_{60}$  показан на рис. 1 б.

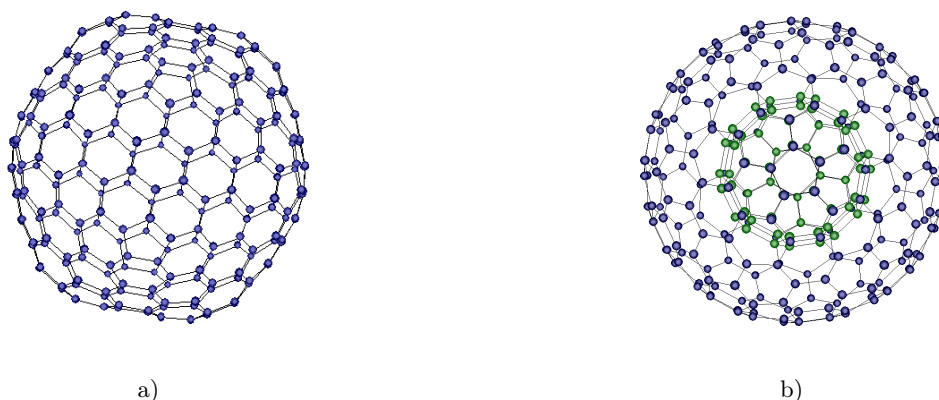


Рис. 1. Молекулы фуллеренов: а) оптимизированная структура фуллерена  $C_{240}$ ;  
 б) “луковичная” структура фуллерена  $C_{240}@C_{60}$

Fig. 1. Fullerene molecules: a) optimized structure of fullerene  $C_{240}$ ;  
 б) “onion” structure of the fullerene  $C_{240}@C_{60}$

Молекулярная геометрия  $C_{240}$  была оптимизирована с помощью пакета программ Gaussian03 на уровне HF/STO-3G. Равновесная конфигурация молекулы икосаэдрической (Ih) симметрии  $C_{240}$  полностью определяется пятью длинами связей, показанными на рис. 2. Их оптимизированные значения приведены в табл. 1 в сравнении с экспериментальными данными по коранулену  $C_{20}H_{10}$  и фуллерену  $C_{60}$ , в молекулах которых имеются связи аналогичного типа.

Эта геометрия была использована для анализа нормальных координат молекулы  $C_{240}$ . Для описания колебаний молекулы  $C_{240}$  было введено 1080 избыточных внутренних координат: 360 координат растяжения связей и 720 углов связей, из которых 714 координат были независимыми. Внутренние координаты были оптимизированы автоматически с помощью специальной утилиты в программном пакете SPECTRUM.

714 нормальных колебаний  $C_{240}$  распределены по неприводимым представлениям следующим образом:

$$7A_g + 5A_u + 16F_{1g} + 18F_{1u} + 17F_{2g} + 19F_{2u} + 24G_g + 24G_u + 31H_g + 29H_u.$$

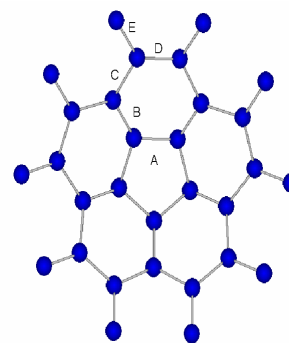


Рис. 2. Пять типов длин связей в  $C_{240}$   
 Fig. 2. Five types of bond lengths in  $C_{240}$

Таблица 1. Оптимизированные геометрические параметры  $C_{240}$  в сравнении с экспериментальными и теоретическими параметрами для родственных молекул  
 Table 1. Optimized geometric parameters of  $C_{240}$  compared with experimental and theoretical parameters for related molecules

Bond (Å)	$C_{240}$	$C_{60}$	$C_{20}H_{10}$		
	HF/STO-3G	X-Ray <sup>1</sup>	X-Ray <sup>2</sup>	ED <sup>3</sup>	B3LYP/6-31G* <sup>3</sup>
R(A)	1.4336	1.432	1.419	1.410	1.417
R(B)	1.3685	1.388	1.388	1.408	1.385
R(C)	1.4581			1.441	1.448
R(D)	1.4132		1.444	1.374	1.390
R(E)	1.4320				

<sup>1</sup> J. M.Hawkins et al. Science 1991, 252, 312.

<sup>2</sup> J.C.Hanson, C.E.Nordman. Acta Crystallogr. 1976, B32, 1147.

<sup>3</sup> L. Hedberg et al. J. Phys. Chem. A 2000, 104, 7689.

Список из 90 различных силовых постоянных для  $C_{240}$  был расширен некоторыми модельными предположениями о внутрисферных силах на основе анализа рассчитанных регуляризованных квантово-химических матриц силовых постоянных сферической молекулы фуллерена  $C_{60}$  и полициклической молекулы коранулена. С использованием свойств симметрии полная матрица силовых постоянных структуры  $C_{240}$  была преобразована в 10 блоков, имеющих порядки от 6 до 48 в избыточных координатах симметрии. Координаты симметрии были сформированы с помощью программы SYMM, входящей в пакет программ SPECTRUM. Два графика рассчитанной плотности колебательных состояний (распределения рассчитанных частот по шкале волновых чисел) для фуллерена  $C_{240}$  представлены на рис. 3. Графики рассчитаны для колебаний с различной инверсионной симметрией ( $g$  и  $u$ ), первый график относится к общему числу частот, активных в спектре комбинационного рассеяния, а второй — к частотам, активным в спектре инфракрасного поглощения.

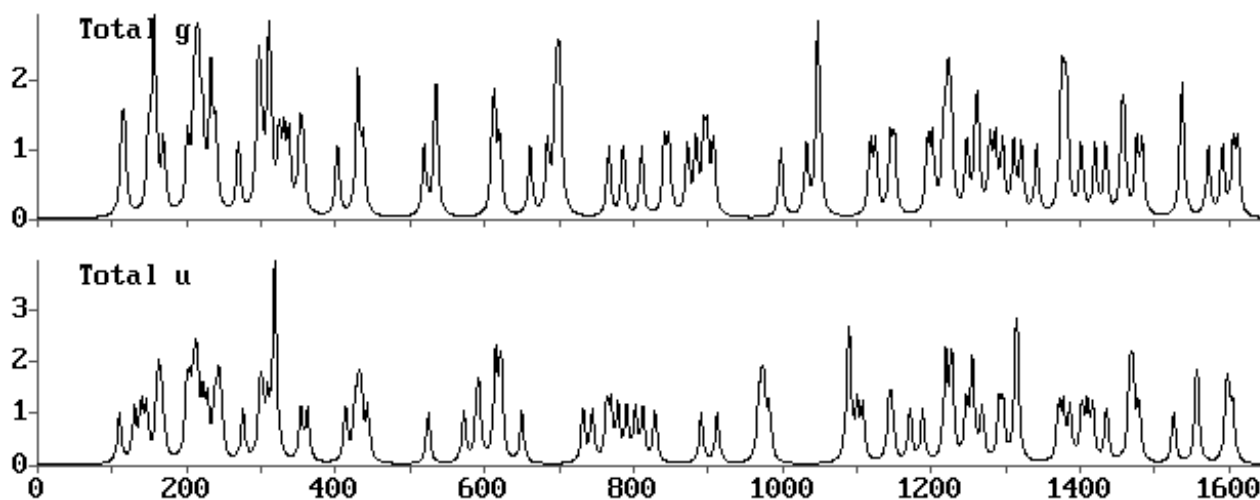


Рис. 3. Плотность колебательных состояний молекулы  $C_{240}$  в инфракрасной спектральной области между 100 и  $1650\text{ cm}^{-1}$

Fig. 3. The density of vibrational states of the molecule  $C_{240}$  in the infrared spectral region between 100 and  $1650\text{ cm}^{-1}$

**7. Заключение.** Показано, что применение метода регуляризации к решению обратных задач колебательной спектроскопии и структурной химии является очень эффективным и введенное авторами понятие регуляризованного квантово-механического поля нашло широкое применение в современных постановках обратных спектральных и структурных задач. Обработка различных комбинаций экспериментальных данных в рамках согласованных молекулярных моделей позволяет интерпретировать совокупность данных, доступных из структурного и спектрального экспериментов, с учетом результатов квантово-механических расчетов.

#### Список литературы

1. Hadamard H.J. Le problème de Cauchy et les équations aux dérivées partielles linéaires hyperbolique. Paris: Hermann, 1932.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика, нерелятивистская теория. Теоретическая физика. Т. 3. М.: Наука, 1974.
3. Грибов Л.А. Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
4. Cyvin S.J. Molecular vibrations and mean square amplitudes. Amsterdam: Elsevier, 1968.
5. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972.
6. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970.





7. *Califano S.* Vibrational states. New York: Wiley, 1976.
8. *Коптев Г.С., Пентин Ю.А.* Расчет колебаний молекул. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977.
9. *Painter P.C., Coleman M.M., Koenig J.L.* The theory of vibrational spectroscopy and its application to polymeric materials. New York: Wiley, 1982.
10. *Браун П.А., Киселев А.А.* Введение в теорию молекулярных спектров. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983.
11. *Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В.* Физические методы определения строения органических соединений. М.: Высшая школа, 1984.
12. *Gribov L.A., Orville-Thomas W.J.* Theory and methods of calculation of molecular spectra. New York: Wiley, 1988.
13. *Norak M., Vitek A.* Interpretation and processing of vibrational spectra. New York: Wiley, 1978.
14. *Грибов Л.А., Баранов В.И., Новосадов Б.К.* Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука, 1984.
15. *Тихонов А.Н.* О решении некорректно поставленных задач и методе регуляризации // Докл. АН СССР. 1963. **151**, № 3, 501–504.
16. *Тихонов А.Н.* О регуляризации некорректно поставленных задач // Докл. АН СССР. 1963. **153**, № 1, 49–52.
17. *Пентин Ю.А., Вилков Л.В.* Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2006.
18. GAUSSIAN. <https://gaussian.com/>. (Дата обращения: 9 декабря 2024).
19. *Кочкиков И.В., Курамшина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г.* Регуляризирующий алгоритм решения обратной колебательной задачи // Докл. АН СССР. 1981. **261**, № 5. 1104–1106.
20. *Кочкиков И.В., Курамшина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г.* Устойчивый метод расчета силовых полей многоатомных молекул в зависимых координатах // Теор. и эксп. химия. 1984. **20**, № 1. 69–75.
21. *Кочкиков И.В., Курамшина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г.* Расчет силовых полей многоатомных молекул методом регуляризации Тихонова // Докл. АН СССР. 1985. **283**, № 4. 850–854.
22. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979.
23. *Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г.* Регуляризирующие алгоритмы и априорная информация. М.: Наука, 1983.
24. *Бакушинский А.Б., Гончарский А.В.* Некорректные задачи. Численные методы и приложения. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989.
25. *Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г.* Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990.
26. *Тихонов А.Н., Леонов А.С., Ягола А.Г.* Нелинейные некорректные задачи. М.: Наука, 1995.
27. *Иванов В.К., Васин В.В., Танана В.П.* Теория линейных некорректных задач и ее приложения. М.: Наука, 1978.
28. *Кочкиков И.В., Матвиенко А.Н., Ягола А.Г.* Обобщенный принцип невязки для решения несовместных уравнений // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 1984. **24**, № 7. 1087–1090.
29. *Гончарский А.В., Леонов А.С., Ягола А.Г.* Некоторое обобщение принципа невязки для случая оператора, заданного с ошибкой // Докл. АН СССР. 1972. **203**, № 6. 1238–1239.
30. *Гончарский А.В., Леонов А.С., Ягола А.Г.* Обобщенный принцип невязки // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 1973. **13**, № 2. 294–302.
31. *Ягола А.Г.* Обобщенный принцип невязки в рефлексивных пространствах // Докл. АН СССР. 1979. **249**, № 1. 71–73.
32. *Ягола А.Г.* О выборе параметра регуляризации при решении некорректных задач в рефлексивных пространствах // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 1980. **20**, № 3. 586–596.
33. *Кочкиков И.В., Матвиенко А.Н., Ягола А.Г.* Об одной модификации обобщенного принципа невязки // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 1983. **23**, № 6. 1298–1303.
34. *Леонов А.С.* О выборе параметра регуляризации для нелинейных некорректных задач с приближенно заданным оператором // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 1979. **19**, № 6. 1363–1376.
35. *Гончарский А.В., Леонов А.С., Ягола А.Г.* Об одном регуляризирующем алгоритме для некорректно поставленных задач с приближенно заданным оператором // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 1972. **12**, № 6. 1592–1594.
36. *Леонов А.С.* О применении обобщенного принципа невязки для решения некорректных экстремальных задач // Докл. АН СССР. 1982. **262**, № 6. 1306–1310.
37. *Kochikov I.V., Yagola A.G., Kuramshina G.M., Kovba V.M., Pentin Yu.A.* Force fields and mean amplitudes of vibration of chromium, molybdenum and tungsten oxotetrafluorides // J. Mol. Struct. 1984. **106**, N 3–4. 355–360. doi 10.1016/0166-1280(84)85039-3.

38. Kochikov I.V., Yagola A.G., Kuramshina G.M., Kovba V.M., Pentin Yu.A. Calculation of force fields of chromium, molybdenum and tungsten hexafluorides and dioxodifluorides by means of the Tikhonov regularization method // Spectrosc. Acta Pt. A-Molec. Spectr. 1985. **41**, N 1–2. 185–190. doi 10.1016/0584-8539(85)80095-7.
39. Кочиков И.В., Курамшина Г.М. Комплекс программ для расчета силовых полей многоатомных молекул по методу регуляризации А. Н. Тихонова // Вестник МГУ, серия 2. Химия, 1985. **26**, № 4. 354–358.
40. Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Синько С.В., Пентин Ю.А., Гольдин Г.С. Расчет силовых постоянных молекул  $\text{CH}_3\text{SiX}_3$  (X=H, F, Cl) методом регуляризации Тихонова // Вестник МГУ, серия 2. Химия, 1986. **27**, № 1. 25–33.
41. Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Черник С.И., Ягола А.Г. Алгоритм отыскания нормального решения обратной колебательной задачи, основанный на методе Монте-Карло // Вестник МГУ, серия 2. Химия, 1986. **27**, № 6. 597–601.
42. Кочиков И.В., Матвеев А.Н., Ягола А.Г. Метод регуляризации для решения несовместных нелинейных операторных уравнений // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 1987. **27**, № 3. 456–458.
43. Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Ягола А.Г. Устойчивые численные методы решения некоторых обратных задач колебательной спектроскопии // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 1987. **27**, № 11. 1651–1661.
44. Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г. Применение метода регуляризации Тихонова для расчета силовых полей многоатомных молекул // Ж. физ. химии. 1987. **LXI**, № 4. 865–877.
45. Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Syn'ko S.V., Pentin Yu.A. Normal coordinate analysis of  $\text{CH}_2\text{ClSiX}_3$ ,  $\text{CHCl}_2\text{SiX}_3$ ,  $\text{CCl}_3\text{SiX}_3$  (X=H, D, F, Cl) molecules using Tikhonov's regularization method // J. Mol. Struct. 1988. **172**. 299–308. doi 10.1016/0022-2860(88)87024-8.
46. Достовалова А.С., Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Ягола А.Г. Совместный расчет силовых полей рядов многоатомных молекул // Докл. АН СССР. 1990. **315**, № 6. 1368–1373.
47. Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Пентин Ю.А., Сенявин В.М., Ягола А.Г. Реализация комплекса программ для расчета силовых полей многоатомных молекул с использованием регуляризирующих алгоритмов на персональном компьютере IBM PC AT // Ж. физ. химии. 1990. **LXIV**, № 12. 3393–3395.
48. Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Pentin Yu.A., Yagola A.G. Regularizing algorithms for molecular force field calculations // J. Molec. Struct. 1992. **272**. 13–33. doi 10.1016/0022-2860(92)80022-A.
49. Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Pentin Yu.A., Yagola A.G. Inverse problems in vibrational spectroscopy // Proc. Int. Conf. on Ill-Posed Problems in Natural Sciences, Moscow, Russia, August 19–25, 1991. Berlin: De Gruyter, 1992. 535–542. doi 10.1515/9783112313930-060.
50. Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г. Обратные задачи колебательной спектроскопии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993.
51. Kuramshina G.M., Weinhold F., Kochikov I.V., Pentin Yu.A., Yagola A.G. Joint treatment of *ab initio* and experimental data in molecular force field calculations with Tikhonov's method of regularization // J. Chem. Phys. 1994. **100**, N 2. 1414–1424. doi 10.1063/1.466619.
52. Курамшина Г.М., Вейнхолд Ф.А., Кочиков И.В., Пентин Ю.А., Ягола А.Г. Регуляризованные силовые поля молекул на основе неэмпирических квантовомеханических расчетов // Ж. физ. химии. 1994. **68**, № 3. 13–26.
53. Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Степанова А.В., Ягола А.Г. Регуляризованный метод масштабирующих множителей для расчета силовых полей молекул // Вестник Моск. ун-та. Серия 3: Физика, Астрономия. 1997. № 5. 21–25.
54. Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Kuramshina G.M., Spiridonov V.P., Yagola A.G., Strand T.G. Regularizing algorithm for determination of equilibrium geometry and harmonic force field of free molecules from joint use of electron diffraction, vibrational spectroscopy and *ab initio* data with application to benzene // J. Mol. Struct. 1998. **445**, N 1–3. 243–258. doi 10.1016/S0022-2860(97)00428-6.
55. Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Yagola A.G. Inverse problems of vibrational spectroscopy as nonlinear ill-posed problems // Surveys on Mathematics for Industry. 1998. **8**. 63–94.
56. Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Yagola A.G. Applied nonlinear ill-posed problems and the variational approach for constructing of regularizing algorithms // Inverse Problems, Tomography, and Image Processing. Boston: Springer, 1998. 201–210. doi 10.1007/978-1-4020-7975-7\_13.
57. Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Spiridonov V.P., et al. Extension of a regularizing algorithm for the determination of equilibrium geometry and force field of free molecules from joint use of electron diffraction, molecular spectroscopy and *ab initio* data on systems with large-amplitude oscillatory motion // J. Mol. Struct. 1999. **485–486**. 421–444. doi 10.1016/S0022-2860(99)00185-4.
58. Yagola A.G., Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Pentin Yu.A. Inverse problems of vibrational spectroscopy. Utrecht: VSP Press, 1999.



59. Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Spiridonov V.P., Kuramshina G.M., Saakjan A.S., Yagola A.G. The use of *ab initio* anharmonic force fields in experimental studies of equilibrium molecular geometry // J. Mol. Struct. 2000. **550–551**. 429–438. doi 10.1016/S0022-2860(00)00504-4.
60. Кочиков И.В., Тарасов Ю.И., Спиридонов В.П., Курамышина Г.М., Саакян А.С., Пентин Ю.А. Использование результатов квантовомеханических расчетов в электронографических исследованиях равновесной структуры молекул // Ж. физ. химии. 2001. **75**, № 3. 395–400.
61. Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Spiridonov V.P., Kuramshina G.M., Rankin D.W.H., Saakjan A.S., Yagola A.G. The equilibrium structure of thiophene by the combined use of electron diffraction, vibrational spectroscopy and microwave spectroscopy guided by theoretical calculations // J. Mol. Struct. 2001. **567–568**, N 1–3. 29–40. doi 10.1016/S0022-2860(01)00539-7.
62. Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Vogt N., Spiridonov V.P. Large-amplitude motion in 1,4-cyclohexadiene and 1,4-dioxin: theoretical background for joint treatment of spectroscopic, electron diffraction and *ab initio* data // J. Mol. Struct. 2002. **607**, N 2–3. 163–174. doi 10.1016/S0022-2860(01)00914-0.
63. Кочиков И.В., Курамышина Г.М., Самков Л.М., Шаранов Д.А., Шаранова С.А. База данных (информационная система) гибридного типа по молекулярным спектральным постоянным (ИСМОЛ) // Вычислительные методы и программирование. 2005. **6**, № 1. 83–87.
64. Кочиков И.В., Курамышина Г.М., Самков Л.М., Шаранов Д.А., Шаранова С.А. Алгоритмы идентификации веществ по ИК-спектрам в базе данных гибридного типа по молекулярным спектральным постоянным (ИСМОЛ) // Вычислительные методы и программирование. 2007. **8**, № 4. 70–73.
65. Кочиков И.В., Курамышина Г.М., Самков Л.М., Шаранов Д.А., Шаранова С.А. Структурирование и формализация информации в базе данных гибридного типа по молекулярным спектральным постоянным (ИСМОЛ) // Вычислительные методы и программирование. 2006. **7**, № 4. 111–116.
66. Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Stepanova A.V. New approach for the correction of *ab initio* molecular force fields in Cartesian coordinates // Int. J. Quantum Chem. 2008. **109**, N 1. 28–33. doi 10.1002/qua.21728.
67. Kuramshina G.M., Yagola A.G. Regularizing algorithms for solving nonlinear ill-posed problems of vibrational spectroscopy // Eurasian J. Math. Comput. Appl. 2016. **4**, N 4. 14–36.
68. Kochikov I.V., Stepanova A.V., Kuramshina G.M. *Ab initio* molecular force fields fitted in Cartesian coordinates to experimental frequencies of isotopic species using symmetry constraints: application to indole and pyrrole molecules // Structural Chemistry. 2019. **30**, N 2. 605–614. doi 10.1007/s11224-018-1262-6.
69. Kochikov I.V., Stepanova A.V., Kuramshina G.M. Scaled in Cartesian coordinates *ab initio* molecular force fields of DNA bases: application to canonical pairs // Molecules. 2022. **27**, N 2. Article Number 427. doi 10.3390/molecules27020427.
70. Степанова А.В., Давыдова И.Б., Курамышина Г.М. Эффективность регуляризирующего алгоритма для масштабирования квантово-химических силовых полей в декартовых координатах: приложения к биологически важным молекулам // Вычислительные методы и программирование. 2024. **25**, № 1. 101–114. doi 10.26089/NumMet.v25r109.

Поступила в редакцию  
 26 ноября 2024 г.

Принята к публикации  
 29 ноября 2024 г.

### Информация об авторах

Гульнара Маратовна Курамышина — д.х.н., вед. науч. сотр.; Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, Ленинские горы, 1, стр. 3, 119991, Москва, Российская Федерация.

Анатолий Григорьевич Ягола — д.ф.-м.н., профессор; Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра математики, Ленинские горы, 1, стр. 2, 119991, Москва, Российская Федерация.

## References

1. H. J. Hadamard, *Le Problème de Cauchy et les Équations aux Dérivées Partielles Linéaires Hyperbolique* (Hermann, Paris, 1932).
2. L. D. Landau and E. M. Lifshits, *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory*, Vol.3: *Course of Theoretical Physics* (Nauka, Moscow, 1974; Pergamon Press, Oxford, 1977).
3. L. A. Gribov, *Intensity Theory for Infrared Spectra of Polyatomic Molecules* (Akad. Nauk SSSR, Moscow, 1963; Consultants Bureau, New York, 1964).
4. S. J. Cyvin, *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes* (Elsevier, Amsterdam, 1968).
5. M. V. Vol'kenstein, L. A. Gribov, M. A. El'yashevich, and B. I. Stepanov, *Vibrations of Molecules* (Nauka, Moscow, 1972).
6. L. M. Sverdlov, M. A. Kovner, and E. P. Krainov, *Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules* (Nauka, Moscow, 1970; Wiley, New York, 1974).
7. S. Califano, *Vibrational States* (Wiley, New York, 1976).
8. G. S. Koptev and Yu. A. Pentin, *Calculation of Molecular Vibrations* (Mosk. Gos. Univ., Moscow, 1977) [in Russian].
9. P. C. Painter, M. M. Coleman, and J. L. Koenig, *The Theory of Vibrational Spectroscopy and Its Application to Polymeric Materials* (Wiley, New York, 1982).
10. P. A. Braun and A. A. Kiselev, *Introduction to the Theory of Molecular Spectra* (Leningrad Univ., Leningrad, 1983) [in Russian].
11. B. V. Ioffe, R. R. Kostikov, and V. V. Razin, *Physical Methods of Determining the Structure of Organic Compounds* (Vysshaya Shkola, Moscow, 1984) [in Russian].
12. L. A. Gribov and W. J. Orville-Thomas, *Theory and Methods of Calculation of Molecular Spectra* (Wiley, New York, 1988).
13. M. Horak and A. Vitek, *Interpretation and Processing of Vibrational Spectra* (Wiley, New York, 1978).
14. L. A. Gribov, V. I. Baranov, and B. K. Novosadov, *Methods of Calculation of Electron-Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules* (Nauka, Moscow, 1984) [in Russian].
15. A. N. Tikhonov, "On the Solution of Ill-Posed Problems and the Method of Regularization," *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **151** (3), 501–504 (1963).
16. A. N. Tikhonov, "On the Regularization of Ill-Posed Problems," *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **153** (1), 49–52 (1963).
17. Yu. A. Pentin and L. V. Vilkov, *Physical Research Methods in Chemistry* (Mir, Moscow, 2006) [in Russian].
18. GAUSSIAN. <https://gaussian.com/>. Cited December 9, 2024.
19. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, Yu. A. Pentin, and A. G. Yagola, "A Regularizing Algorithm for Solving an Inverse Oscillation Problem," *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **261** (5), 1104–1106 (1981).
20. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, Yu. A. Pentin, and A. G. Yagola, "A Stable Method for the Calculation of the Force Fields of Polyatomic Molecules in Dependent Coordinates," *Theor. Exp. Chem.* **20** (1), 66–72 (1984). doi 10.1007/BF00519791.
21. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, Yu. A. Pentin, and A. G. Yagola, "Calculation of Force Fields of Polyatomic Molecules by the Tikhonov Regularization Method," *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **283** (4), 850–854 (1985).
22. A. N. Tikhonov and V. Ya. Arsenin, *Methods of Solving Ill-Posed Problems* (Nauka, Moscow, 1979) [in Russian].
23. A. N. Tikhonov, A. V. Goncharsky, V. V. Stepanov, and A. G. Yagola, *Regularizing Algorithms and a Priori Information* (Nauka, Moscow, 1983) [in Russian].
24. A. B. Bakushinsky and A. V. Goncharsky, *Ill-Posed Problems. Numerical Methods and Applications* (Mosk. Gos. Univ., Moscow, 1989) [in Russian].
25. A. N. Tikhonov, A. V. Goncharsky, V. V. Stepanov, and A. G. Yagola, *Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems* (Nauka, Moscow, 1990; Springer, Dordrecht, 1995).
26. A. N. Tikhonov, A. S. Leonov, and A. G. Yagola, *Nonlinear Ill-Posed Problems* (Nauka, Moscow, 1995; CRC Press, London, 1998).
27. V. K. Ivanov, V. V. Vasin, and V. P. Tanana, *Theory of Linear Ill-Posed Problems and Its Applications* (Nauka, Moscow, 1978; VSP, Utrecht, 2002).
28. I. V. Kochikov, A. N. Matvienko, and A. G. Yagola, "A Generalized Discrepancy Principle for Solving Incompatible Equations," *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.* **24** (7), 1087–1090 (1984) [USSR Comput. Math. Math. Phys. **24** (4), 78–80 (1984)]. doi 10.1016/0041-5553(84)90233-7.





29. A. V. Goncharskii, A. S. Leonov, and A. G. Yagola, "A Generalization of the Discrepancy Principle for the Case of an Operator Specified with an Error," *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **203** (6), 1238–1239 (1972).
30. A. V. Goncharskii, A. S. Leonov, and A. G. Yagola, "A Generalized Discrepancy Principle," *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.* **13** (2), 294–302 (1973) [*USSR Comput. Math. Math. Phys.* **13** (2), 25–37 (1973)]. doi [10.1016/0041-5553\(73\)90128-6](https://doi.org/10.1016/0041-5553(73)90128-6).
31. A. G. Yagola, "The Generalized Discrepancy Principle in Reflexive Spaces," *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **249** (1), 71–73 (1979).
32. A. G. Yagola, "On the Choice of Regularization Parameter when Solving Ill-Posed Problems in Reflexive Spaces," *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.* **20** (3), 586–596 (1980) [*USSR Comput. Math. Math. Phys.* **20** (3), 40–52 (1980)]. doi [10.1016/0041-5553\(80\)90302-X](https://doi.org/10.1016/0041-5553(80)90302-X).
33. I. V. Kochikov, A. N. Matvienko, and A. G. Yagola, "A Modification of the Generalized Discrepancy Principle," *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.* **23** (6), 1298–1303 (1983) [*USSR Comput. Math. Math. Phys.* **23** (6), 10–13 (1983)]. doi [10.1016/S0041-5553\(83\)80069-X](https://doi.org/10.1016/S0041-5553(83)80069-X).
34. A. S. Leonov, "Choice of Regularization Parameter for Non-Linear Ill-Posed Problems with Approximately Specified Operator," *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.* **19** (6), 1363–1376 (1979) [*USSR Comput. Math. Math. Phys.* **19** (6), 1–15 (1979)]. doi [10.1016/0041-5553\(79\)90032-6](https://doi.org/10.1016/0041-5553(79)90032-6).
35. A. V. Goncharskii, A. S. Leonov, and A. G. Yagola, "A Regularizing Algorithm for Incorrectly Formulated Problems with an Approximately Specified Operator," *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.* **12** (6), 1592–1594 (1972) [*USSR Comput. Math. Math. Phys.* **12** (6), 286–290 (1972)]. doi [10.1016/0041-5553\(72\)90157-7](https://doi.org/10.1016/0041-5553(72)90157-7).
36. A. S. Leonov, "On an Application of the Generalized Residual Principle for the Solution of Ill-Posed Extremal Problems," *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **262** (6), 1306–1310 (1982).
37. I. V. Kochikov, A. G. Yagola, G. M. Kuramshina, et al., "Force Fields and Mean Amplitudes of Vibration of Chromium, Molybdenum and tungsten oxotetrafluorides," *J. Mol. Struct.* **106** (3–4), 355–360 (1984). doi [10.1016/0166-1280\(84\)85039-3](https://doi.org/10.1016/0166-1280(84)85039-3).
38. I. V. Kochikov, A. G. Yagola, G. M. Kuramshina, et al., "Calculation of Force Fields of Chromium, Molybdenum and Tungsten Hexafluorides and Dioxodifluorides by Means of the Tikhonov Regularization Method," *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Spectr.* **41** (1–2), 185–189 (1985). doi [10.1016/0584-8539\(85\)80095-7](https://doi.org/10.1016/0584-8539(85)80095-7).
39. I. V. Kochikov and G. M. Kuramshina, "A Complex of Programs for the Force-Field Calculations of Polyatomic Molecules by the Tikhonov Regularization Method," *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2: Chemistry.* **26** (4), 354–358 (1985).
40. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, S. V. Sin'ko, et al., "The Force-Constants Calculation of Molecules  $\text{CH}_3\text{SiX}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SiF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  by Tikhonov Damped Techniques," *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2: Chemistry.* **27** (1), 25–33 (1986).
41. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, S. I. Chernik, and A. G. Yagola, "Algorithm of the Detection of the Regular Solution of a Wave Reverse Problem based on the Monte Carlo Method," *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2: Chemistry* **27** (6), 597–601 (1986).
42. I. V. Kochikov, A. N. Matvienko, and A. G. Yagola, "A Method of Regularization for Solving Inconsistent Non-Linear Operator Equations," *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.* **27** (3), 456–458 (1987) [*USSR Comput. Math. Math. Phys.* **27** (2), 91–92 (1987)]. doi [10.1016/0041-5553\(87\)90160-1](https://doi.org/10.1016/0041-5553(87)90160-1).
43. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, and A. G. Yagola, "Stable Numerical Methods of Solving Certain Inverse Problems of Vibrational Spectroscopy," *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.* **27** (11), 1651–1661 (1987) [*USSR Comput. Math. Math. Phys.* **27** (6), 33–40 (1987)]. doi [10.1016/0041-5553\(87\)90187-X](https://doi.org/10.1016/0041-5553(87)90187-X).
44. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, Yu. A. Pentin, and A. G. Yagola, "Application of the Tikhonov Regularization Method for the Calculation of Force Fields of Multiatomic Molecules," *Russ. J. Phys. Chem. A.* **61** (4), 865–877 (1987).
45. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, S. V. Syn'ko, and Yu. A. Pentin, "Normal Coordinate Analysis of  $\text{CH}_2\text{ClSiX}_3$ ,  $\text{CHCl}_2\text{SiX}_3$ ,  $\text{CCl}_3\text{SiX}_3$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{D}, \text{F}, \text{Cl}$ ) Molecules Using Tikhonov's Regularization Method," *J. Mol. Struct.* **172**, 299–308 (1988). doi [10.1016/0022-2860\(88\)87024-8](https://doi.org/10.1016/0022-2860(88)87024-8).
46. A. S. Dostovalova, I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, and A. G. Yagola, "Simultaneous Calculation of Force Fields for Series of Polyatomic Molecules," *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **315** (6), 1368–1373 (1990).
47. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, Yu. A. Pentin, et al., "Realization of Program Complex for Computation of Power Fields of Multiatomic Molecules Using Regulating Algorithms on IBM PC AT," *Russ. J. Phys. Chem. A.* **64** (12), 3393–3395 (1990).
48. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, Yu. A. Pentin, and A. G. Yagola, "Regularizing Algorithms for Molecular Force Field Calculations," *J. Molec. Struct.* **272**, 13–33 (1992). doi [10.1016/0022-2860\(92\)80022-A](https://doi.org/10.1016/0022-2860(92)80022-A).



49. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, Yu. A. Pentin, and A. G. Yagola, “Inverse Problems in Vibrational Spectroscopy,” in *Proc. Int. Conf. on Ill-Posed Problems in Natural Sciences, Moscow, Russia, August 19–25, 1991* (De Gruyter, Berlin, 1992), pp. 535–542. doi [10.1515/9783112313930-060](https://doi.org/10.1515/9783112313930-060).
50. A. G. Yagola, I. V. Kochikov, and G. M. Kuramshina, *Inverse Problems of Vibrational Spectroscopy* (Mosk. Gos. Univ., Moscow, 1993; De Gruyter, Berlin, 1999). doi [10.1515/9783110943269](https://doi.org/10.1515/9783110943269).
51. G. M. Kuramshina, F. Weinhold, I. V. Kochikov, et al., “Joint Treatment of *ab initio* and Experimental Data in Molecular Force Field Calculations with Tikhonov’s Method of Regularization,” *J. Chem. Phys.* **100** (2), 1414–1424 (1994). doi [10.1063/1.466619](https://doi.org/10.1063/1.466619).
52. G. M. Kuramshina, F. A. Weinhold, I. V. Kochikov, et al., “Regularized Force Fields of Molecules Based on Nonempirical Quantum Mechanical Calculations,” *Russ. J. Phys. Chem. A.* **68** (3), 401–414 (1994).
53. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, A. V. Stepanova, and A. G. Yagola, “Regularized Scaling Factor Method for Calculating Molecule Force Fields,” *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 3: Fiz. Astron., No. 5*, 21–25 (1997) [*Moscow Univ. Phys. Bull.* **52** (5), 28–33 (1997)].
54. I. V. Kochikov, Yu. I. Tarasov, G. M. Kuramshina, et al., “Regularizing Algorithm for Determination of Equilibrium Geometry and Harmonic Force Field of Free Molecules from Joint Use of Electron Diffraction, Vibrational Spectroscopy and *ab initio* Data with Application to Benzene,” *J. Mol. Struct.* **445** (1–3), 243–258 (1998). doi [10.1016/S0022-2860\(97\)00428-6](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(97)00428-6).
55. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, and A. G. Yagola, “Inverse Problems of Vibrational Spectroscopy as Nonlinear Ill-Posed Problems,” *Surv. Math. Ind.* **8**, 63–94 (1998).
56. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, and A. G. Yagola, “Applied Nonlinear Ill-Posed Problems and the Variational Approach for Constructing of Regularizing Algorithms,” in *Inverse Problems, Tomography, and Image Processing* (Springer, Boston, 1998), pp. 201–210. doi [10.1007/978-1-4020-7975-7\\_13](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-7975-7_13).
57. I. V. Kochikov, Yu. I. Tarasov, V. P. Spiridonov, et al., “Extension of a Regularizing Algorithm for the Determination of Equilibrium Geometry and Force Field of Free Molecules from Joint Use of Electron Diffraction, Molecular Spectroscopy and *ab initio* Data on Systems with Large-Amplitude Oscillatory Motion,” *J. Mol. Struct.* **485–486**, 421–444 (1999). doi [10.1016/S0022-2860\(99\)00185-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(99)00185-4).
58. A. G. Yagola, I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, and Yu. A. Pentin, *Inverse Problems of Vibrational Spectroscopy* (VSP Press, Utrecht, 1999).
59. I. V. Kochikov, Yu. I. Tarasov, V. P. Spiridonov, et al., “The Use of *ab initio* Anharmonic Force Fields in Experimental Studies of Equilibrium Molecular Geometry,” *J. Mol. Struct.* **550–551**, 429–438 (2000). doi [10.1016/S0022-2860\(00\)00504-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00504-4).
60. I. V. Kochikov, Yu. I. Tarasov, V. P. Spiridonov, et al., “The Use of *ab initio* Calculation Results in Electron Diffraction Studies of the Equilibrium Structure of Molecules,” *Russian Journal of Physical Chemistry A.* **75** (3), 395–400 (2001).
61. I. V. Kochikov, Yu. I. Tarasov, V. P. Spiridonov, et al., “The Equilibrium Structure of Thiophene by the Combined Use of Electron Diffraction, Vibrational Spectroscopy and Microwave Spectroscopy Guided by Theoretical Calculations,” *J. Mol. Struct.* **567–568** (1–3), 29–40 (2001). doi [10.1016/S0022-2860\(01\)00539-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00539-7).
62. I. V. Kochikov, Yu. I. Tarasov, N. Vogt, and V. P. Spiridonov, “Large-Amplitude Motion in 1,4-Cyclohexadiene and 1,4-Dioxin: Theoretical Background for Joint Treatment of Spectroscopic, Electron Diffraction and *ab initio* Data,” *J. Mol. Struct.* **607** (2–3), 163–174 (2002). doi [10.1016/S0022-2860\(01\)00914-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00914-0).
63. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, L. M. Samkov, et al., “A Hybrid Database (Information System) on the Molecular Spectral Constants,” *Numerical Methods and Programming* **6** (1), 83–87 (2005).
64. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, L. M. Samkov, et al., “Identification Algorithms for Substances in the Hybrid Database on Molecular Spectral Constants (ISMOL),” *Numerical Methods and Programming* **8** (4), 70–73 (2007).
65. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, L. M. Samkov, et al., “Data Structuring and Formalization in the Hybrid Database on Molecular Spectral Constants (ISMOL),” *Numerical Methods and Programming* **7** (4), 111–116 (2006).
66. I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, and A. V. Stepanova, “New Approach for the Correction of *ab initio* Molecular Force Fields in Cartesian Coordinates,” *Int. J. Quantum Chem.* **109** (1), 28–33 (2008). doi [10.1002/qua.21728](https://doi.org/10.1002/qua.21728).
67. G. M. Kuramshina and A. G. Yagola, “Regularizing Algorithms for Solving Nonlinear Ill-Posed Problems of Vibrational Spectroscopy,” *Eurasian J. Math. Comput. Appl.* **4** (4), 14–36 (2016).
68. I. V. Kochikov, A. V. Stepanova, and G. M. Kuramshina, “*Ab initio* Molecular Force Fields Fitted in Cartesian Coordinates to Experimental Frequencies of Isotopic Species Using Symmetry Constraints: Application to Indole and Pyrrole Molecules,” *Struct. Chem.* **30** (2), 605–614 (2019). doi [10.1007/s11224-018-1262-6](https://doi.org/10.1007/s11224-018-1262-6).



69. I. V. Kochikov, A. V. Stepanova, and G. M. Kuramshina, “Scaled in Cartesian Coordinates *ab initio* Molecular Force Fields of DNA Bases: Application to Canonical Pairs,” *Molecules* **27** (2), Article Number 427 (2022). doi [10.3390/molecules27020427](https://doi.org/10.3390/molecules27020427).
70. A. V. Stepanova, I. B. Davydova, and G. M. Kuramshina, “The Efficiency of Regularizing Algorithm for Scaling Quantum Chemical Force Fields in Cartesian Coordinates: Applications to Biologically Important Molecules,” *Numerical Methods and Programming*. **25** (1), 101–114 (2024). doi [10.26089/NumMet.v25r109](https://doi.org/10.26089/NumMet.v25r109).

*Received*  
November 26, 2024

*Accepted for publication*  
November 29, 2024

### Information about the authors

*Gulnara M. Kuramshina* — Dr. Sci., Leading Researcher; Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Department of Physical Chemistry, Leninskie Gory, 1, building 3, 119991, Moscow, Russia.

*Anatoly G. Yagola* — Dr. Sci., Professor; Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Department of Mathematics, Leninskie Gory, 1, building 2, 119991, Moscow, Russia.