

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
«Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики  
Российской академии наук»  
(ИПФ РАН)

На правах рукописи

Махнев Владимир Юрьевич

**Высокоточные квантовохимические расчеты спектров  
молекулярной системы HCN/HNC**

Специальность 01.04.03 —  
«Радиофизика»

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник  
Полянский Олег Львович

Нижний Новгород — 2021

## Оглавление

Стр.

Введение . . . . .	5
<b>Глава 1. Методы квантовохимических расчетов спектров</b>	
<b>малых молекул . . . . .</b>	<b>11</b>
1.1 Разделение задачи по типу движений . . . . .	11
1.2 Молекулярные поверхности: потенциальной энергии и дипольного момента . . . . .	13
1.3 Метод высокоточных электронных расчетов для создания <i>ab</i> <i>initio</i> ППЭ (“из первых принципов”) . . . . .	15
1.4 Общая схема расчета списка линий переходов молекулы . . . . .	19
1.5 Результаты главы . . . . .	22
<b>Глава 2. Колебательно-вращательные уровни энергии</b>	
<b>молекулярной системы HCN/HNC . . . . .</b>	<b>24</b>
2.1 Построение <i>ab initio</i> поверхности потенциальной энергии . . . . .	24
2.1.1 Поверхность потенциальной энергии в приближении Борна-Оппенгеймера . . . . .	25
2.1.2 Адиабатические и релятивистские поправочные поверхности . . . . .	27
2.1.3 Неадиабатические поправки . . . . .	30
2.1.4 Энергия диссоциации молекулы HCN . . . . .	32
2.1.5 Энергия изомеризации системы HCN/HNC . . . . .	36
2.2 Сравнение колебательно-вращательных уровней энергии с данными, полученными из эксперимента . . . . .	39
2.2.1 Расчет уровней энергии молекулярной системы . . . . .	39
2.2.2 Процедуры приписывания колебательных чисел уровням энергии . . . . .	40
2.2.3 Колебательные уровни энергии $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ и $\text{H}^{14}\text{N}^{12}\text{C}$ . . . . .	44
2.2.4 Вращательно-возбужденные колебательные уровни энергии $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ . . . . .	52
2.2.5 Колебательные уровни энергии неосновных изотопологов HCN: $\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ , $\text{H}^{12}\text{C}^{15}\text{N}$ and $\text{D}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ . . . . .	55
2.3 Оптимизация <i>ab initio</i> поверхности потенциальной энергии . . . . .	58

	Стр.	
2.3.1	Процедура оптимизации . . . . .	59
2.3.2	Результаты оптимизации . . . . .	61
2.4	Правила отбора для переходов и расчет частот переходов . . . . .	63
2.5	Результаты главы . . . . .	65
<b>Глава 3. Интенсивности переходов в молекулярной системе</b>		
	<b>HCN/HNC . . . . .</b>	<b>66</b>
3.1	Построение <i>ab initio</i> поверхности дипольного момента . . . . .	66
3.2	Вычисление интенсивностей переходов . . . . .	68
3.3	Сравнение полученных интенсивностей с экспериментальными данными . . . . .	70
3.3.1	Колебания растяжения связи Н–С . . . . .	71
3.3.2	Изгибные колебания . . . . .	73
3.3.3	Смешанные колебания . . . . .	75
3.4	Результаты главы . . . . .	77
<b>Глава 4. Расчет списка линий переходов и анализ особенностей</b>		
	<b>спектра молекулярной системы HCN/HNC . . . . .</b>	<b>78</b>
4.1	Сравнение списков линий, составленных с использованием различных поверхностей потенциальной энергии . . . . .	80
4.2	Исследование нетипичного поведения полосы $\nu_3$ молекулы $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ . . . . .	82
4.3	Применение списка линий для анализа высокотемпературных экспериментальных спектров системы HCN/HNC . . . . .	86
4.4	Расширение списков линий за счёт переходов неосновных изотопологов на примере $\text{H}^{13}\text{CN}$ . . . . .	89
4.5	Результаты главы . . . . .	91
<b>Заключение . . . . .</b>		<b>92</b>
<b>Список рисунков . . . . .</b>		<b>110</b>
<b>Список таблиц . . . . .</b>		<b>112</b>

Приложение А. Коэффициенты полиномиальной оптимизации ППЭ молекулы HCN и HNC . . . . .	116
Приложение Б. Уровни энергии, полученные с использованием оптимизированной поверхности потенциальной энергии . . . . .	121
Б.1 Колебательно-вращательные уровни молекулы HCN . . . . .	121
Б.2 Колебательно-вращательные уровни молекулы HNC . . . . .	123
Приложение В. Дополнительные сведения об списках линий переходов . . . . .	127
В.1 Диаграммы полосы переходов: поведение и основные обозначения	127
В.2 Приписывание колебательных квантовых чисел в списке линий переходов . . . . .	129

## Введение

Органические молекулы играют важную роль в химии космических объектов. Эти молекулы являются первичными блоками для формирования пребиотических молекул, которые в конечном итоге ведут к образованию жизни. Они также оказываются важными “следами” физических и химических условий в околопланетных дисках (см. обзорные работы [1; 2]). Особенностью определения газового состава различных космических объектов с целью исследования их эволюции является большое количество возможных соединений и весьма экзотических условий, в которых они находятся. Экспериментальное моделирование спектров подобных объектов в необходимых широких температурных и частотных диапазонах затруднительно, и теоретический расчет из первых принципов представляется доступным решением данной проблемы. Одной из самых простых органических молекул является синильная кислота – HCN. Она представляет собой важный реагент для создания более сложных азотосодержащих молекул, составляющих блоки аминокислот, таких, как аденин (см. например, работу Уолша *et al.* [3]). С другой стороны, вместе с ацетиленом (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) и метаном (CH<sub>4</sub>), HCN – одна из базовых молекул для создания большинства более сложных углеродных органических соединений в целом.

Исследование синильной кислоты и её изомера также имеет непосредственное приложение на стыке физики и химии. Молекулы HCN/HNC, а точнее говоря, молекулярная система [H,C,N] в целом, является хорошей системой-прототипом для многих сфер химической физики. Два изомера системы – HCN и HNC – разделены барьером изомеризации, величина которого заметно меньше энергии диссоциации молекулы ( $\approx 2$  и  $\approx 5$  эВ соответственно). Подобная разница позволяет рассматривать оба изомера или как отдельные молекулы, или как часть общей системы, в зависимости от задачи. В этом смысле характеристика высоковозбужденных колебательных состояний этой системы представляет особый интерес (Меллау [4]). Результаты спектроскопических исследований подобных состояний неразрывно связаны с необходимостью разработки соответствующих теоретических методов:

- в теории связанных состояний для молекул с более чем двумя атомами;
- при рассмотрении пределов модельных основ квантовой химии, электронных потенциальных поверхностей;

- при моделировании колебаний с большой амплитудой: колебания атома Н вокруг центра CN являются модельной системой для подобных высокоамплитудных и высокоэнергичных колебаний;
- в теории химических реакций: реакция изомеризации HCN – HNC является одной из самых простых моделей химических реакций и одной из моделей-прототипов для изучения унимолекулярных реакций (перехода одной молекулы в другую).

Система [H,C,N] отличается от других простых органических соединений. Большое значение дипольного момента в равновесном состоянии молекулы HCN (как и HNC) значительно облегчило её раннее обнаружение в космическом пространстве. В 1971 году HCN был обнаружен в газовой фазе в межзвездном пространстве (Снудер *et al.* [5]). С тех пор изомеры были обнаружены во множестве различных астрономических объектов, таких как диффузные и полупрозрачные межзвездные облака ([6; 7]), плотные межзвездные облака ([8–10]), области формирования звезд ([11]), протопланетные диски ([12]), околозвездные оболочки вокруг эволюционирующих звезд ([13; 14]), сферические ядра галактического центра ([15]), внешние галактики ([16; 17]), а также в кометах ([18]) и атмосферах планет ([19; 20]). К текущему моменту ясно, что HCN – одна из самых распространенных многоатомных молекул в межзвездном и околозвездном пространстве, и учёт её распространенности необходим в большинстве астрофизических исследований. Всё вышесказанное подчеркивает востребованность и актуальность данной работы.

**Целью** данной работы является получение и применение списка линий системы [H,C,N] из квантовохимических расчетов. Результатом подобных расчетов является список частот и интенсивностей переходов с идентификацией колебательно-вращательных состояний. Список должен включать все возможные переходы в выбранном спектральном диапазоне с неопределенностью центров линий переходов порядка  $1 \text{ см}^{-1}$  и интенсивностей линий меньше 5% .

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

1. Создание набора характерных геометрий молекулы и определение необходимых компонент для расчетов электронных энергий квантовохимическими методами “из первых принципов” (*ab initio*)
2. Расчет электронных энергий в выбранных геометриях молекулы

3. Выбор функциональной формы для интерполяции рассчитанного набора электронных энергий в многомерную поверхность потенциальной энергии – ППЭ
4. Расчет колебательно-вращательных уровней энергии и волновых функций и, как следствие, частот переходов системы с использованием полученной ППЭ и правил отбора.
5. Построение *ab initio* поверхности дипольного момента (ПДМ) системы по процедуре, аналогичной процедуре построения ППЭ.
6. Расчет интенсивностей переходов.
7. Составление списка линий переходов из полученных частот и интенсивностей переходов.
8. Анализ особенностей полученного списка линий и его применение для идентификации экспериментальных данных.

#### **Научная новизна:**

1. Подход для *ab initio* расчетов колебательно-вращательных уровней 10-электронных систем (Полянский *et al.* [21], Кюберис [22]) впервые применён к 14-электронной системе.
2. Применимость процедуры совершенствования расчетов интенсивностей переходов за счет улучшения используемой поверхности потенциальной энергии (предложенной ранее для молекулы H<sub>2</sub>O Майзус *et al.* [A1]) с успехом продемонстрирована для молекулы HCN.
3. Создан список линий HCN/HNC, значительно превосходящий по точности описания интенсивностей и частот переходов ранее существовавшие списки.
4. Созданный список линий молекулярной системы HCN/HNC позволил идентифицировать все экспериментально-наблюдаемые переходы, соответствующие колебательно-вращательным уровням энергии вплоть до 7500 см<sup>-1</sup>.

**Практическая значимость** работы заключается в применении полученных данных для анализа высокоточных спектров для частот вплоть до ближнего ИК-диапазона. Объектами применимости созданного списка могут быть как лабораторные, так и атмосферные спектры, а также и ряд спектров космических объектов. Результаты работы будут включены в новое издание спектроскопической базы HITRAN2020 [23].

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты работы демонстрируют возможность проведения высокоточных *ab initio* расчётов спектров молекулярной системы с двумя молекулами, разделёнными барьером изомеризации. Эти спектры позволяют, в частности, значительно продвинуться в понимании динамики изгибных колебаний при приближении к седловой точке и проявлений квантовохимических свойств различных изомерных состояний рассматриваемой молекулярной системы.
2. Подход, предложенный ранее для квантовохимических расчетов “из первых принципов” 10-электронных систем, может быть расширен на 14-электронную изомеризующуюся систему HCN/HNC для построения поверхности потенциальной энергии (ППЭ), что позволяет улучшить результаты расчетов колебательно-вращательных уровней вплоть до энергий  $25000 \text{ см}^{-1}$ . В частности, применение всех пунктов метода позволяет достичь точности описания уровней энергии со среднеквадратичным отклонением  $\sigma = 0.3 \text{ см}^{-1}$  для 4 изотопологов HCN в диапазоне энергий до  $7800 \text{ см}^{-1}$ .
3. Совмещение подхода *ab initio* расчетов для построения поверхности дипольного момента (ПДМ) и эмпирическая оптимизация полученной *ab initio* ППЭ позволяет повысить точность расчётов интенсивностей, в частности полос фундаментальных и смешанных колебаний. Отклонения от экспериментальных значений рассчитанных интенсивностей изгибных колебаний и колебаний растяжения связи Н–С составляют порядка 1%.
4. Методика анализа факторов, влияющих на точность расчетов интенсивностей, проведённых в данной работе, позволяет выявить условия к ППЭ и ПДМ для достижения точности вариационных расчетов, при которых отклонение от экспериментальных данных не превышает 1%.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается изложенными в работе многочисленными сравнениями теоретически рассчитанных спектров с экспериментальными данными, как хорошо известными, так и с новыми, полученными с современных экспериментальных установок. Соответствие результатов с работами других авторов продемонстрировано для всех случаев.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на 6 крупных международных и 4 региональных конференциях:



1. The 24rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Прага, Чехия, 2016.
2. 3th ASA Conference (united with 14th HITRAN Conference), Реймс, Франция, 2016.
3. The 25th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Хельсинки, Финляндия, 2017.
4. The 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Бильбао, Испания, 2018.
5. 74th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Иллинойс, США, 2018.
6. The 26th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Дижон, Франция, 2019.
7. 21-ая научная конференция по радиофизике (секция «Общая физика»), Нижний Новгород, 2017.
8. 22-ая Сессия молодых учёных, Нижний Новгород, 2017.
9. 22-ая научная конференция по радиофизике (секция «Общая физика»), Нижний Новгород, 2018.
10. 23-ая Сессия молодых учёных, Нижний Новгород, 2018.

**Личный вклад.** Все приведенные в диссертации результаты получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. Автором рассчитаны электронные энергии, построены поверхности потенциальной энергии и дипольного момента, проведена оптимизация ППЭ, составлены списки линий, проанализированы и систематизированы источники экспериментальных данных, исследованы особые случаи, выявленные при идентификации экспериментальных спектров.

Автор считает своим долгом выразить благодарность: своему научному руководителю – Полянскому Олегу Львовичу – за дальновидное руководство, терпение и предоставленные возможности, второму научному руководителю Зобову Николаю Фёдоровичу – за огромную поддержку и понимание, начальника отдела Третьякову Михаилу Юрьевичу – за советы и наставления по диссертации, научной и внеаучной деятельности, а также своим коллегам – Кюберис Александре, Майзус Ирине, Макарову Дмитрию, Теннисону Джонатану, Лоди Лоренцо, Меллау Георгу – за поддержку и помощь в деятельности, сопряжённой с излагаемой работой. Автор отдельно хотел бы поблагодарить своих родителей

и брата за безоговорочную и безграничную поддержку, а также посвятить эту работу своему отцу.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 15 печатных изданиях, 4 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых Web of Science и Scopus , 11 — в тезисах и материалах докладов .

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и 3 приложений. Полный объём диссертации составляет 130 страниц, включая 17 рисунков и 26 таблиц. Список литературы содержит 131 наименование.

## Глава 1. Методы квантовохимических расчетов спектров малых молекул

Молекулярные системы являются квантовыми объектами и значительно отличаются от классических аналогов. Начиная с первых работ Нильса Бора по изучению излучения атома водорода, стала очевидна необходимость создания принципиально нового аппарата описания подобных систем. Сформулированный подход, основанный на уравнении Шредингера, способен описывать поведения большинства молекулярных систем, но проблемой в таком случае является сложность самого уравнения, не имеющего в большинстве случаев аналитического решения.

Использование приближений является единственным возможным способом решения уравнения Шредингера. Одним из таких приближений является приближение Борна-Оппенгеймера (БО). Его суть заключается в разделении "быстрых" движений электронов и "медленных" движениях ядер, или же, иными словами, адиабатическом приближении, где в роли малого параметра может выступать отношение массы электрона к массе протона  $\frac{m_{el}}{m_{nucl}}$ .

### 1.1 Разделение задачи по типу движений

Трехатомной молекуле с  $N$  электронами можно привести в соответствие гамильтониан  $\hat{H}$ , составленный из суммы кинетической энергии электронов и ядер  $\hat{T}$ , а также энергии их кулоновского взаимодействия  $\hat{V}$  (см., например, книги Остлунда и Сзабо *et al.* [24] или Левине *et al.* [25]):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2m^{el}} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^3 -\frac{1}{2m_i^{nucl}} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N+3} \sum_{j=i+1}^{N+3} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.1)$$

где  $N$  – число электронов,  $q_i$  – заряд  $i$ -той частицы,  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  – расстояние между  $i$ -ой и  $j$ -ой частицами, а все физические величины нормированы на характерные константы (радиус Бора, массу  $m_{el}$  и заряд  $q_{el}$  электрона, постоянную Планка и их производные). Колебательно-вращательные уровни энергии и волновые

функции получаются в ходе решения задачи собственных значений гамильтониана:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.2)$$

Рассматривая гамильтониан 1.1 можно выделить малый параметр, по которому можно разделить решение общей задачи 1.2 на решение задач двух систем: электронов и ядер. Подобным параметром выступает отношение массы электрона к массе любого из ядер  $\frac{m^{el}}{m^{nucl}}$ . Гамильтониан 1.1 при этом может быть разложен в сумму:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V} = \hat{T}_N + \hat{H}_{cn} = \left(\frac{m^{el}}{m^{nucl}}\right)\hat{H}_1 + \hat{H}_{cn} \quad (1.3)$$

где  $\hat{H}_1 = \hat{T}_N \times \left(\frac{m^{nucl}}{m^{el}}\right)$  – перенормированная кинетическая энергия ядер, сопоставимая по величине с  $\hat{T}_e$ , а  $\hat{H}_{cn}$  – часть гамильтониана, которая отвечает системе с ядрами, имеющими бесконечно-большую массу (см. работу Сатклиффа *et al.* [26] для уточнения деталей). Собственные значения и функции могут получены методом возмущений по разложению в ряд по  $\left(\frac{m^{el}}{m^{nucl}}\right)^{1/4}$ .

Уравнение 1.2 в таком разложении сначала решается относительно  $\hat{H}_{cn}$  при различных зафиксированных положениях ядер ( $\mathbf{R}$ ) – электронная часть приближения или электронная задача:

$$\hat{H}_{cn}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi_{el}(\mathbf{r}|\mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R})\psi_{el}(\mathbf{r}|\mathbf{R}) \quad (1.4)$$

где  $\psi = \psi_{el}\psi_{nucl}$  – факторизация общей волновой функции на электронную и ядерную. Диапазон множества  $\mathbf{R}$  определяется исходя из конкретных условий поставленной задачи. Наиболее распространенной оказывается ситуация, когда достаточно использование основного состояния в электронной задаче 1.4, поскольку следующее возбужденное состояние расположено высоко по значению энергии и не оказывает на него влияния.

Из набора решений электронной задачи  $\varepsilon(\mathbf{R})$  строится непрерывная функция, зависящая от внутренних координат ядер – поверхность потенциальной энергии  $V(\mathbf{R})$  (ППЭ), которая уже является потенциалом во второй части приближения – задачи ядерного движения:

$$(\hat{T}_N + V(\mathbf{R}))\psi_{nucl}(\mathbf{R}) = E\psi_{nucl}(\mathbf{R}) \quad (1.5)$$

собственные значения которого  $E = E_i, i = 0, 1, \dots$  составляют набор уровней энергии молекулы.

Стоит отметить, что указанное ранее приближение основного электронного состояния в случае рассмотрения молекулярной системы HCN/HNC более чем обосновано. Минимум первого возбужденного электронного состояния  ${}^1A''(A)$  находится значительно выше ( $\sim 53200 \text{ см}^{-1}$  для HCN,  $\sim 48900 \text{ см}^{-1}$  для HNC, относительно минимума потенциала основного состояния HCN, расчеты из работы Газди *et al.* [27]) первого предела диссоциации ( $\sim 43700 \text{ см}^{-1}$ , см. секцию 2.1.4 для подробностей) основного состояния  ${}^1A'(X)$ , что снимает вопросы о применимости общего приближения.

## 1.2 Молекулярные поверхности: потенциальной энергии и дипольного момента

Указанные в уравнении 1.4 решения электронной задачи  $\epsilon(\mathbf{R})$ , составляющие поверхности потенциальной энергии –  $V(\mathbf{R})$  – имеют определенный физический смысл, уходящий корнями в классическую механику. В работе Дауса и Куинтас-Санчеса *et al.* [28], посвященной общему рассмотрению построения *ab initio* ППЭ, приводится подобная аналогия:

Атомы в молекулах находятся в стабильных положениях друг относительно друга при помощи химических связей. Отклонение атомов из равновесных позиций вызывают силы, растягивающие или сжимающие эти связи и, соответственно, меняющие потенциальную энергию системы в целом. Перемещая любой выбранный атом в молекуле по желанию, даже в наиболее невероятные положения, в предположении непрерывного изменения позиции, электронная энергия также будет меняться непрерывно и можно получить кривую потенциальной энергии. Распространяя эту идею на потенциальную энергию трех- и более атомных молекул, получаются ППЭ, которая выражает математическую связь потенциальной энергии и положений атомов в молекуле.

ППЭ есть фундаментальное понятие в физической химии, представляющее из себя мощный инструмент для одновременно качественного и количественного описания большинства явлений на молекулярном уровне. Почти все теоретические изыскания в спектроскопии или молекулярной динамике (например, расчет колебательно-вращательного (КВ) спектра, неупругих сечений рассеяния молекул при столкновениях или сечений рассеяния реакции,

констант равновесия, механизмов и кинетики реакции, фотоиндуцированных процессов и т.д.) начинается с построения одной или нескольких ППЭ. И, обычно, точность и продуктивность ППЭ определяет точность и времязатратность (или даже принципиальную возможность) интересующих расчетов.

Для выбранного электронного состояния, ППЭ функция не абсолютных, а взаимно-относительных положений атомов, выраженных во внутренних координатах, определяемых для конкретной ситуации (например, длины связей, образуемые атомами, и углов между ними). В самом простом случае – двухатомной молекуле – потенциальная энергия есть функция межатомного расстояния, и может быть представлена одномерной кривой.  $N$ -атомные нелинейные молекулы имеют  $3N - 6$  внутренних степеней свободы ( $3N - 3$  поступательных и  $3$  вращательных степеней свободы), и, если для построения ППЭ многоатомной молекулы задействованы все внутренние степени свободы, то подобную ППЭ называют полноразмерной. Однако для крупных систем, зачастую, выделяются лишь принципиальные координаты, и в их пространстве идет рассмотрение изменений потенциальной энергии. Для двух внутренних координат ППЭ представляет собой плоскость и может быть визуализирована как геометрическая поверхность, когда как для случая большего числа координат ППЭ есть многомерная гиперповерхность.

Несмотря на то, что многомерные гиперповерхности не могут быть представлены графически, представление одномерных или двумерных проекций ППЭ есть общераспространенный вариант «проникновения» во внутреннее строение системы. Усложненная ямами, седловыми точками, локальными минимумами, энергетическими барьерами и асимптотами диссоциации, топология ППЭ не всегда может быть просто или точно описана какой-либо функциональной формой. Многие особенности молекулярных систем могут быть однозначно связаны со структурой ППЭ. Стационарные точки поверхности (точки нулевого градиента) имеют физическую интерпретацию: 1) локальные минимумы есть стабильные или метастабильные структуры, где глобальный минимум есть равновесная конфигурация наиболее стабильного изомера молекулы; 2) путь наименьшей энергии молекулы между двумя минимумами будет проходить через седловую точку, процесс перехода называется изомеризацией. Кривизна ямы около минимума определяет природу и плотность связанных состояний, локализованных в этой области, и потому вносит свой вклад в колебательно-вращательный спектр. Энергия, составляющая расстояние между поверхностями

различных состояний, определяет электронный спектр. Разница энергий между разными асимптотическими каналами дает информацию о величинах энергии диссоциации, так как отдаление одного атома от молекулы равносильно системе из отдельного атома и новой молекулы. Такие свойства, как дипольные моменты или поляризуемость (свойства ответа системы на приложенные электромагнитные поля), зависят от электронной волновой функции в явном виде. Но, при этом, подобные свойства могут зависеть от положений ядер и потому геометрически-зависимые функции свойств могут быть рассчитаны из интегрирования плотности вероятности позиций ядер, так что можно получить зависящие от КВ состояния свойства, например, дипольные моменты состояния.

В случае работы с молекулярной системой HCN/HNC, вышеупомянутые стационарные точки имеют важное значение. Ключевые значения, такие, как энергии изомеризации, энергии диссоциации, разница между основными состояниями молекул HCN и HNC, дипольные моменты переходов между состояниями системы и прочие, были рассмотрены и проанализированы, а результаты изложены соответственно по: ППЭ – в главе 2, ПДМ – в главе 3.

### 1.3 Метод высокоточных электронных расчетов для создания *ab initio* ППЭ (“из первых принципов”)

Решение электронного уравнения Шредингера претерпела значительную эволюцию за последние полвека. Об основных вехах в развии этой области было описано Лоди в работе [29], а также в кандидатской диссертации Кюберис [22]. Стоит отметить, что при колоссальном прогрессе в точности расчетов электронных энергий и соответствующих ППЭ, достижение близкой к экспериментальной точности определения частот казалось до недавнего времени недостижимой целью. Для получения высокой точности при расчетах спектров молекул единственным вариантом было получение эффективной полуэмпирической ППЭ – поверхности (как правило, *ab initio*), оптимизированной с использованием экспериментальных данных – колебательно-вращательных уровней энергий. Однако в 2013 году, в результате работ коллектива Полянского [21], точность расчета частот с *ab initio* ППЭ менее  $1 \text{ см}^{-1}$  была достигнута для молекулы воды. Для достижения столь высокого качества результатов ав-

торами был предложен подход в виде набора условий для квантово-химических расчетов, результат применения которых приводит к очень точному решению. В дальнейшем этот подход был успешно применён для других малых молекул:  $\text{H}_2\text{F}^+$  (Кюберис *et al.* [30]) и  $\text{NH}_3$  (Полянский *et al.* [31]). В отличие от указанных работ, применение подхода к системе  $\text{HCN}/\text{HNC}$  не является тривиальным. В отличие от 10-электронных систем ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{F}^+$ )  $\text{HCN}$  представляет из себя 14-электронную систему,  $\text{HCN}$  содержит два атома из второго ряда периодической системы и, соответственно, значительно тяжелее. С другой стороны, хорошо изученная экспериментально молекулярная система  $\text{HCN}/\text{HNC}$  может служить уникальным примером успешного приложения метода *ab initio* расчетов и открыть путь к изучению подобных по сложности, но неизмеримо более важных для фундаментальной науки и приложений, систем, как, например,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $(\text{HF})_2$  и  $(\text{H}_2\text{O})_2$ .

Для работы с  $\text{HCN}$  было выделено и использовано 6 основных компонент подхода:

1. Адиабатическая поверхность (см. ур. 1.4) основана на методе мультитреференсного конфигурационного взаимодействия – MRCI (Multi Reference Configuration Interaction). Общая идея подобного метода решения электронной задачи заключается в а) представлении волновой функции в разложении по ряду Слэтеровских определителей, описывающих распределение  $N$  электронов б) учет их распределения по орбиталям по количеству возбуждений (например, MRCISD означает учет одинарных “S” и двойных “D” возбуждений); в) учет скоррелированности движений электронов (разницы между точным решением и решением методом самосогласованного поля для независимых электронов,  $E_{\text{corr}}$ ); подробное изложение приведено, к примеру, в работе Шеррилла и Шаефера III *et al.* [32]. Однако для систем с общим количеством электронов не превышающим 15-17, проблема решается соответствующими поправками, названными в честь авторов – Попла (работа [33]) и Дэвидсона (работа [34]), которые также были применены в представляемой здесь работе (см., например, секцию 2.1.5). В программный пакет MOLPRO [35], который использовался для расчетов, обе указанные поправки к MRCI энергиям заложены в двух равноценных вариантах – в “фиксированном” (‘fixed’) или “свободном” (‘relaxed’)



виде, выбор из которых определяется наилучшим результатом расчета; более подробно о них было описано в работе [36].

2. Базисные наборы функций, составляющие молекулярные орбитали для построения Слэтеровских определителей, должны быть максимально полными. Подобных наборов существует несколько, например, в качестве базисных функций могут быть использованы атомные орбитали (метод МО ЛКАО – “молекулярная орбиталь — линейная комбинация атомных орбиталей” [37]). В квановохимических расчетах широко распространено семейство базисных функций, разработанное Даннингом и его группой (см. работы [38] и [39] для подробностей). В рамках работ по малым молекулам было выявлено, что aug-cc-pV6Z и aug-cc-pV5Z <sup>1</sup> базисные наборы с последующей экстраполяцией на полный базисный набор (CBS – complete basis set) является необходимым условием точных расчетов электронных энергий. В обозначении “aug-cc-pV6Z” “6Z” – “sextuple dzeta” соответствует 6-кратному увеличению количества базисных функций каждого типа ( $1s, 2s, 2p_x, \dots \rightarrow 1s, 1s', \dots, 1s^{(n)}, 2s, 2s', \dots, 2s^{(n)}, 2p_x, 2p'_x, \dots, 2p_x^{(n)}, \dots$ ) для орбиталей каждого атома, “aug” – обозначает добавление дополнительных орбиталей, которые учитывают особенности распределения электронной плотности (диффузных), “cc-p” – это добавление дополнительных орбиталей, с учетом более высоких угловых моментов, которые должны уменьшать энергию корреляции (correlation-consistent polarized), “V” – учет орбиталей валентных электронов, “CV” – учет взаимодействия валентных и не валентных электронов (core valence).
3. Плотность и неравномерность сетки электронных энергий в зависимости от положений ядер оказывает значительное влияние на качество расчетов. К примеру, расчеты для сверхсимметричной молекулы  $\text{H}_3^+$  с использованием 69 геометрий молекулы (как было рекомендовано, например, в [40]) показали ухудшение точности расчета колебательно-вращательных уровней энергии по сравнению с расчетами с более густой сеткой энергий (8000 геометрий в работе Полянского *et al.* [41]). Для расчетов интенсивностей HCN был проведен анализ подобной зависимости и необходимость её учета была подтверждена (см. секцию 3.3).

---

<sup>1</sup>Augmented correlation-consistent polarized valence-only sextuple dzeta basis set

4. Стандартные методы MRCI расчетов, основанные на полностью-валентных полных пространствах взаимодействий (CAS – complete active space, процедура разделение орбиталей на “активные” и “неактивные”, для первых из которых расчет реализуется на уровне полного конфигурационного взаимодействия (FCI)), не обеспечивают требуемый уровень точности  $0.1 \text{ см}^{-1}$  и, соответственный выбор CAS является одним из ключевых факторов в расчетах. Более подробно о процедуре можно прочитать, к примеру, в работе Рооса *et al.* [42].
5. Адиабатический подход к задаче (уравнение 1.2) ведет к возникновению небольшой систематической ошибки. Её физический смысл заключается в предположении фиксированности положений ядер для расчетов электронной задачи, тогда как в реальности положения ядер могут претерпевать изменения за характерный период времени движения электронов. Использование поправочной поверхности к поверхности потенциальной энергии – поверхности адиабатической поправки – может смещать величины колебательно-вращательных уровней вплоть до  $1 \text{ см}^{-1}$ , ввиду чего подобного рода корректировка однозначно необходима. Расчет поверхности адиабатической поправки (или, далее, адиабатической поправки) проведен в секции 2.1.2.
6. При расчетах уровней энергии молекулярной системы с погрешностью меньшей, чем  $1 \text{ см}^{-1}$ , требуется учет не только ошибок приближения БО, но и ошибки, связанные с использованием нерелятивистского Гамильтониана системы в уравнении Шредингера. Для корректного учёта вклада подобной систематической ошибки, к имеющемуся Гамильтониану системы (уравнение 1.1) добавляются слагаемые, составляющие первые члены разложения релятивистского Гамильтониана по импульсу – релятивистская поправка. Подробные обсуждения релятивистских поправок представлены в работе Тарсау *et al.* [43], тогда как использованная в представляемой здесь работе релятивистская поправка описана в секции 2.1.2.

Отметим, что остальные факторы, сформулированных в работе Полянско-го *et al.* [21], не применимы для данной системы ввиду ничтожной малости их вклада (как, например, поправка спин-орбитального взаимодействия, упомянутая далее в разделе 2.1.2).

## 1.4 Общая схема расчета списка линий переходов молекулы

Список линий переходов (также известный как “line-list” в англоязычной литературе) есть набор пар значений “частота-интенсивность” для каждого из выбранных переходов при заданной температуре. Для правильного моделирования спектров к этому набору необходимо добавить идентификацию состояний, между которыми происходят переходы. Определение квантовых чисел уровней энергий представляет из себя сложную проблему, решение которой для некоторых систем фактически недостижимо. В таких случаях список линий переходов вынужден обходиться лишь двумя параметрами – частотой и интенсивностью. В целом, подобный формат является весьма удобным, так как из этой комбинации физических величин, с задействованием дополнительной информации о форме линий, можно восстановить излучательные/поглощательные свойства молекулы в выбранном диапазоне спектра. Ввиду этого списки линий переходов играют важное значение для множества приложений.

Среди всех возможных характеристик, которые можно приписать списку линий, основными стоит выделить две: его точность и полнота. Под точностью списка линий понимается две величины: точность предсказания частоты перехода и точность интенсивности, которые оцениваются путем сравнения с экспериментальными данными. Полнота списка линий означает, что для любого выбранного частотного отрезка из диапазона списка линий поглощение имеющихся переходов составляют подавляющую часть интегрального поглощения на данном отрезке. Фактически это означает учет всех потенциально значимых переходов для любых мыслимых задач. Как правило, списки линий переходов обрезаются по минимальной интенсивности, задаваемой из требований к списку линий.

Интерес к построению списков линий переходов молекулы HCN и, в дальнейшем, её изомера – HNC – вызван, в основном, многочисленными астрофизическими приложениями. Требования к точности описания поглощения/излучения (на примере моделирования излучения холодных углеродных звезд) были сформулированы в работе Йоргенсена *et al.* [44] при помощи рассчитанного *ab initio* списка линий переходов из работы Эриксона *et al.* [45]. Этот список линий произвел значительный прогресс в подобных исследованиях, однако он охватывал только HCN состояния и переходы, и был сильно неточен.

Следующим значительным шагом в *ab initio* расчетах системы HCN/HNC была работа ван Моурик *et al.* [46]. Полу-глобальные<sup>2</sup> поверхности потенциальной энергии и дипольного момента на основе современных на тот момент теоретических расчетах позволили воспроизвести лабораторные спектры с сопоставимой точностью (10% для интенсивностей и  $<10 \text{ см}^{-1}$  для частот). Получившийся список линий переходов НРТ (Харрис, Полянский, Теннисон *et al.* [47]) был востребован в ряде работ по анализу спектров различных космических объектов (см. работы [48–51]), однако точность частот всё ещё была значительно ниже лабораторной ( $0.006 \text{ см}^{-1}$  [52]).

Список линий из работы Харриса *et al.* [53] был составлен из *ab initio* частот переходов и *ab initio* интенсивностей, где в последствии часть частот была заменена на экспериментально-полученные значения. Однако имеющийся на тот момент набор известных из эксперимента колебательно-вращательных частот переходов был невелик относительно общего числа переходов, около 5200 экспериментальных уровней было использовано в наборе из 168110 рассчитанных. Только после работ Меллау по анализу спектра излучения HCN и HNC при высоких температурах [4; 54–59], полностью описывающих переходы в диапазонах до  $6800 \text{ см}^{-1}$  для HCN и  $3800 \text{ см}^{-1}$  для HNC стало возможным построение списка линий с сопоставимым числом экспериментальных уровней (Барб *et al.* [60]) в рамках проекта ExoMol [61; 62].

Этот список линий переходов системы HCN/HNC был задействован в ряде приложений, в основном астрономических. Основным из них является обнаружение HCN в атмосфере экзопланеты – суперземли 55 Cancri E [20]. Также стоит отметить обнаружение следов HCN на горячем Юпитере HD 209458b [63] и присутствия HCN в протопланетных дисках [64]. Список линий переходов был включен в широко используемые базы данных для спектроскопических исследований атмосферы, такие, как HITRAN – *High-resolution TRANsmission molecular absorption database* (база данных молекулярных переходов высокого разрешения) [65] и GEISA – *Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques: Management and Study of Spectroscopic Information* (Управление и изучение спектроскопической информации об атмосфере: обработка и изучение спектроскопических данных) [66]. Примером использования списка линий переходов в подобных базах данных можно привести исследование атмосферы

---

<sup>2</sup>"глобальные" в узком смысле, здесь – охватывающие оба изомера и переходное состояние

Титана при помощи системы ALMA (Atacama Large Millimeter Array – Атакамской большой антенной решёткой миллиметрового диапазона) [67].

Следующим шагом в совершенствовании расчетных спектроскопических данных по молекулярной системе HCN/HNC является представляемая работа. Полный расчет списка линий переходов в приближении Борна-Оппенгеймера происходит по следующему алгоритму:

1. Для выбранного условиями задачи диапазона в пространстве внутренних координат молекулы выполняется расчет электронных энергий молекулы – решение электронной задачи с выбранными методами расчета.
2. Исходя из общих свойств молекулы проводится выбор функциональной формы поверхности, по которой рассчитанные электронные энергии будут интерполированы, а также, по возможности, будут выполнены расчёты, направленные на изучение экстраполяционных свойств поверхности.
3. ППЭ строится посредством подбора параметров функциональной формы исходя из минимизации отклонения значений электронных энергий от значений функции.
4. Колебательно-вращательные уровни энергии и соответствующие им волновые функции рассчитываются как решение ядерной задачи, в которой в роли потенциала выступает ППЭ.
5. (по необходимости) Проводится оптимизация полученной ППЭ через подгонку параметров функциональной формы поверхности методом наименьших квадратов к набору экспериментальных данных с целью уточнения положений уровней энергии и волновых функций.
6. В выбранном ранее диапазоне конфигураций в пространстве внутренних координат молекулы выполняется расчет дипольных моментов.
7. Аналогично процедуре построения ППЭ из пунктов 2 и 3, идет выбор функциональной формы ПДМ и построение ПДМ.
8. С полученной ПДМ, а также волновыми функциями из пункта 4, выполняется расчет ожидаемых значений дипольных моментов и интенсивностей переходов, не запрещённые правилами отбора.
9. Из колебательно-вращательных уровней энергии состояний составляются частоты переходов, не запрещенных правилами отбора.

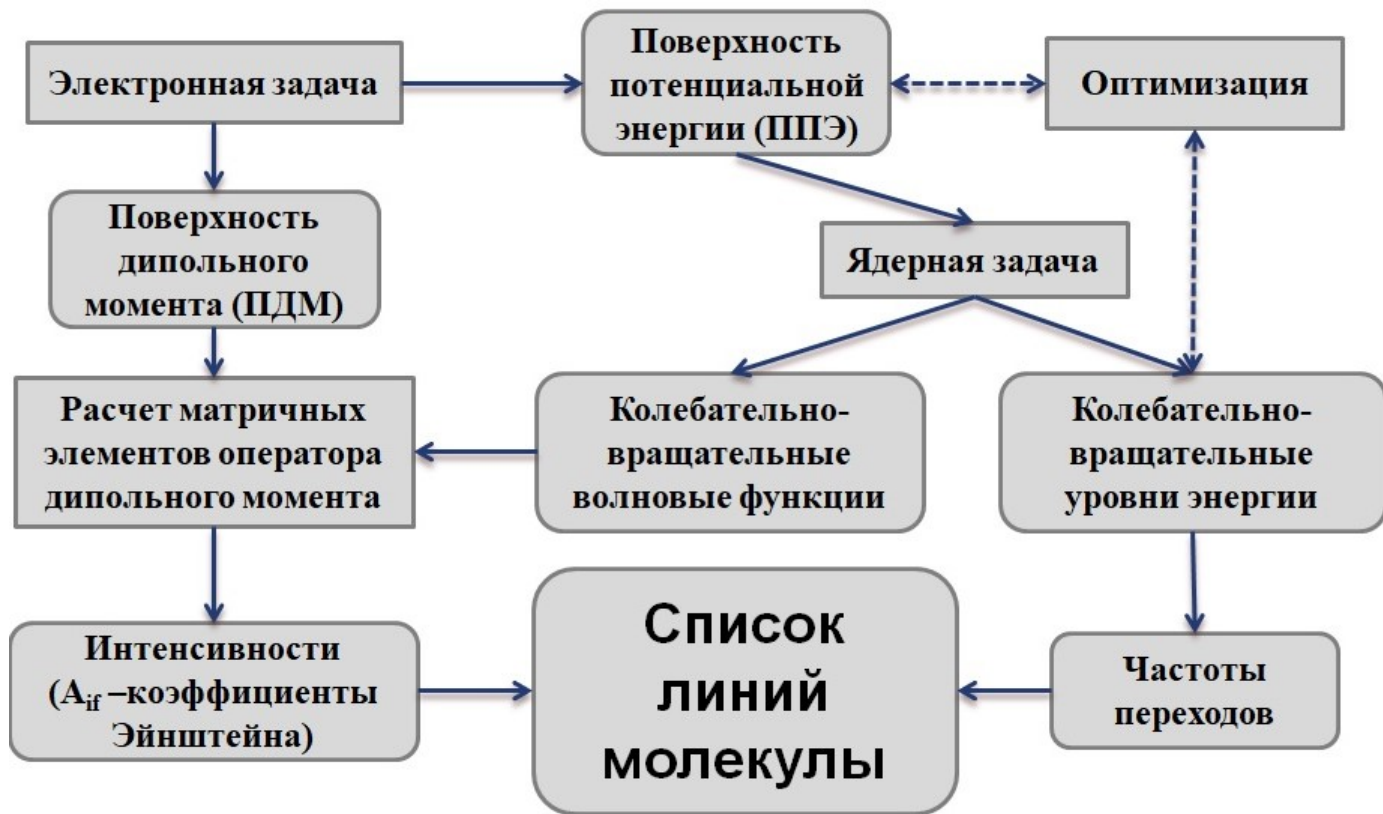


Рисунок 1.1 — Общая схема расчетов списков линий переходов молекулы

10. Список линий переходов составляется из полученных частот и интенсивностей переходов.

Общая схема расчетов списков линий переходов молекулы схематично представлена на рисунке 1.1. Важно отметить, что в случае неиспользования пункта 5 указанный алгоритм является чисто *ab initio* процедурой и не использует экспериментальные данные в качестве входных данных для расчетов.

Список линий переходов системы HCN/HNC, составленный по указанному алгоритму, является естественным продолжением работы по улучшению имеющихся данных о поглощении/испускании излучения этими молекулами в широком диапазоне частот.

## 1.5 Результаты главы

В главе 1:

- проведён обзор получения колебательно-вращательных уровней с помощью приближения Борна-Оппенгеймера в приложении к молекулярной системе;
- введены и описаны основные понятия и обозначения, используемые в работе;
- сформулирован подход к квантовохимическим расчетам молекулярной системы HCN/HNC;
- представлен общий алгоритм расчетов *ab initio* списков линий.

Результаты были опубликованы в одной статье [A2] и в двух тезисах докладов [A5; A6].



## Глава 2. Колебательно-вращательные уровни энергии молекулярной системы HCN/HNC

Одной из двух ключевых компонент списка линий молекулы являются частоты переходов между колебательно-вращательными уровнями энергии. Высокая точность описания частот имеет значение в подавляющем числе приложений: от основ физической химии до анализа атмосфер экзопланет. В главе 1 были описаны общие методы получения колебательно-вращательных уровней энергии. Основным объектом исследования в указанных методах является ППЭ – “потенциал” для решения задачи движения ядер. Глава 2 будет посвящена созданию, анализу и использованию “глобальной” ППЭ<sup>1</sup> молекулярной системы HCN/HNC для получения КВ уровней энергий, а также сравнению получаемых результатов с данными, полученными из экспериментов.

### 2.1 Построение *ab initio* поверхности потенциальной энергии

Как правило, в литературе под словами “*ab initio* поверхность потенциальной энергии” (*ab initio* ППЭ) подразумевается совокупность нескольких многомерных поверхностей в пространстве внутренних координат. Наиболее важной из них является само решение электронной задачи (см. урав. 1.4) в приближении Борна-Оппенгеймера (в адиабатическом приближении движения ядер), тогда как остальные поверхности составляют поправки к приближениям, задействованным в рамках решения общей задачи. Далее эти поверхности будут рассмотрены отдельно, а также будут проанализированы свойства получившейся общей *ab initio* ППЭ.

---

<sup>1</sup>в смысле, приведенном в главе 1



### 2.1.1 Поверхность потенциальной энергии в приближении Борна-Оппенгеймера

Из определения ППЭ следует, что поверхность есть функция нескольких переменных (а именно внутренних координат системы), которой интерполируются значения электронных энергий при различных положениях ядер (см. секцию 1.1 и уравнение 1.4, в частности). В случае HCN/HNC системы подобными координатами служат координатная система Якоби (атом - двухатомная молекула)[46]. В качестве двух расстояний взяты отрезок двухатомной части C–N ( $r$ ) и расстояние между атомом Н и положением центра масс двухатомной части ( $R$ ), а угол  $\gamma$ , характеризующий изгиб молекулы, задается между векторами  $\vec{r}$  и  $\vec{R}$ . Использование этой системы обосновано особенностью атомов молекулы, а именно наличием легкого атома водорода относительно тяжелой и крепко-связанной пары углерод-азот. Положение атома водорода определяет молекулярное соединение в текущей конфигурации:

1. Линейное (или близкое к линейному) положение атомов H–C–N, то есть синильная (циановодородная) кислота (рис. 2.1а).
2. Линейное (или близкое к линейному) положение атомов H–N–C, то есть изоциановодородная кислота, изомер синильной кислоты (рис. 2.1в).
3. Переходное состояние  $\text{H}_{0.5}\text{CNH}_{0.5}$ , через которое проходит изомеризация – переход из одной линейной конфигурации в другую (рис. 2.1б).

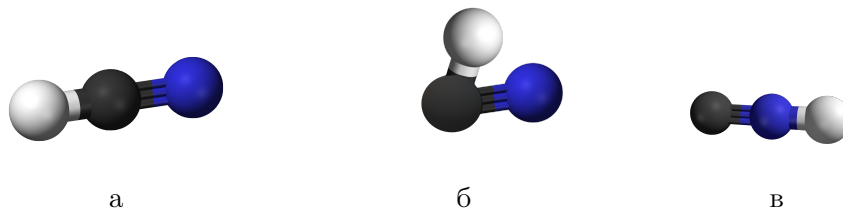


Рисунок 2.1 — Три ключевых конфигурации молекулярной системы HCN/HNC: а) HCN; б) переходное состояние между HCN и HNC; в) HNC.

В подавляющем числе рассматриваемых конфигураций, соединение определяется углом  $\gamma$ , взятый за 0 для случая HCN и за  $\pi$  – для HNC. Тем самым поверхность, угловая зависимость которой непрерывно охватывает все углы между этими значениями, способна описывать всю молекулярную систему HCN/HNC в целом. Для угловой части в зависимости от косинуса угла  $\gamma$  оптимальным является разложение в ряды Лежандра, определяющим свойством

которых является ортогональность на на отрезке  $[-1, 1]$ . Именно подобное разложение было использовано в построении единого неразрывного потенциала системы HCN/HNC.

Координатная зависимость ППЭ представлена в виде координатной системы Морзе. В работе Морзе в 1928 году [68] был описан потенциал двухатомной молекулы (названный впоследствии в его честь) в виде:

$$V(r) = D_e(1 - e^{-\beta_r \frac{r-r_e}{r_e}})^2 \quad (2.1)$$

где  $r$  есть расстояние между атомами,  $D_e$  – энергия диссоциации системы,  $\beta_r$  – молекулярная константа связи, а  $r_e$  – равновесное расстояние между атомами. Подобный вид потенциала является значительно более осмысленным представлением потенциала между атомами в молекуле (в отличие от разложения по степеням  $r$ ), константы этого потенциала имеют прозрачный физический смысл ( $\beta_r$  прямо пропорциональна корню от “коэффициента упругости” связи атомов), а поведение потенциала в предельных случаях ведет к очевидным значениям: при  $r \rightarrow 0$   $V \rightarrow +\infty$ , а при  $r \rightarrow +\infty$   $V \rightarrow 0$ .

Вышеперечисленные свойства потенциала Морзе определили широкую распространенность его использования для описания ППЭ в том числе двухатомных фрагментов трех- и более атомных систем. В рамках работы ван Моурик [46] разложение по морзевским осцилляторам было проведено для обеих координат  $R$  и  $r$ :

$$X(R, r, \gamma) = 1 - e^{-\beta_R[R-R_e]} \quad (2.2)$$

$$Y(r, \gamma) = 1 - e^{-\beta_r[r-r_e]} \quad (2.3)$$

и потенциал составляется в виде:

$$V(r, R, \gamma) = \sum_{i,j,k} A_{ijk} X^i(R, r, \gamma) Y^j(r, \gamma) P^k(\cos \gamma) \quad (2.4)$$

где  $P^k(\cos \gamma)$  есть полиномы Лежандра, а  $A_{ijk}$  – варьируемые параметры потенциала. Подобный подход был реализован и в данной работе. Для корректного и плавного перехода от одного молекулярного соединения к другому параметры  $\beta_R$ ,  $r_e$ ,  $R_e$  были преобразованы в функции, зависящие от угла  $\gamma$ . Параметр  $\beta_r$  был взят как константа ввиду слабой угловой зависимости значения. Другие преобразования потенциала с целью несильных изменений формы потенциала (такие, как, например, оптимизация или морфирование – перемасштабирование

энергии в зависимости от координат) описаны в работе [46] и были оставлены без изменений в процессе построения потенциала.

В итоге для построения ППЭ использовалось 277 параметров, из которых 252 – коэффициенты  $A_{ijk}$  до 6, 6 и 7 степеней по  $i, j, k$  соответственно, а оставшиеся – вышеперечисленные зависимости констант от угла. Эти параметры были получены при описании 1541 электронных энергий (в дальнейшем будут обозначаться как “точки”), которые удалось воспроизвести со среднеквадратичным отклонением  $2.6 \text{ см}^{-1}$ .

Вышеуказанная форма потенциала была использована также для создания второй ППЭ, охватывающей только молекулярное соединение HCN. Для этого потенциала была использована формула экстраполяции полного базисного набора (изначально предложенная Мартином [69]) из электронной энергии базиса N-dzeta ( $E_n$ ):

$$E_n = E_{CBS} + \frac{A}{(n + \frac{1}{2})^4}, \quad (2.5)$$

приводящая к значению в полном базисном наборе (из наборов 5- и 6Z) в виде:

$$E_{CBS} = E_6 + F_6(E_6 - E_5), \quad (2.6)$$

где  $F_6 = 14641/13920$  есть экстраполяционный коэффициент. Для построения этой ППЭ было использовано около 1000 точек возле области минимума молекулы HCN в глобальной ППЭ. Минимум был хорошо описан поверхностью (среднеквадратичное отклонение точек от ППЭ составило  $1.4 \text{ см}^{-1}$ ), и далее эта поверхность будет именоваться как **локальная HCN ППЭ**.

### 2.1.2 Адиабатические и релятивистские поправочные поверхности

Адиабатические и релятивистские поправки направлены на устранение ошибок приближений, использованных для решения общей задачи. Они уже были упомянуты в секции 1.3 как два необходимых пункта примененного подхода. В последующих секциях приводятся особенности расчетов адиабатической и релятивистской поправки.

## Адиабатическая поправка

Адиабатическая поправка естественным образом появилась при первых попытках решения уравнений 1.4 и 1.5. Предполагая, что уравнение для оператора  $\hat{H}_{cn}$  решено при всех возможных положениях ядер вплоть до бесконечных значений, то существует дискретный набор ортонормированных собственных функций  $\psi_j$ :

$$\hat{H}_{cn}\psi_j(\mathbf{r}|\mathbf{R}) = \varepsilon_j(\mathbf{R})\psi_j(\mathbf{r}|\mathbf{R}), \quad j = 1, 2, \dots, +\infty \quad (2.7)$$

Ввиду того, что набор собственных функций оператора  $\hat{H}_{cn}$  полон, возможно разложение полной волновой функции  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_{el}(\mathbf{r}|\mathbf{R})\psi_{nucl}(\mathbf{R})$  по этим собственным функциям:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{j=1}^{+\infty} \chi_j(\mathbf{R})\psi_j(\mathbf{r}|\mathbf{R}) \quad (2.8)$$

где  $\chi_j$  есть зависящие от ядерных координат коэффициенты разложения. Используя выражение 2.8 и полное уравнение Шредингера 1.2 с задействованием разложения 2.7 и цепного правила дифференцирования сложной функции, получаем:

$$\sum_{j=1}^{+\infty} (\varepsilon_j\psi_j + \psi_j\hat{T}_N + (\hat{T}_N\psi_j) - \frac{1}{m^{nucl}}\vec{\nabla}_{\mathbf{R}}\psi_j \cdot \vec{\nabla}_{\mathbf{R}})\chi_j = E \sum_{j=1}^{+\infty} \chi_j\psi_j \quad (2.9)$$

где для упрощения введена единая ядерная масса  $m^{nucl}$ . Перемножая на комплексно-сопряженную функцию  $\psi_i^*(\mathbf{r}|\mathbf{R})$  и интегрируя по всему пространству электронных координат, получаем набор уравнений вида:

$$(\hat{T}_N + \varepsilon_i(\mathbf{R}))\chi_i(\mathbf{R}) + \sum_{j=1}^{+\infty} \hat{\Lambda}_{ij}(\mathbf{R})\chi_j(\mathbf{R}) = E\chi_i(\mathbf{R}) \quad (2.10)$$

где часть уравнения соответствует матричным элементам:

$$\hat{\Lambda}_{ij}(\mathbf{R}) = \int \psi_i^*(\mathbf{r}|\mathbf{R})\hat{T}_N(\mathbf{R})\psi_j(\mathbf{r}|\mathbf{R})d\mathbf{r} - \frac{1}{m^{nucl}} \left( \int \psi_i^*(\mathbf{r}|\mathbf{R})\vec{\nabla}_{\mathbf{R}}\psi_j(\mathbf{r}|\mathbf{R})d\mathbf{r} \right) \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \quad (2.11)$$

являющимися неадиабатической частью. Приближение Борна-Оппенгеймера как раз заключается в исключении вклада этих матричных элементов как

малых составляющих. Объяснением этому служит слабая зависимость электронной части волновых функций от ядерных координат, так что кинетический оператор ядер  $\hat{T}_N$  коммутирует с ними.

Поправка, заключающаяся в прямом учете диагональных матричных элементов, называется адиабатической поправкой (BODC – Born-Oppenheimer Diagonal Correction – диагональная поправка Борна-Оппенгеймера), тогда как любые варианты учета части недиагональных элементов – неадиабатической поправкой. Учет последней частично выполнен в разделе 2.1.3 в связи с особенностями расчета и встраиванием поправки в методику вычислений, тогда как в этом разделе изложена основная информация о поверхности адиабатической поправки.

Значения адиабатической поправки в различных ядерных конфигурациях были составлены с использованием программного пакета CFOUR [70] и основаны на расчетах связанных кластеров с задействованием только валентных электронов с aug-cc-pVTZ<sup>2</sup> базисным набором. Функциональная форма поверхности поправки представлена в виде полиномиального разложения по координатам связей молекулы – валентным координатам:

$$V_{\text{BODC}}(r_1, r_2, \theta) = \sum_{i,j,k} K_{ijk} r_1^i r_2^j \cos^k \theta \quad (2.12)$$

где

$$r_1 = r_{\text{CH}}, r_2 = r_{\text{CN}}, \theta = \widehat{\text{HCN}} \quad (2.13)$$

Слабая координатная зависимость поправки обуславливает использование валентных координат и простого степенного разложения. Для построения поверхности использовалось 34 параметра, которые позволили хорошо описать рассчитанные точки со стандартным отклонением от поверхности менее 0.1 см<sup>-1</sup>.

## Скалярная релятивистская поправка

Гамильтониан в уравнении Шредингера 1.1, с которого было начато рассмотрение в представленной работе, является нерелятивистским и изначально не подлежит для описания многих связанных с релятивизмом эффектов,

<sup>2</sup>Augmented correlation-consistent polarized valence-only triple dzeta basis set

как, например, спин. Релятивистские Гамильтонианы, введенные Дираком, значительно сложнее “классических” аналогов и их прямое использование затруднено. Однако формальное разложение релятивистского аналога Гамильтониана 1.1 – Гамильтониана Дирака-Кулона – в ряд по степеням импульса (скорости) позволяет ввести добавки к нерелятивистскому Гамильтониану по методу возмущений. Подобный Гамильтониан (см. книгу Дуалла *et al.* [71]) был назван в честь Паули и действует на двухкомпонентную волновую функцию (координатно-спиновую):

$$\hat{H}_{\text{Pauli}} = \hat{T} + V - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8c^2} + \frac{1}{8c^2}(\nabla^2 V) + \frac{1}{4c^2}\vec{\sigma} \cdot (\nabla V) \times \hat{\mathbf{p}} \quad (2.14)$$

Первые два слагаемых есть нерелятивистская часть Гамильтониана, следующие два – операторы массы-скорости (MV – mass-velocity) и одноэлектронная компонента “Дарвин” (Darwin-1) (оба есть скалярные величины и, зачастую, рассматриваются вместе как одна MVD1 добавка), а последнее слагаемое отвечает за спин-орбитальное взаимодействие. Как показал опыт предыдущих работ [21; 30; 31], включение поправки, связанной со спин-орбитальным взаимодействием, оказывает несущественный вклад в электронные энергии для класса малых молекул, ввиду чего применение указанной поправки не потребовалось.

В конечном итоге, релятивистская поправка была рассчитана как добавка вида MVD1 с использованием программного пакета MOLPRO [72] как части расчетов метода MRCI с использованием базисного набора, аналогичного упомянутому ранее. Скалярно-релятивистская поправка составляет самую большую часть коррекции основной поверхности – значения поправки достигают  $25 \text{ см}^{-1}$ . Функциональная форма поверхности поправки была выбрана аналогична форме поверхности адиабатической поправки 2.12 и также позволила оптимально описать имеющиеся точки (стандартное отклонение от поверхности составило  $0.01 \text{ см}^{-1}$ ).

### 2.1.3 Неадиабатические поправки

Неадиабатические поправки, используемые в представляемой работе, значительно более сложные в имплементации и ввиду этого факта встроены не как отдельная корректировочная поверхность, а непосредственно в процедуры

расчета ядерной задачи. В литературе существуют указания на то, что неадиабатические поправки могут быть больше нескольких  $\text{см}^{-1}$  для уровней энергии порядка  $10000 \text{ см}^{-1}$  (таблица 3 в [73]), поэтому их учёт необходим для расчетов с высокой точностью. Большая часть неадиабатических сдвигов может быть учтена при использовании атомных масс вместо ядерных [74] при расчетах ядерной задачи или при введении малого эмпирического члена в Гамильтониан 1.3 [75]. На следующем уровне повышения точности расчетов стало понятно, что неадиабатические сдвиги могут быть смоделированы модификацией кинетической части Гамильтониана, которую можно интерпретировать как введение зависимых от положения масс поправок [73; 76–79].

Для описания уровней с отклонением от экспериментальных значений  $\approx 1 \text{ см}^{-1}$ , были использованы оба подхода, указанных выше. В первую очередь ядерные массы были заменены на атомные в ядерных расчетах, тем самым охватывая, ориентировочно, от 50 до 90% оценки колебательных неадиабатических сдвигов и дающих результаты, которые значительно более точные по сравнению с получаемыми при ядерных массах.

Второй метод для описания неадиабатической поправки был изначально разработан и описан Швенке [79]. В его простейшей версии в кинетическую часть Гамильтониана предполагается добавить поправочные члены. Для воды подобная поправка была рассчитана и составлен небольшой набор неадиабатических констант. Только две из них оказывают значительное влияние на уровни и были использованы в дальнейшем [21] для получения высокоточных колебательно-вращательных энергий. Для системы HCN/HNC поправки были включены в функциональном виде:

$$\Delta H_{\text{radial}}^{\text{NBO}} = -\frac{\partial}{\partial r_1} a \frac{\partial}{\partial r_1} \quad (2.15)$$

$$\Delta H_{\text{angular}}^{\text{NBO}} = -\frac{\partial}{\partial \theta} b \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (2.16)$$

В отличие от воды, для HCN *ab initio* расчетов подобных констант ( $a$ ,  $b$ ) не производилось. Их значения были выбраны из критерия минимизации отклонения колебательных уровней основного и дейтерированного изотопологов HCN от экспериментальных значений. Как следствие, уровень описания уровней для изотопологов с неосновными изотопами углерода и азота оказался аналогичным оптимизируемым изотопологам. Значения констант составляют  $a = 1.27 \times 10^{-7}$  а.е. и  $b = 3.0 \times 10^{-8}$  а.е.



### 2.1.4 Энергия диссоциации молекулы HCN

Энергия диссоциации  $D_0$  молекулы есть стандартный термодимический параметр и в случае HCN соответствует реакции  $\text{HCN}(\tilde{X}^1\Sigma) \rightarrow \text{H}(^2S) + \text{CN}(X^2\Sigma^+)$ ; в приближении Борна-Оппенгеймера энергия диссоциации  $D_0$  связана с глубиной поверхности потенциальной энергии  $D_e$  выражением:

$$D_0 = D_e + \text{ZPE}_{\text{CN}} - \text{ZPE}_{\text{HCN}} \quad (2.17)$$

где ZPE – “zero point energy”, энергия основного состояния, отсчитываемая от минимума ППЭ. Глубина ямы потенциала  $D_e$  определена как:

$$D_e = E_{\text{H}} + E_{\text{CN}} - E_{\text{HCN}} \quad (2.18)$$

где электронные энергии для CN и HCN посчитаны в зафиксированных равновесных положениях ядер в молекуле.

Несмотря на то, что высокоточных измерений  $D_0$  для HCN (как, например, в [80] по воде) не проводилось, в литературе приведено несколько значений. Последними известными в литературе измеренными значениями являются:

- $43\,740 \pm 150 \text{ см}^{-1}$  из работы Морли *et al.* [81];
- $43\,710 \pm 70 \text{ см}^{-1}$  из работы Коока *et al.* [82];
- $43\,715 \pm 32 \text{ см}^{-1}$  из работы Ху *et al.* [83].

Эти значения отличаются на величину меньше их неопределенности.

В рамках данной работы значение  $D_e$  было рассчитано двумя методами: методом мультиреференсного конфигурационного взаимодействия (MRCI), использованным для построения *ab initio* ППЭ и методом связанных кластеров.

В расчетах первым методом глубина ямы потенциала была рассчитана как разница в энергиях HCN в равновесном положении ( $r_{\text{CH}} = 2.0125 a_0$ ,  $r_{\text{CN}} = 2.1793 a_0$ ) и HCN в положении, когда СН связь сильно растянута, тогда как CN связь находится в состоянии равновесия двухатомной CN ( $r_{\text{CH}} = 20 a_0$ ,  $r_{\text{CN}} = 2.2144 a_0$ ). Анализ для  $r_{\text{CH}} > 13 a_0$  показывает, что потенциал HCN ведет себя как  $D_e - (c/r_{\text{CH}})^6$ , где  $c = 9.81 a_0 \text{ см}^{-1/6}$ , так что наше выбранное значение расстояния растяжения  $r_{\text{CH}} = 20 a_0$  дает энергию диссоциации, которая отличается от  $D_e$  менее чем на  $0.02 \text{ см}^{-1}$ . Итоговое рассчитанное значение составило  $D_0 = 43\,729(35) \text{ см}^{-1}$  и находится в хорошем согласии с предыдущим значением. Значение погрешности расчетов приведено далее. В расчетах вторым методом



Таблица 1 — *Ab initio* вклады в диссоциационную энергию HCN. Все величины в  $\text{см}^{-1}$ . Обозначенные вклады есть аддитивные поправки. Пункты с А до Н масс-независимые, остальные пункты – масс-зависимые. Полное описание пунктов дано в тексте.

пункт	Обозначение	значение (ошибка)
A	CCSD(T) / [56]z	46 411(22)
B	CCSDTQ / 3z	-217(35)
C	CCSDTQP / 2z	-11(10)
<b>D</b>	<b>Лучшее значение [coupled-cluster]</b> <b><math>D_e [=A+B+C]</math></b>	<b>46 183(41)</b>
E	MRCI / [56]z	45 936(20)
<b>F</b>	<b>MRCI+Q-f / [56]z</b>	<b>46 209(39)</b>
G	Релятивистская поправка	-22(1)
H	Адиабатическая поправка (BODC)	+11
I	ZPE HCN	3 474(1.5)
J	ZPE CN	1 031(1)
K	Общий вклад ZPE [=I-J]	-2 443(2)
<b>L</b>	<b>Лучшее значение [coupled cluster]</b> <b><math>D_0 [=D+G+H+K]</math></b>	<b>43 729(35)</b>
<b>M</b>	<b>Лучшее значение [MRCI]</b> <b><math>D_0 [=E+G+H+K]</math></b>	<b>43 755(30)</b>
N	Эксперимент $D_0$ из [83]	43 715(32)
O	Эксперимент – расчет/[coupled cluster] [=N-L]	-14(44)
P	Эксперимент – расчет/[MRCI] [=N-M]	-40(50)

значение  $D_e$  было получено как разница между энергией HCN в равновесном положении и суммой энергий двухатомной части CN в равновесии и одним атомом водорода. Расчеты были проведены с использованием MOLPRO и MRCC [84; 85]. Получившееся значение составило  $D_0 = 43\,755(30) \text{ см}^{-1}$ . Результаты подведены в таблице 1, где показаны вклады в энергию диссоциации, а именно:

*Пункт А:* экстраполяция базисного набора согласно формуле (2.6), а именно  $E_{[56]z} = E_{6z} + 1.051795977(E_{6z} - E_{5z})$ . Неопределенность значения была определена как половина разницы между  $E_{6z}$  и  $E_{[56]z}$  экстраполяционными

значениями. Величины  $E_{5z}$  и  $E_{6z}$  составили, соответственно, 46 327  $\text{см}^{-1}$  и 46 368  $\text{см}^{-1}$ .

*Пункт В:* поправка (SDTQ-SD(T)) в методе связанных кластеров составляет -219  $\text{см}^{-1}$  при 2z базисном наборе и -226  $\text{см}^{-1}$  при 6-31G базисном наборе. Указанная общая неопределенность включает разницу между 2z и 6-31G значениями, умноженную на (произвольный и предположительно сохраняющийся) фактор 2, чтобы учесть отсутствие корреляции ядра в коррекции и дальнейшую зависимость от базового набора.

*Пункт С:* поправка (SDTQP-SDTQ) в методе связанных кластеров составляет -21  $\text{см}^{-1}$  при 6-31G базисном наборе и -11  $\text{см}^{-1}$  при cc-pVDZ наборе; указанная общая неопределенность есть разница между 2z и 6-31G значениями. Также была рассчитана разница между расчетами полного конфигурационного взаимодействия (FCI) и расчетами методом связанных кластеров до пятикратных возбуждений (SDTQP), полученная поправка при 6-31G базисном наборе составила -2  $\text{см}^{-1}$ . Ввиду её малости её учет не проводился/

*Пункт Е:* расчеты методом MRCI с использованием 10-электронного, 10-орбитального полного активного пространства (CAS), содержащего 8 орбиталей  $a'$  симметрии и 2 орбитали  $a''$  симметрии; экстраполяция базисного набора и его относительная неопределенность были посчитаны аналогично описанным в работе ранее. Представленные неопределенности относятся только к неопределенности экстраполяция базисного набора, а не ко всем неопределенностям корреляционного метода.

*Пункт F:* расчеты методом MRCI включающий Давидсоновскую “фиксированную” поправку (аналогично как для глобальной ППЭ). Значение Давидсоновской “свободной” поправки (‘Q-rel’) составляет 43 795  $\text{см}^{-1}$ , тогда как Попловские “фиксированные/свободные” (‘P-fix./rel.’) уточненные значения, соответственно, 43 715  $\text{см}^{-1}$  и 43 762  $\text{см}^{-1}$ . Заявленная неопределенность составлена из комбинации неопределенности экстраполяция базисного набора, 20  $\text{см}^{-1}$ , и стандартного отклонения четырех уточненных значений, 33  $\text{см}^{-1}$ , взятой как оценку ошибки корреляционного метода.

*Пункт G:* релятивистская поправка, рассчитанная как методом MRCI, так и методом связанных кластеров, составляющая -22  $\text{см}^{-1}$  с отличием друг от друга в величине менее 1  $\text{см}^{-1}$ .

*Пункт H:* адиабатическая поправка, основанная на волновых функциях метода связанных кластеров, рассчитанная с aug-cc-pVTZ базисным набором, составляющая  $+11 \text{ см}^{-1}$  с погрешностью менее  $1 \text{ см}^{-1}$ .

*Пункт I:* значение, полученное из расчетов DVR3D с глобальной ППЭ HCN. Указанная неопределенность в размере  $1.5 \text{ см}^{-1}$  отражает расхождение ввиду использования атомных или ядерных масс и использование/игнорирование неадиабатической поправки в расчетах.

*Пункт J:* ZPE двухатомной молекулы CN, которое было рассчитано с использованием констант из работы Ирикура *et al.* [86] и его формул (4) и (5); изначальные значения констант из работы Прасада *et al.* [87]. Стоит отметить, что формулы (4) и (5) используют предположение изолированного  $^1\Sigma$  основного состояния с вращательным  $J = 0$  основным состоянием; в случае CN это  $^2\Sigma$  основное состояние имеет полуцелое значение  $J = 1/2$  и эти формулы ведут к ZPE, которое мало и составляет около  $1.4 \text{ см}^{-1}$ . Это значение не будет включено как малое составляющее по сравнению с неопределенностями остальных величин.

Расчеты энергии диссоциации показали, что теоретически-рассчитанные значения из представляемой работы, полученные с использованием как методов CC, так и методами MRCI с Дэвидсоновской поправкой (+Q), хорошо согласуются друг с другом также, как и с лучшими экспериментальными значениями. Одним из следствий расчетов следует предположение о небольшой заниженности экспериментального значения  $D_0 = 43\,715(32) \text{ см}^{-1}$  примерно на  $10\text{--}20 \text{ см}^{-1}$ .

Значения из расчетов MRCI с Дэвидсоновской “фиксированной” поправкой согласуются в рамках  $25 \text{ см}^{-1}$  с высокоточными расчетами методом CC, что однозначно указывает на высокую точность ППЭ в районе высоких энергий. Небольшим замечанием к расчетам будет упоминание, что использование Попловской “фиксированной” поправки приводит к тому, что значение MRCI расчетов совпало с значением расчетов CC с точностью в  $3 \text{ см}^{-1}$ , что, можно считать случайным совпадением.

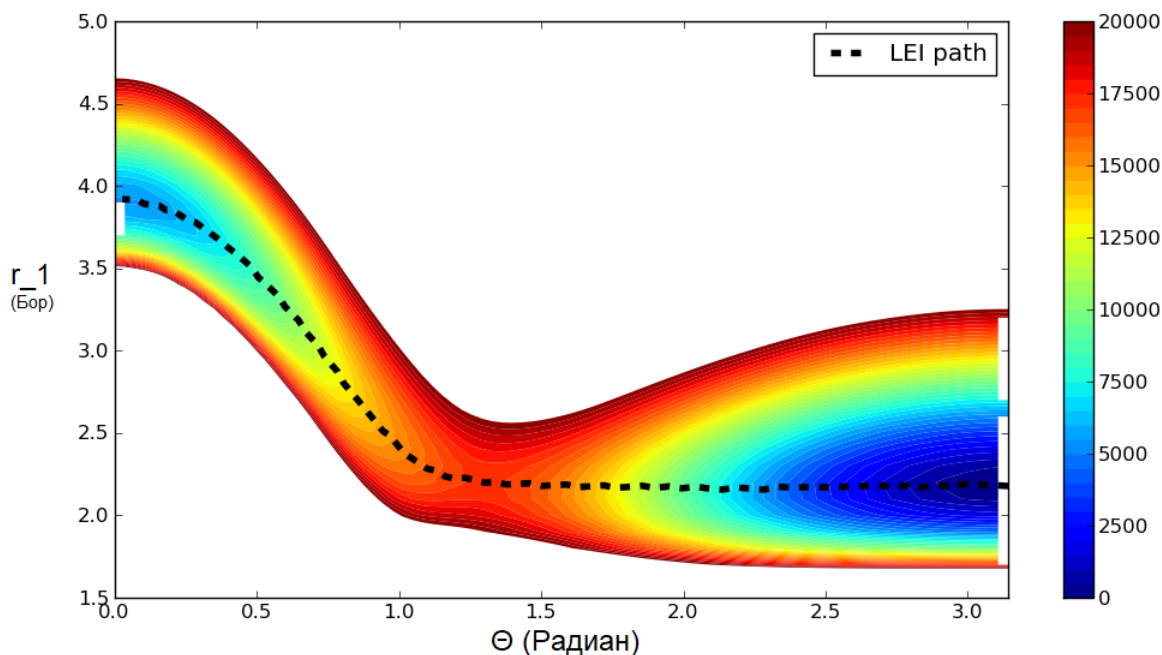


Рисунок 2.2 — Срез глобальной ППЭ, в  $\text{см}^{-1}$ , LEI path отмечен пунктирной линией, при фиксированной дистанции C–N связи –  $2.2 a_0$ .

### 2.1.5 Энергия изомеризации системы HCN/HNC

Одной из важных особенностей системы HCN/HNC является изомеризация, а именно существование двух стабильных молекулярных соединений для одних и тех же диапазонов энергий, отличающихся геометрической структурой, тогда как для более высоких энергий ППЭ обоих изомеров переходят в общую единую поверхность. Для иллюстрации этого приведен рисунок 2.2, на котором отображен срез ППЭ при фиксированном значении длины связи C–N, а также с отображением пути наименьшей энергии изомеризации (LEI path – ‘least energy isomerisation path’) между HCN и HNC.

Характеристиками изомеризационного процесса служат величины: высота барьера и энергия изомеризации. Высота барьера есть значение энергии в седловой точке поверхности, тогда как энергия изомеризации – это разница между основными состояниями молекул HCN и HNC (см. рис. 2.3).

Несмотря на то, что изучение системы HCN/HNC производится уже довольно давно (к примеру, работы [46; 88; 89]), вопрос получения точного значения разницы энергий основных состояний до сих пор остается открытым. Лишь недавняя работа Нгуэна *et al.* [90] дала первые точные оценки изомеризационной энергии  $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$ , с которыми стало возможно проводить сравнение.

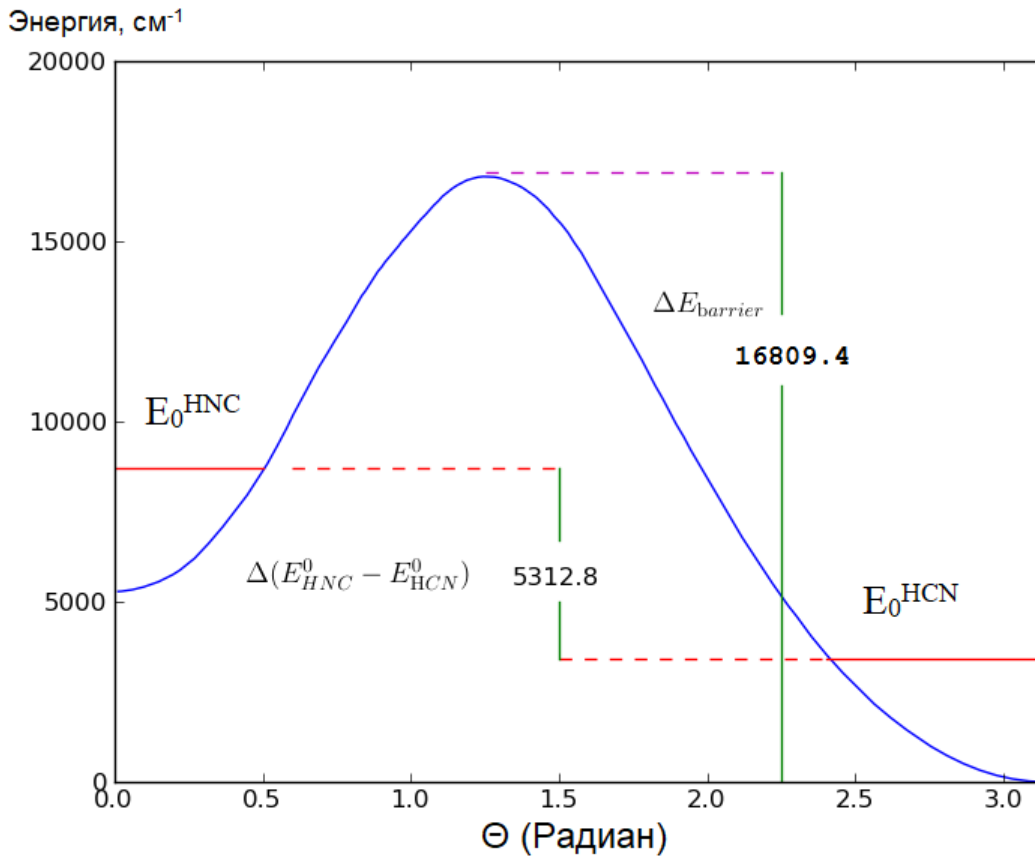


Рисунок 2.3 — Путь наименьшей энергии изомеризации (синий) и основные состояния (красный) молекул HCN и HNC в зависимости от угла  $\theta$  (см. урав. 2.13). Угол в радианах, энергия в  $\text{см}^{-1}$ .

Помимо значений указанных энергий, интерес к изучению представляет область около седловой точки. Недавние исследования Меллау *et al.* [91] показали особое поведение волновых функций в этой области потенциала HCN/HNC и то, как по подобному поведению можно охарактеризовать величину барьера. Приведенные примеры отображают необходимость точного расчета потенциала во всем рассматриваемом диапазоне энергий одновременно. Построенная глобальная ППЭ системы HCN/HNC позволила провести подобный анализ указанных характеристик, результаты которого изложены далее.

Значение энергии изомеризации  $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$  было получено в работе ван Моурик *et al.* [46] с *ab initio* расчетами методом связанных кластеров ППЭ и составило  $5186 \text{ см}^{-1}$ . Также, в работе Нгуэна *et al.* [90] был проведен подробный обзор имеющихся в литературе экспериментальных и теоретических значений энергий, а также приведено два собственных результата, основанных на подходе АТсТ (Active Thermochemical Tables, см [92]) и расчетах методом связанных кластеров с SDTPQ возбуждениями. Первое значение составило

5 212  $\text{см}^{-1}$ , второе – 5 236  $\text{см}^{-1}$ . Было отмечено, что одна из составляющих энергии изомеризации в *ab initio* результате – разница высот основных состояний относительно соответствующих локальных минимумов потенциала ( $\Delta E_{ZPE}$ ) – составила -88  $\text{см}^{-1}$ , что заметно отличается от получаемого в представленной работе значения в диапазоне от -99 до -109  $\text{см}^{-1}$  в зависимости от поправки для компенсации ошибки корреляции метода MRCI (см. таблицу 2, отдельно выделив значение  $\Delta E_{ZPE} = -108.5 \text{ см}^{-1}$ , использовавшиеся при Попловской “фиксированной” поправке из расчетов локальной ППЭ. Замена использованной в работе Нгуэна  $\Delta E_{ZPE}$  на указанную приводит к значению 5 216  $\text{см}^{-1}$ , практически идеально совпадающему с АТсТ величиной. Как видно из таблицы 2, существует зависимость результата от выбранной поправки на ошибку корреляции, что позволяет дать оценку неопределенности значения, полученного при использовании глобальной ППЭ – около 60  $\text{см}^{-1}$ . Результаты работы показывают хорошее соответствие высокоточным расчетам из работы [90] с этой оценкой  $\Delta E_{ZPE}$ .

Таблица 2 – Разница энергий,  $\Delta E$  в  $\text{см}^{-1}$ , между основными состояниями HCN и HNC в зависимости от использованной поправок на ошибку корреляции, а также сравнение со значениями из работы Нгуэна *et al.* [90]. +Q означает поправку Дэвидсона, +P – поправку Попла и fix. / rel. – использование “фиксированного” или “свободного” значений

	+Q fix.	+Q rel.	+P fix.	+P rel.	из Нгуэн <i>et al.</i>	АТсТ
$\Delta E_{BO}$	5388.1	5413.7	5416.3	5440.2	5321	-
$\Delta E_{BODC}$		-6.4			-7	-
$\Delta E_{rel}$		+11.4			12	-
$\Delta E_{ZPE}$	-109.1	-98.7	-108.5	-100.3	-88	-
$\Delta(E_{HNC}^0 - E_{HCN}^0)$	<b>5284.0</b>	5320.0	5312.8	5344.9	5236	5212

Сопоставление поправки на ошибку корреляции было проведено и для расчетов энергии барьера изомеризации, откуда получена оценка неопределенности этой величины в размере 25  $\text{см}^{-1}$  (таблица 3). Из расчетов с глобальной ППЭ величина барьера составляет 16809.4  $\text{см}^{-1}$ . Это значение хорошо согласуется с предыдущими *ab initio* расчетами из работы ван Моурик *et al.* [46], но несколько выше значения измерений Барабана *et al.* [93]. Подобное расхождение может быть обусловлено различным определениям положения седловой точки.

Для глобальной ППЭ барьер изомеризации был найден при  $(r_{CH}, r_{CN}, \theta) = (2.238 a_0, 2.242 a_0, 71.29^\circ)$ .

Таблица 3 — Высота барьера изомеризации  $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$ , в  $\text{см}^{-1}$ , в зависимости от поправки “size extensivity” (см. таб. 2 для расшифровки легенды).

	+Q fix.	+Q rel.	+P fix	+P rel.	из ван Моурик <i>et al.</i> [46]	из Барабан <i>et al.</i> [93]
$\Delta E_{\text{BO}}$	<b>16792.1</b>	16777.7	16821.2	16808.1	16814	–
$\Delta E_{\text{BODC}}$		+7.3			+8	–
$\Delta E_{\text{rel}}$		-19.1			-24	–
$\Delta E_{\text{barrier}}$	<b>16780.3</b>	16765.9	16809.4	16796.3	16798	16695

Обе указанных энергий могут быть наглядно представлены как части ранее указанной кривой LEI. На рисунке 2.3 отображены обе основные величины системы при использовании глобальной ППЭ.

## 2.2 Сравнение колебательно-вращательных уровней энергии с данными, полученными из эксперимента

### 2.2.1 Расчет уровней энергии молекулярной системы

Решение ядерной части уравнения Шредингера в приближении Борна-Оппенгеймера при заданном электронном потенциале (ППЭ) является значительно более простой задачей, чем электронная часть. В литературе указываются различные варианты решений и имеются несколько программных пакетов, реализующих указанные варианты. Для выполнения задач данной работы использовался пакет DVR3D [94]. Он основан на объединении двух подходов к представлению ядерных волновых функций в ядерной задаче 1.5 с точным (в рамках приближения Борна-Оппенгеймера) Гамильтонианом. Первый из подходов – конечно-базисное представление (FBR – “finite basis representation”) – заключается в разложении решения по базисным функциям модельной задачи – осциллятора Морзе [68]. Второй подход – дискретно-вариационное представление (DVR – “discrete variable representation”) – отличается от

первого тем, что разложение идет не по коэффициентам пробных функций, а по весам точек в пространстве внутренних координат молекулы. Погрешность указанных методов ( $<10^{-5} \text{ см}^{-1}$ ) значительно меньше предполагаемых ошибок, связанных с другими аспектами расчета, ввиду чего вкладом ошибки расчетов ядерной задачи, вызванной программным пакетом DVR3D, можно пренебречь.

### 2.2.2 Процедуры приписывания колебательных чисел уровням энергии

При выполнении теоретических расчетов основополагающим критерием точности является отклонение величин уровней от соответствующих экспериментальных величин. Только правильная идентификация рассчитанных уровней (определение их квантовых чисел) позволяет провести достоверное сравнение. Как было уже указано ранее, расчеты колебательных уровней энергии с глобальной ППЭ были выполнены в диапазоне от 0 до  $25000 \text{ см}^{-1}$ . В том случае, когда плотность уровней энергии мала (для состояний ниже барьера изомеризации) сопоставление рассчитанных и экспериментальных уровней энергии не представляет особой сложности. В остальных случаях – при более высоких значениях энергий и плотностях уровней – требуется задействование дополнительных процедур подтверждения квантовых чисел. Эта проблема разрешается с помощью трех методов идентификации для рассчитанных уровней.

Первый метод включает в себя расчет диагональных матричных элементов  $\langle \psi_i | X_{bend}^2 | \psi_i \rangle$ , где  $X_{bend}$  – оператор, соответствующий изгибной координате, при помощи численного интегрирования по соответствующей волновой функции [95]. В преимуществе этого метода – высокой точности получаемой идентификации уровней – заложен также и недостаток метода. С ростом энергии уровня увеличивается и расхождение потенциала от идеального гармонического вида, то есть возрастает ангармонизм потенциала и, как следствие, неоднозначное разложение волновой функции уровня по “нормальным” функциям идеальной задачи при наличии однозначной идентификации уровня. Также стоит отметить вычислительную стоимость метода, затрудняющую полную автоматизацию процесса при увеличении конечного числа рассматриваемых значений для волновых функций.



Второй метод – отслеживание чувствительности рассчитанных уровней энергии к небольшим угловым возмущениям к потенциалу. Указанный метод применяется для отсекаания всех колебательных уровней с изгибным квантовым числом (соответствующим колебанию изгиба молекулы)  $\Delta\nu_2 > 0$ . Ограниченность метода компенсируется универсальностью применения в широком диапазоне энергий. Таким образом можно отделить колебательные уровни энергии, соответствующие чисто-изгибными колебаниям, от всего набора уровней при практически любой плотности уровней.

Эти два независимых метода позволяют отличать уровни энергии с высокими и низкими значениями  $\nu_2$ , а также проверять совпадения рассчитанных значений с экспериментальными при  $\nu_2 = 0$ . Но, чем выше уровни HCN, тем ближе энергии колебаний растяжения друг к другу (к примеру, уровень с квантовыми числами  $(\nu_1\nu_2\nu_3)=(8\ 0\ 0)$  имеет значение  $E = 23766\text{ см}^{-1}$ , а уровень  $(0\ 0\ 12) - E = 23779\text{ см}^{-1}$ , иными словами, они отличаются только на  $13\text{ см}^{-1}$  друг от друга, когда как плотность уровней для этих значений энергий составляет около  $11\text{ см}^{-1} / \text{уровень}$ ), и указанные методы становятся неэффективными.

Третий метод – подсчет числа узлов у волновой функции. Взамен предыдущих методов предлагается построение соответствующих волновых функций уровней для определения их квантовых чисел. Третий метод обладает преимуществами в скорости перед первым методом и диапазоном применимости, сопоставимому соответственно второму методу. Третий метод был успешно применен в данной работе и в качестве примера приведены срезы волновых функций уровней  $(8\ 0\ 0)$  и  $(0\ 0\ 12)$ , упомянутые ранее (см. рис. 2.4 и 2.5).

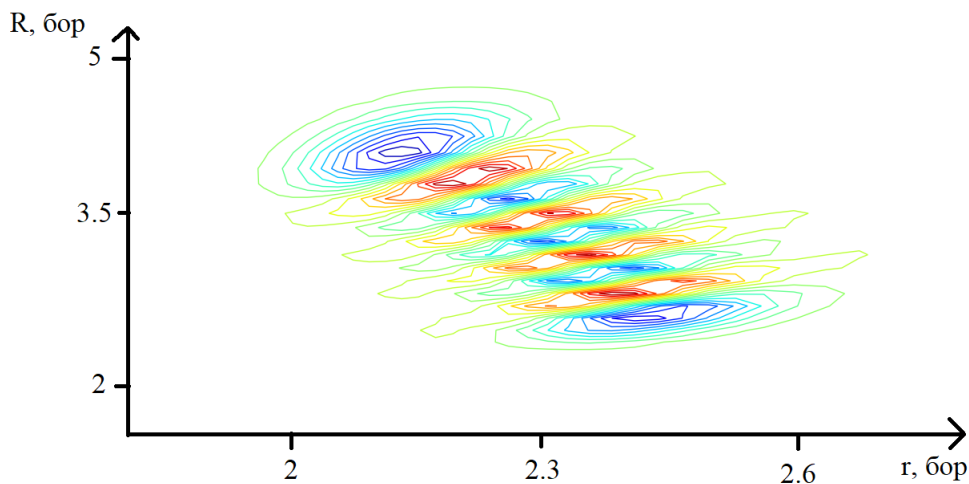


Рисунок 2.4 — Срез волновой функции колебательного состояния  $(8\ 0\ 0)$  молекулы HCN  $\psi = \psi(R; r)$  при  $\gamma = 7.4^\circ$

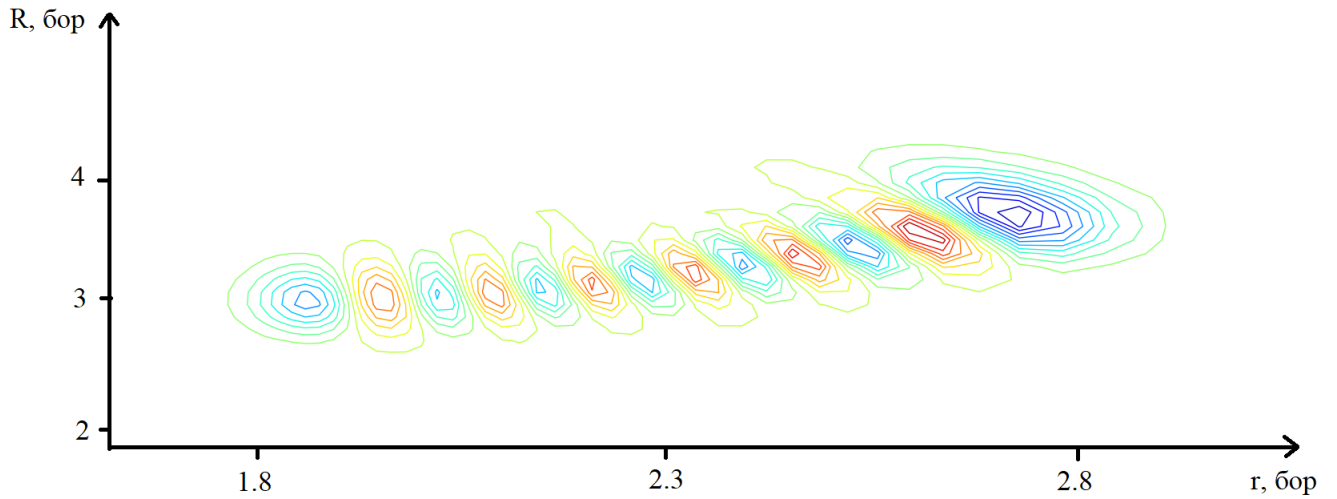


Рисунок 2.5 — Срез волновой функции колебательного состояния  $(0\ 0\ 12)$  молекулы HCN  $\psi = \psi(R; r)$  при  $\gamma = 7.4^\circ$

Таблица 4 содержит результаты вычисления всех колебательных уровней энергии до  $10000\text{ см}^{-1}$  с приписанными квантовыми числами; соответствующие экспериментальные энергии приведены рядом, где имеются. Отметим, что здесь и далее неопределенности экспериментальных уровней значительно меньше разницы с расчетными значениями (менее  $10^{-3}\text{ см}^{-1}$ ) ввиду чего приведение их тут излишне.

Таблица 4 — Колебательные уровни  $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  с приписанными квантовыми числами с колебательным угловым моментом  $\ell = 0$  и значениями менее  $10\ 000\text{ см}^{-1}$  рассчитанными с использованием локальной ППЭ HCN, полученной в работе (колонка ‘Расч.’). Результаты приведены в  $\text{см}^{-1}$ ; экспериментальные уровни (колонка ‘Эксп.’) из работ Меллау [54] и Янга [96].

Уровень			Эксп.	Расч.
$v_1$	$v_2$	$v_3$		
0	2	0	1411.42	1411.37
0	0	1	2096.85	2096.70
0	4	0	2802.96	2802.76
1	0	0	3311.48	3311.66
0	2	1	3502.12	3502.30
0	0	2	4173.07	4172.97
0	6	0	4174.61	4174.71
1	2	0	4684.31	4685.04

*Продолжение на следующей странице...*

$v_1$	$v_2$	$v_3$	Эксп.	Расч.
0	4	1	4888.00	4887.88
1	0	1	5393.70	5327.67
0	8	0	5525.81	5525.80
0	2	2	5571.89	5572.15
1	4	0	6036.96	6037.49
0	0	3	6228.60	6228.69
0	6	1	6254.38	6254.47
2	0	0	6519.61	6520.53
1	2	1	6761.33	6761.79
0	10	0	6855.53	6855.61
0	4	2	6951.68	6951.55
1	6	0	-	7370.75
1	0	2	7455.42	7455.81
0	8	1	-	7600.73
0	2	3	7620.22	7620.81
2	2	0	7853.51	7856.01
1	4	1	8107.97	8108.61
0	12	0	-	8163.03
0	0	4	8263.12	8263.74
0	6	2	8313.53	8312.62
2	0	1	8585.58	8586.57
1	8	0	-	8683.04
1	2	2	8816.00	8817.59
1	10	0	-	8925.44
0	4	3	8995.22	8993.73
2	4	0	9166.62	9169.40
1	6	1	-	9436.62
0	14	0	-	9444.77
1	0	3	9496.44	9497.39
3	0	0	9627.09	9628.75
0	2	4	-	9648.20
0	8	2	-	9653.87
2	2	1	9914.40	9917.34

*Продолжение на следующей странице...*

$v_1$	$v_2$	$v_3$	Эксп.	Расч.
1	10	0	-	9973.45

### 2.2.3 Колебательные уровни энергии $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ и $\text{H}^{14}\text{N}^{12}\text{C}$

Для сравнения полученных уровней энергии использованы работы Меллау [54] и Янга [96], где описаны большинство существующих колебательных уровней до  $15000\text{ см}^{-1}$ , а также работа Романи и Леманна [97], охватывающей диапазон от  $17000$  до  $21000\text{ см}^{-1}$  и колебания растяжения HCN.

Таблица 5 предоставляет сопоставление уровней энергии, полученных с использованием локальной ППЭ, с расчетами ван Моурик *et al.* [46] и Варандаса и Родригеса *et al.* [98], которые использовали эмпирическую ППЭ (рисунок 2.6 для иллюстрации).

Таблица 5 — Колебательные уровни энергии  $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ , посчитанные с использованием локальной ППЭ и атомными массами (“BO”); ‘ad’ означает адиабатическую поправку, ‘rel’ – релятивистскую поправку и ‘NBO’ – неадиабатическую поправку. Результаты приведены в  $\text{см}^{-1}$ ; экспериментальные уровни (колонка ‘э.’) из работ Меллау [54] и Янга [96], их разница с расчетными уровнями в колонке ‘э.-р.’. Результаты расчетов из работ Варандаса и Родригеса *et al.* [98] (Var. & Rod.) и ван Моурик *et al.* [46] (VanMour.) представлены для сравнения.

			BO	+ad+rel	+NBO	Var. & Rod.	VanMour.	
$v_1$	$v_2$	$v_3$	э.	э. - р.	э. - р.	э. - р.	э. - р.	
0	2	0	1411.42	-0.27	-0.15	0.05	0.03	-3.50
0	0	1	2096.85	0.06	0.41	0.15	-0.27	-3.73
0	4	0	2802.96	-0.52	-0.20	0.20	0.94	1.50
1	0	0	3311.48	-1.89	-1.41	-0.18	-2.24	3.74
0	2	1	3502.12	-0.58	-0.12	-0.18	-0.77	-8.87
0	0	2	4173.07	-0.09	0.61	0.10	-0.12	-3.17
0	6	0	4174.61	-1.33	-0.70	-0.10	1.76	-6.84
1	2	0	4684.31	-2.72	-2.15	-0.73	-1.65	-1.97

Продолжение на следующей странице...

				BO	+ad+rel	+NBO	Var. & Rod.	Van Mour.
0	4	1	4888.00	-0.67	-0.01	0.12	-1.30	-3.76
1	0	1	5393.70	-1.94	-1.09	-0.10	0.01	-0.73
0	8	0	5525.81	-1.78	-0.78	0.01	1.19	-11.95
0	2	2	5571.89	-0.75	0.07	-0.26	-0.07	-14.61
1	4	0	6036.96	-2.90	-2.13	-0.53	-2.47	3.24
0	0	3	6228.60	-0.39	0.67	-0.09	-0.13	-13.82
0	6	1	6254.38	-1.38	-0.42	-0.09	-1.89	-6.21
2	0	0	6519.61	-4.24	-3.29	-0.92	-0.51	6.13
1	2	1	6761.33	-2.57	-1.63	-0.46	1.35	-7.18
0	10	0	6855.53	-2.48	-1.06	-0.08	-1.28	-24.07
0	4	2	6951.68	-0.75	0.26	0.13	-1.60	-9.31
1	0	2	7455.42	-2.36	-1.14	-0.39	1.05	-6.17
0	2	3	7620.22	-1.17	-0.01	-0.59	1.02	2.98

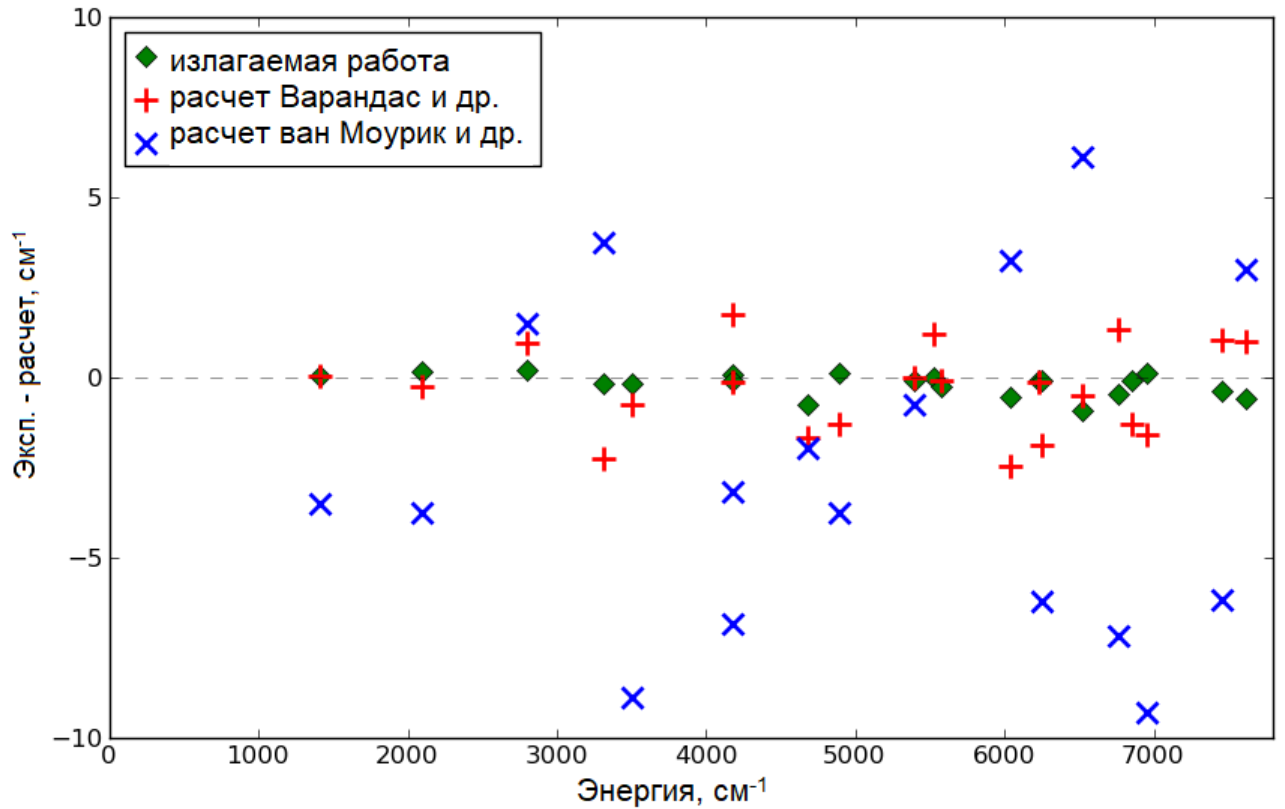


Рисунок 2.6 — Разницы колебательных уровней HCN, рассчитанных с использованием локальной ППЭ, с экспериментальными и расчетами Варандаса и Родригеса *et al.* [98] и ван Моурик *et al. et al.* [46] (значения представлены в таблице 5), все значения в  $\text{см}^{-1}$ .

Для расчетов более высоких уровней энергии молекулы HCN, а также уровней HNC, была задействована глобальная ППЭ.

У колебательных уровней энергии молекулы HNC на порядок уменьшены отличия от экспериментальных значений: стандартное отклонение 19 уровней с энергиями до  $7300 \text{ см}^{-1}$  составляет  $\sigma = 4.1 \text{ см}^{-1}$ . Результаты расчетов колебательных уровней энергии молекулы HNC представлены в таблице 6. Для HCN, стандартное отклонение уровней составило  $\sigma = 2.9 \text{ см}^{-1}$  для 50 колебательных уровней менее  $15600 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 6 — Колебательные уровни  $\text{H}^{14}\text{N}^{12}\text{C}$ , в  $\text{см}^{-1}$ , до  $15\,600\text{ см}^{-1}$ , с использованием глобальной ППЭ и *атомных* масс (расшифровка аббревиатур легенды в таблице 5); экспериментальные уровни взяты из работы Меллау [57] Результаты расчетов из работ Варандаса и Родригеса [98] (Var. & Rod.) и ван Моурик *et al.* [46] (VanMour.) представлены для сравнения.

			ВО			+ad+rel		Var. & Rod.		van Mour.	
$v_1$	$v_2$	$v_3$	э.	р.	э.-р.	р.	э.-р.	р.	э.-р.	р.	э.-р.
0	2	0	926.50	926.48	0.02	925.69	0.82	926.48	0.02	941.92	-15.41
0	4	0	1867.06	1864.23	2.83	1862.45	4.61	1873.01	-5.95	1903.10	-36.04
0	0	1	2023.86	2023.69	0.17	2023.43	0.43	2023.65	0.21	2024.95	-1.09
0	6	0	2809.29	2802.76	6.53	2799.84	9.45	-	-	2834.81	-25.52
0	2	1	2934.82	2934.84	-0.02	2933.71	1.11	2934.70	0.12	2955.05	-20.23
1	0	0	3652.65	3657.39	-4.74	3656.43	-3.78	3651.84	0.81	3665.10	-12.45
0	8	0	3743.70	3736.81	6.89	3732.64	11.06	-	-	3759.86	-16.16
0	4	1	3861.43	3863.39	-1.96	3857.14	4.29	3868.36	-6.93	3902.41	-40.98
0	0	2	4026.49	4025.08	1.41	4024.53	1.96	4027.08	-0.59	4029.21	-2.72
1	2	0	4534.45	4539.22	-4.77	4537.34	-2.89	4536.00	-1.55	4558.15	-23.70
0	6	1	4790.86	4784.69	6.17	4781.28	9.58	-	-	4820.95	-30.09
0	2	2	4921.24	4923.83	-2.59	4919.04	2.20	-	-	4946.74	-25.50
1	4	0	5428.98	5430.09	-1.11	5427.15	1.83	5435.81	-6.83	5469.23	-40.25
1	0	1	5664.85	5668.46	-3.61	5667.21	-2.36	5664.55	0.30	5676.51	-11.66
0	4	2	5833.43	5828.75	4.68	5826.12	7.31	-	-	5879.59	-46.16
1	6	0	6322.72	6318.88	3.84	6314.72	8.00	-	-	6354.07	-31.35
1	2	1	6532.40	6535.74	-3.34	6533.52	-1.12	-	-	6558.72	-26.32
2	0	0	7171.41	7178.70	-7.29	7171.99	-0.58	7171.33	0.08	7189.47	-18.06
1	8	0	7205.16	7201.62	3.54	7196.10	9.06	-	-	7226.47	-21.31

Таблица 7 — Колебательные уровни энергии  $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  в  $\text{см}^{-1}$  до  $7210 \text{ см}^{-1}$ , рассчитанные с использованием глобальной ППЭ (расшифровка аббревиатур легенды в таблице 5). Экспериментальные уровни представлены из работ Меллау *et al.* [54] и Янга *et al.* [96]. Результаты расчетов из работ Варандаса и Родригеса *et al.* [98] (Var. & Rod.) и ван Моурик *et al.* [46] (VanMour.) представлены для сравнения.

			BO	BO+ad+rel	Var. & Rod.	van Mour.	
$v_1$	$v_2$	$v_3$	э.	э.-р.	э.-р.	э.-р.	
0	2	0	1411.42	0.06	0.18	0.03	-3.50
0	0	1	2096.85	0.32	0.67	-0.27	-3.73
0	4	0	2802.96	0.40	0.71	0.94	1.50
1	0	0	3311.48	-1.72	-1.25	-2.24	3.74
0	2	1	3502.12	-0.33	0.14	-0.77	-8.87
0	0	2	4173.07	0.38	1.09	0.22	-3.17
0	6	0	4174.61	-0.70	-0.08	1.42	-6.84
1	2	0	4684.31	-2.50	-1.93	-1.65	-1.97
0	4	1	4888.00	0.47	1.13	-1.30	-3.76
1	0	1	5393.70	-1.53	-0.68	0.01	-0.73
0	8	0	5525.81	-2.53	-1.54	1.19	-11.95
0	2	2	5571.89	-0.58	0.23	-0.07	-14.61
1	4	0	6036.96	-1.74	-0.97	-2.47	3.24
0	0	3	6228.60	0.28	1.34	-0.13	-13.82
0	6	1	6254.38	-0.33	0.63	-1.89	-6.21
2	0	0	6519.61	-3.53	-2.58	-0.51	6.13
1	2	1	6761.33	-2.18	-1.24	1.35	-7.18
0	10	0	6855.53	-4.30	-2.89	-1.28	-24.07
0	4	2	6951.68	0.57	1.58	-1.60	-9.31
1	0	2	7455.42	-1.71	-0.49	1.05	-6.17
0	2	3	7620.22	-1.08	0.09	1.02	2.98
2	2	0	7853.51	-5.28	-4.25	0.87	-2.32
1	4	1	8107.97	-1.53	-0.40	1.07	-2.28
0	0	4	8263.12	-0.18	1.24	1.35	-20.4
0	6	2	8313.53	1.03	2.33	2.45	-9.99

Продолжение на следующей странице...



			э.	BO	BO+ad+rel	Var. & Rod.	van Mour.
2	0	1	8585.58	-3.51	-2.17	-2.88	0.84
1	2	2	8816.00	-3.24	-1.93	-2.90	-14.27
0	4	3	8995.22	2.04	3.39	-0.79	-13.78
2	4	0	9166.62	0.83	-1.98	2.59	2.54
1	0	3	9496.44	-2.14	-0.54	0.03	-12.47
3	0	0	9627.09	-4.71	-3.30	-1.34	7.80
2	2	1	9914.40	-5.49	-4.07	-5.59	-8.52
2	0	2	10631.40	-3.89	-2.16	-2.22	-5.30
0	10	2	10974.20	-2.10	-0.75	-	-32.3
0	4	4	11015.90	-0.50	-0.78	2.60	-19.8
1	0	4	11516.60	-2.66	-0.70	-	-33.0
3	0	1	11674.50	-4.93	-3.13	-2.29	1.70
0	6	4	12364.42	1.54	3.51	1.37	-17.58
4	0	0	12635.89	-4.69	-2.84	6.02	-2.66
2	0	3	12657.88	-4.47	-2.36	1.97	-
0	10	3	12999.49	-2.00	0.42	8.44	-
0	4	5	13014.80	2.20	4.23	-3.04	-
0	2	6	13638.03	-1.35	0.86	-2.21	-
3	0	2	13702.25	-5.45	-3.23	5.55	-
0	6	5	14357.05	1.58	3.88	-0.15	-
2	0	4	14653.66	-4.97	-2.63	16.87	-
4	0	1	14670.45	-5.50	-3.14	9.70	-
3	2	2	14988.20	-3.66	1.10	-8.58	-
0	4	6	14992.06	-4.12	-1.81	-5.78	-
5	0	0	15551.94	-3.30	-1.11	-29.95	-

Таблица 8 — Колебательные уровни  $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ , в  $\text{см}^{-1}$ , между 17 500 и 23100  $\text{см}^{-1}$ , с использованием глобальной ППЭ и *атомных* масс (расшифровка аббревиатур легенды в таблице 5); экспериментальные уровни из работы Романини и Леманна *et al.* [97].

				ВО		ВО+ad+rel	
$v_1$	$v_2$	$v_3$	э.	р.	э.-р.	р.	э.-р.
5	0	1	17550.42	17554.61	-4.19	17552.07	-1.65
6	0	0	18377.03	18377.44	-0.41	18375.13	1.90
5	0	2	19528.58	19533.85	-5.27	19531.01	-2.43
6	0	1	20344.51	20346.25	-1.74	20343.68	0.83
7	0	0	21116.31	21112.75	3.56	21110.67	5.64
5	0	3	21486.77	21492.92	-6.15	21490.01	-3.24
6	0	2	22292.02	22295.35	-3.33	22292.50	-0.48
7	0	1	23047.11	23045.73	1.38	23043.59	3.52

При использовании посчитанных адиабатической и релятивистской поправок, стандартное отклонение уровней HCN и HNC меняются на  $\sigma = 2.9 \text{ см}^{-1}$  и  $\sigma = 5.6 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Вдобавок к этому результату, известные колебательные уровни в диапазоне от 17000 до 23000  $\text{см}^{-1}$  описываются расчетами с среднеквадратичным отклонением  $\sigma = 2.9 \text{ см}^{-1}$  (таблица 8).

Столбец "+NBO" в таблице 5 соответствует результатам расчетов с использованием адиабатической и релятивистской поправочных поверхностей. Представленные результаты аналогичны расчетам по молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  (см. таблицу 9), что наглядно указывает на сопоставимость расчетов. Это важный пункт работы, так как он свидетельствует о возможности использования метода высокоточных расчетов, задействованных для  $\text{H}_2\text{O}$ , для расчетов молекул с более чем одним атомом из второго ряда периодической таблицы и большим, чем у  $\text{H}_2\text{O}$ , количеством электронов.

Таблица 9 — Колебательные уровни энергии молекулы  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , взятые из таблицы 1 работы Полянского *et al.* [21], “BO+ad” – расчеты с использованием *ab initio* потенциала работы и адиабатической поправки, “BO+ad+NBO” – с использованием неадиабатической поправки; экспериментальные данные из работы Теннисона *et al.* [99] (‘эксп.’).

Уровень ( $v_1v_2v_3$ )	эксп.	BO+ad	BO+ad+NBO
(010)	1594.74	-0.31	-0.22
(020)	3151.63	-0.54	-0.40
(100)	3657.05	-0.84	-0.13
(030)	4666.78	-0.81	-0.62
(110)	5234.97	-1.06	-0.22
(040)	6134.01	-1.14	-0.90
(120)	6775.09	-1.37	-0.45
(200)	7201.54	-1.69	-0.31
(002)	7445.04	-1.33	0.14
(050)	7542.43	-1.54	-1.26
(130)	8273.97	-1.71	-0.72
(210)	8761.58	-1.82	-0.29
(012)	9000.13	-1.61	-0.06
(220)	10284.36	-2.07	-0.45
(001)	3755.92	-0.73	0.03
(011)	5331.26	-0.99	-0.15
(021)	6871.52	-1.23	-0.33
(101)	7249.81	-1.64	-0.20
(031)	8373.85	-1.51	-0.54
(111)	8806.99	-1.87	-0.32
(041)	9833.58	-1.84	-0.82
(121)	10328.72	-2.14	-0.53

## 2.2.4 Вращательно-возбужденные колебательные уровни энергии $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$

Колебательно-вращательные уровни энергий с значениями до  $6800 \text{ см}^{-1}$  представлены в таблице 10. Стоит отметить, что колебательные уровни с  $\ell = 0$  существуют при  $J = 0$  из-за линейности молекулы. Остальные изгибные уровни, такие, как  $v_1 v_2^\ell v_3 = 01^1 0, 03^1 0, 03^3 0, \dots 09^1 0, 09^3 0, 09^5 0, \dots 09^9 0$ , только появляются при  $J = \ell$ . Также при  $\ell > 0$  происходит снятие двукратного вырождения изгибных уровней, ввиду чего различаются уровни с четностью 0 и 1.

Для всех 70 уровней как с  $J = 0$  так и с вращательным возбуждением  $J > 0$ , стандартное отклонение от экспериментальных значений составляет  $\sigma = 0.3 \text{ см}^{-1}$ . Для 122 известных вращательных уровней до  $J = 9$   $\sigma = 0.39 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, как для колебательных, так и для вращательных уровней молекулы HCN и её изотопологов получены уровни энергии со стандартным отклонением 0.3-0.4  $\text{см}^{-1}$ .

Таблица 10 —  $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  уровни энергии с вращательными возбуждением  $J$  до  $6800 \text{ см}^{-1}$ . Результаты приведены в  $\text{см}^{-1}$ ; экспериментальные уровни (колонка ‘obs’) из работы Меллау [54]

Уровень $v_1 v_2^\ell v_3$ , угл. момент $J$ и четность $p$	э.	р.	э.-р.
$J=0$			
0 0 <sup>0</sup> 0 - 0e	0.00	0.00	0.00
0 2 <sup>0</sup> 0 - 0e	1411.41	1411.37	0.04
0 0 <sup>0</sup> 1 - 0e	2096.85	2096.70	0.15
0 4 <sup>0</sup> 0 - 0e	2802.96	2802.76	0.19
1 0 <sup>0</sup> 0 - 0e	3311.48	3311.66	-0.18
0 2 <sup>0</sup> 1 - 0e	3502.12	3502.30	-0.18
0 0 <sup>0</sup> 2 - 0e	4173.07	4172.97	0.10
0 6 <sup>0</sup> 0 - 0e	4174.61	4174.71	-0.11
1 2 <sup>0</sup> 0 - 0e	4684.31	4685.04	-0.73
1 0 <sup>0</sup> 1 - 0e	5393.70	5393.80	-0.10
0 8 <sup>0</sup> 0 - 0e	5525.81	5525.80	0.01
0 2 <sup>0</sup> 2 - 0e	5571.73	5572.15	-0.41

*Продолжение на следующей странице...*

$(v_1 v_2^\ell v_3 - Jp)$	э.	р.	э.-р.
1 4 <sup>0</sup> 0 - 0e	6036.96	6037.49	-0.53
0 0 <sup>0</sup> 3 - 0e	6228.60	6228.69	-0.09
0 6 <sup>0</sup> 1 - 0e	6254.41	6254.47	-0.06
2 0 <sup>0</sup> 0 - 0e	6519.61	6520.53	-0.92
1 2 <sup>0</sup> 1 - 0e	6761.33	6761.79	-0.46
0 10 <sup>0</sup> 0 - 0e	6855.44	6855.61	-0.16
$J=1$			
0 1 <sup>1</sup> 0 - 1e	714.94	714.81	0.12
0 3 <sup>1</sup> 0 - 1e	2116.41	2116.15	0.27
0 1 <sup>1</sup> 1 - 1e	2808.52	2808.41	0.11
0 5 <sup>1</sup> 0 - 1e	3498.09	3498.03	0.06
1 1 <sup>1</sup> 0 - 1e	4007.10	4007.25	-0.16
0 3 <sup>1</sup> 1 - 1e	4204.15	4204.05	0.09
0 7 <sup>1</sup> 0 - 1e	4859.67	4859.73	-0.07
0 1 <sup>1</sup> 2 - 1e	4881.21	4881.22	-0.01
1 3 <sup>1</sup> 0 - 1e	5369.82	5370.23	-0.41
0 5 <sup>1</sup> 1 - 1e	5580.40	5580.27	0.13
1 1 <sup>1</sup> 1 - 1e	6086.26	6086.56	-0.29
0 9 <sup>1</sup> 0 - 1e	6200.33	6200.28	0.05
0 3 <sup>1</sup> 2 - 1e	6270.58	6270.64	-0.06
1 5 <sup>1</sup> 0 - 1e	6712.45	6713.24	-0.79
$J=2$			
0 2 <sup>2</sup> 0 - 2e	1435.44	1435.30	0.14
0 4 <sup>2</sup> 0 - 2e	2827.13	2826.80	0.33
0 2 <sup>2</sup> 1 - 2e	3525.72	3525.78	-0.06
0 6 <sup>2</sup> 0 - 2e	4198.98	4199.01	-0.02
1 2 <sup>2</sup> 0 - 2e	4708.06	4708.48	-0.42
0 4 <sup>2</sup> 1 - 2e	4911.83	4911.55	0.28
0 8 <sup>2</sup> 0 - 2e	5550.44	5550.40	0.05
0 2 <sup>2</sup> 2 - 2e	5594.85	5595.13	-0.28
1 4 <sup>2</sup> 0 - 2e	6060.82	6061.09	-0.27
0 6 <sup>2</sup> 1 - 2e	6278.42	6278.39	0.03

*Продолжение на следующей странице...*

$(v_1 v_2^\ell v_3 - Jp)$	э.	р.	э.-р.
1 2 <sup>2</sup> 1 - 2e	6784.17	6784.95	-0.77
$J=3$			
0 3 <sup>3</sup> 0 - 3e	2161.62	2161.44	0.18
0 5 <sup>3</sup> 0 - 3e	3543.63	3543.42	0.21
0 3 <sup>3</sup> 1 - 3e	4248.57	4248.72	-0.15
0 7 <sup>3</sup> 0 - 3e	4905.65	4905.69	-0.04
1 3 <sup>3</sup> 0 - 3e	5414.44	5415.03	-0.59
0 5 <sup>3</sup> 1 - 3e	5625.24	5624.99	0.24
0 9 <sup>3</sup> 0 - 3e	6246.88	6246.77	0.11
0 3 <sup>3</sup> 2 - 3e	6314.12	6314.55	-0.43
1 5 <sup>3</sup> 0 - 3e	6757.34	6757.83	-0.50
$J=4$			
0 4 <sup>4</sup> 0 - 4e	2893.59	2893.36	0.23
0 6 <sup>4</sup> 0 - 4e	4266.00	4265.99	0.01
0 4 <sup>4</sup> 1 - 4e	4977.20	4977.32	-0.13
0 8 <sup>4</sup> 0 - 4e	5618.18	5618.18	0.01
1 4 <sup>4</sup> 0 - 4e	6126.35	6126.98	-0.63
0 6 <sup>4</sup> 1 - 4e	6344.49	6344.42	0.06
$J=5$			
0 5 <sup>5</sup> 0 - 5e	3631.47	3631.22	0.25
0 7 <sup>5</sup> 0 - 5e	4994.34	4994.48	-0.14
0 5 <sup>5</sup> 1 - 5e	5711.72	5711.77	-0.04
0 9 <sup>5</sup> 0 - 5e	6336.63	6336.61	0.02
1 5 <sup>5</sup> 0 - 5e	6843.88	6844.50	-0.62
$J=6$			
0 6 <sup>6</sup> 0 - 6e	4375.38	4375.15	0.22
0 8 <sup>6</sup> 0 - 6e	5728.75	5728.92	-0.17
0 6 <sup>6</sup> 1 - 6e	6452.26	6452.22	0.04
$J=7$			
0 7 <sup>7</sup> 0 - 7e	5125.39	5125.25	0.15
0 9 <sup>7</sup> 0 - 7e	6469.27	6469.41	-0.15
$J=8$			

*Продолжение на следующей странице...*

$(v_1 v_2^{\ell} v_3 - Jp)$	э.	р.	э.-р.
0 8 <sup>8</sup> 0 - 8e	5881.62	5881.59	0.03
$J=9$			
0 9 <sup>9</sup> 0 - 9e	6644.13	6644.23	-0.10

### 2.2.5 Колебательные уровни энергии неосновных изотопологов HCN: H<sup>13</sup>C<sup>14</sup>N, H<sup>12</sup>C<sup>15</sup>N and D<sup>12</sup>C<sup>14</sup>N

Для предсказания энергетических уровней трех изотопологов HCN – H<sup>13</sup>C<sup>14</sup>N, H<sup>12</sup>C<sup>15</sup>N and D<sup>12</sup>C<sup>14</sup>N – была использована локальная ППЭ и массезависимая поверхность адиабатической поправки. Точности уровней HCN ниже 7800 см<sup>-1</sup> была улучшена до  $\sigma = 1.2$  см<sup>-1</sup> с использованием поправочных поверхностей (см. табл. 5, столбец ‘+ad+rel’). При использовании неадиабатической поправки, определенной в секции 2.1.3,  $\sigma$  снизилась до 0.37 см<sup>-1</sup>. Изначально константы неадиабатической поправки в формулах 2.15 и 2.16 –  $a$  и  $b$  – были определены исходя из расчетов только основного изотополога H<sup>12</sup>C<sup>14</sup>N. Однако, было обнаружено, что в таком случае расчеты для дейтерированного изотополога синильной кислоты, DCN, становятся хуже, чем без неадиабатической поправки. Ввиду этого оптимизация констант была проведена с учетом результатов по обоим изотопологам одновременно, как по HCN, так и по DCN.

В итоге, колебательные уровни HCN ниже 7000 см<sup>-1</sup> для всех естественных изотопологов воспроизводятся с среднеквадратичным отклонением от экспериментальных значений  $\sigma = 0.37$  см<sup>-1</sup>. Результаты расчетов колебательных уровней для неосновных изотопологов:

- DCN – представлен в таблице 11,  $\sigma = 0.37$  см<sup>-1</sup>.
- H<sup>13</sup>C<sup>14</sup>N – представлен в таблице 12,  $\sigma = 0.38$  см<sup>-1</sup>.
- H<sup>12</sup>C<sup>15</sup>N – представлен в таблице 13,  $\sigma = 0.36$  см<sup>-1</sup>.

Таблица 11 —  $D^{12}C^{14}N$  колебательные уровни энергии, в  $см^{-1}$ , рассчитанные с использованием локальной ППЭ (расшифровка аббревиатур легенды в таблице 5); экспериментальные уровни энергии взяты из работы Картера *et al.* [100].

			BO			BO +ad +rel		BO +ad +rel+NBO		
$v_1$	$v_2$	$v_3$	э.	р.	э.-р.	р.	э.-р.	р.	э.-р.	
0	2	0	1129.99	1130.33	-0.34	1130.35	-0.36	1129.96	0.03	
0	0	1	1925.26	1925.85	-0.59	1925.53	-0.27	1924.78	0.48	
0	4	0	2243.96	2244.40	-0.44	2244.41	-0.45	2243.65	0.31	
1	0	0	2630.30	2631.64	-1.34	2631.47	-1.17	2630.12	0.18	
0	2	1	3060.68	3061.81	-1.13	3061.50	-0.82	3060.38	0.30	
0	6	0	3342.56	3343.59	-1.03	3343.54	-0.98	3342.40	0.16	
0	0	2	3729.13	3731.23	-2.10	3731.09	-1.96	3729.38	-0.25	
1	2	0	3836.35	3837.94	-1.59	3837.28	-0.93	3835.80	0.55	
0	8	0	4426.17	4427.85	-1.68	4427.67	-1.5	4426.16	0.01	
0	2	2	4523.28	4525.35	-2.07	4524.85	-1.58	4522.76	0.52	
2	0	0	5220.22	5222.85	-2.62	5222.50	-2.28	5219.89	0.33	
0	10	0	5494.94	5497.00	-2.06	5496.66	-1.72	5494.79	0.15	
1	0	2	6401.58	6404.69	-3.11	6403.85	-2.27	6401.02	0.56	
2	0	1	7080.10	7083.76	-3.66	7083.08	-2.98	7079.73	0.37	
3	0	0	7771.47	7775.35	-3.88	7774.82	-3.35	7771.02	0.45	
2	0	2	8924.68	8929.52	-4.84	8928.50	-3.82	8924.42	0.26	

Таблица 12 —  $H^{13}C^{14}N$  колебательные уровни энергии, в  $см^{-1}$ , рассчитанные с использованием локальной ППЭ (расшифровка аббревиатур легенды в таблице 5); экспериментальные уровни энергии взяты из работ Хофмана *et al.* [101] и Маки *et al.* [52].

			BO			+ad +rel		+ad +rel+NBO		
$v_1$	$v_2$	$v_3$	э.	р.	э.-р.	р.	э.-р.	р.	э.-р.	
0	2	0	1399.76	1400.42	-0.66	1400.43	-0.67	1399.88	-0.12	
0	0	1	2063.05	2063.54	-0.49	2063.18	-0.13	2062.88	0.16	
0	4	0	2780.59	2781.86	-1.28	2781.82	-1.24	2780.72	-0.14	
1	0	0	3293.51	3296.28	-2.77	3296.09	-2.57	3293.87	-0.36	
0	2	1	3455.79	3457.30	-1.51	3456.95	-1.16	3456.11	-0.32	

Продолжение на следующей странице...



			BO			+ad +rel		+ad +rel+NBO		
$v_1$	$v_2$	$v_3$	э.	р.	э.-р.	р.	э.-р.	р.	э.-р.	
0	0	2	4105.87	4107.03	-1.15	4106.30	-0.42	4105.72	0.16	
0	6	0	4142.36	4144.80	-2.44	4144.61	-2.25	4142.98	-0.62	
1	2	0	4655.84	4659.78	-3.94	4659.62	-3.78	4656.89	-1.05	
0	4	1	4830.25	4832.19	-1.93	4831.78	-1.53	4830.40	-0.15	
1	0	1	5343.66	5347.00	-3.35	5346.43	-2.77	5343.92	-0.26	
0	8	0	5484.47	5487.71	-3.25	5487.31	-2.84	5485.16	-0.69	
2	0	0	6483.28	6489.24	-5.96	6488.83	-5.55	6484.57	-1.29	
1	2	1	6699.10	6704.03	-4.93	6703.49	-4.39	6700.48	-1.38	
0	10	0	6805.80	6810.10	-4.29	6809.45	-3.64	6806.78	-0.98	
2	2	0	7807.96	7816.07	-8.10	7815.70	-7.73	7810.95	-2.99	
1	4	1	8035.77	8040.97	-5.19	8040.36	-4.59	8036.86	-1.09	
2	0	1	8519.24	8525.92	-6.68	8525.12	-5.88	8520.55	-1.31	
2	4	0	9113.10	9121.76	-8.66	9121.32	-8.22	9116.10	-3.00	
3	0	0	9571.70	9580.68	-8.98	9580.05	-8.35	9573.91	-2.21	
2	2	1	9837.71	9846.90	-9.19	9846.14	-8.43	9841.10	-3.39	
2	6	0	10398.58	10409.36	-10.77	10408.74	-10.15	10403.05	-4.47	
3	2	0	10858.19	10870.46	-12.27	10869.85	-11.66	10863.26	-5.07	

Отметим, что расчет вращательно-возбужденных колебательных состояний неосновных изотопологов HCN может быть сделан аналогично как это было выполнено для основного изотополога с сохранением аналогичной точности.

Таблица 13 —  $\text{H}^{12}\text{C}^{15}\text{N}$  колебательные уровни энергии, в  $\text{см}^{-1}$ , рассчитанные с использованием локальной ППЭ (расшифровка аббревиатур легенды в таблице 5); экспериментальные уровни энергии взяты из работы Маки [52].

			BO			BO +ad +rel		BO +ad +rel+NBO	
$v_1$	$v_2$	$v_3$	э.	р.	э.-р.	р.	э.-р.	р.	э.-р.
0	2	0	1409.31	1409.96	-0.66	1409.83	-0.53	1409.24	0.07
0	0	1	2064.32	2064.82	-0.50	2064.48	-0.16	2064.16	0.15
0	4	0	2798.64	2799.92	-1.28	2799.58	-0.94	2798.40	0.23
1	0	0	3310.09	3312.86	-2.77	3312.38	-2.29	3310.22	-0.13
0	2	1	3467.78	3469.30	-1.51	3468.82	-1.04	3467.93	-0.15
0	0	2	4108.64	4109.82	-1.18	4109.13	-0.49	4108.52	0.12
0	6	0	4167.99	4170.43	-2.44	4169.79	-1.80	4168.04	-0.05
0	4	1	4851.83	4853.78	-1.95	4853.11	-1.27	4851.64	0.20
1	0	1	5360.25	5363.61	-3.35	5362.77	-2.52	5360.29	-0.04
0	8	0	5516.84	5520.09	-3.25	5519.07	-2.23	5516.77	0.07
2	0	0	6725.25	6730.20	-4.95	6729.25	-4.01	6726.24	-0.99

### 2.3 Оптимизация *ab initio* поверхности потенциальной энергии

Точность расчета частот колебательно-вращательных переходов с использованием локальной и глобальных поверхностей потенциальной энергии, описанных в секции 2.2, значительно превосходит предыдущие *ab initio* вычисления. Величина стандартного отклонения расчетов колебательных и колебательно-вращательных уровней энергии от экспериментальных данных составила менее  $1 \text{ см}^{-1}$ . Однако подобной точности недостаточно для анализа современных экспериментальных данных в диапазонах до ближнего инфракрасного диапазона. Типичная погрешность измерений в ИК-диапазоне достигает величин порядка  $10^{-3} \text{ см}^{-1}$ .

Другой предпосылкой к уменьшению погрешности расчетов частот является повышение точности измерений интенсивностей переходов. В работе Майзус *et al.* [102] было впервые отмечен фактор качества волновых функций на рассчитываемые интенсивности переходов. При наличии двух наборов колебательно-вращательных волновых функций и уровней энергий с использованием двух различных высокоточных ППЭ (*ab initio* и оптимизированной при помо-

щи имеющихся экспериментальных данных), возможно проведение подобного сравнение, что и было выполнено на примере  $\text{H}_2\text{O}$ . В представляемой работе подобная процедура была проведения для молекулы  $\text{HCN}$ . Подходящая для этого метода *ab initio* ППЭ  $\text{HCN}/\text{HNC}$  была описана в секции 2.2, тогда как в этой секции представлено построение второй, оптимизированной ППЭ. Анализ интенсивностей будет проведен в секции 4.1.

### 2.3.1 Процедура оптимизации

Задача оптимизации заключалась в подправке исходной поверхности – *ab initio* ППЭ – с целью улучшения описания экспериментальных данных расчетными. В литературе описано несколько методов подобной оптимизации, как, например, ранее упомянутое в контексте построения *ab initio* ППЭ морфирование [95; 103]. В излагаемой работе используется метод оптимизации, разработанный Юрченко *et al.* [104]. Основная идея заключается в одновременной подгонке параметров поверхности решениями электронного уравнения Шредингера 1.4 и экспериментальными значениями энергий уровней, с целью избежания нефизичного поведения оптимизируемой поверхности в районах, слабо покрываемых экспериментальными значениями.

Различные полуэмпирические оптимизированные ППЭ для  $\text{HCN}$  и  $\text{HNC}$  были составлены в рамках данной работы. Для каждой из молекул оптимизация начиналась с добавления поправочной поверхности к *ab initio* ППЭ в районе соответствующего локального минимума. Производя единообразную процедуру подгонки для обеих ям, результат –  $\sigma \sim 0.3 - 0.4 \text{ см}^{-1}$  – был получен для обоих случаев.

Этот результат может быть улучшен, если каждая молекула и соответствующая область потенциала будут рассматриваться отдельно, однако единая, неразрывная ППЭ важна для изучения изомеризации и состояний, близких к барьеру. Необходимость в точных волновых функциях для расчетов интенсивностей была показана в недавних работах с другими молекулами [102; 105], которые задают требование к значениям величины стандартного отклонения расчетных уровней энергии от экспериментальных не больше  $0.05 \text{ см}^{-1}$ . Ввиду того, что на текущий момент подобный уровень погрешности может быть

получен только с различными полиномами, локализованными у каждого из минимумов, именно такой подход был использован.

Вначале будет рассмотрен случай молекулы HNC. Для нее к глобальному ППЭ  $V_{ai}$  была добавлена поправочная поверхность в виде полинома:

$$V^{\text{HNC}}(r_1, r_2, \theta) = V_{ai}(r_1, r_2, \theta) + c_{ijk}s_1^i s_2^j s_\theta^k, \quad (2.19)$$

$$s_1 = r_1 - r_{1e}^{\text{HNC}},$$

$$s_2 = r_2 - r_{2e}^{\text{HNC}},$$

$$s_\theta = \cos \theta - \cos \theta_e^{\text{HNC}},$$

с задействованными валентными координатами (см. формулу (2.13)), а  $(r_{1e}^{\text{HNC}}, r_{2e}^{\text{HNC}}, \theta_e^{\text{HNC}})$  соответствует равновесной конфигурации молекулы HNC.

Для случая молекулы HCN, потенциал которой возле минимума имеет практически гармоническую форму, было использовано другое функциональное представление. Тот же самый набор *ab initio* данных был использован для подгонки полиномиальной формой:

$$V_{ai}^{\text{HCN}}(r_1, r_2, \theta) = b_{ijk}s_1^i s_2^j s_\theta^k. \quad (2.20)$$

$$s_1 = r_1 - r_{1e}^{\text{HCN}},$$

$$s_2 = r_2 - r_{2e}^{\text{HCN}},$$

$$s_\theta = \cos \theta - \cos \theta_e^{\text{HCN}},$$

где координатная система задана аналогично предыдущей, и  $(r_{1e}^{\text{HCN}}, r_{2e}^{\text{HCN}}, \theta_e^{\text{HCN}})$  есть равновесная конфигурация молекулы HCN. Результатом подгонки стало значение стандартного отклонения поверхности от *ab initio* энергий  $1.5 \text{ см}^{-1}$ , что может быть сопоставлено с соответствующим значением у глобальной ППЭ для обеих молекул порядка  $2.6 \text{ см}^{-1}$ . Эта поверхность  $V_{ai}^{\text{HCN}}(r_1, r_2, \theta)$  дает лучшее начальное положение для оптимизации экспериментальными уровнями HCN по подходу, аналогичному случаю HNC:

$$V^{\text{HCN}}(r_1, r_2, \theta) = V_{ai}^{\text{HCN}}(r_1, r_2, \theta) + d_{ijk}s_1^i s_2^j s_\theta^k. \quad (2.21)$$

Константы формул (2.19, 2.20, 2.21) представлены в таблицах 22, 23, 24 в приложении А.

### 2.3.2 Результаты оптимизации

Для расчетов энергий молекулы  $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  равновесие было выбрано в  $(r_{1e}, r_{2e}, \theta_e) = (1.066 \text{ \AA}, 1.153 \text{ \AA}, 180.0^\circ)$  как минимуме *ab initio* ППЭ. Экспериментальные уровни энергии были взяты из работы Меллау *et al.* [54], в которой были получены из эксперимента все 3822 собственных энергии молекулы HCN с энергиями до  $6880 \text{ см}^{-1}$  относительно основного энергетического состояния.

Колебательные уровни энергии представлены в таблице 14. Полная таблица колебательно-вращательных уровней энергии с вращательными моментами  $J = (0, 2, 5, 9, 10, 20, 30)$  представлены в приложении Б.1, таблице 25. Стандартное отклонение уровней с  $J = (0, 2, 5, 9, 10)$  примерно на порядок меньше, чем до оптимизации и составляет  $\sigma = 0.0356 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 14 — Колебательные уровни энергии молекулы HCN, рассчитанные с использованием *ab initio* и оптимизированной поверхностями потенциальной энергии ('р.'), экспериментальный набор данных из работы Меллау *et al.* [54] ('э.'), все значения в  $\text{см}^{-1}$ .

			( <i>ab initio</i> ППЭ)	(оптим. ППЭ)	
$(v_1 \ v_2 \ v_3)$			э.	э.-р.	э.-р.
0	2	0	1411.4135	0.18	-0.0357
0	0	1	2096.8455	0.67	-0.0428
0	4	0	2802.9587	0.71	-0.0306
1	0	0	3311.4771	-1.25	-0.0052
0	2	1	3502.1211	0.14	-0.0011
0	0	2	4173.0709	1.09	-0.0712
0	6	0	4174.6086	-0.08	0.0132
1	2	0	4684.3100	-1.93	-0.0291
0	4	1	4888.0393	1.13	-0.0337
1	0	1	5393.6977	-0.68	-0.0132
0	8	0	5525.8128	-1.54	0.0138
0	2	2	5571.7343	0.23	0.0216
1	4	0	6036.9601	-0.97	-0.0195
0	0	3	6228.5983	1.34	-0.0640

Продолжение на следующей странице...

			( <i>ab initio</i> ППЭ)	(оптим. ППЭ)	
( $v_1$	$v_2$	$v_3$ )	э.	э.-р.	э.-р.
0	6	1	6254.4059	0.63	-0.0567
2	0	0	6519.6105	-2.58	-0.0116
1	2	1	6760.7051	-1.24	-0.0374
0	10	0	6855.4431	-2.89	-0.0585
0	4	2	6951.6830	1.58	-0.0531
1	6	0	7369.4438	-	0.0418
1	0	2	7455.4235	0.49	-0.0219
0	8	1	7600.5358	-	-0.0478

Для расчетов энергий молекулы HNC равновесие было выбрано в  $(r_{1e}, r_{2e}, \theta_e) = (2.187 \text{ \AA}, 1.187 \text{ \AA}, 0.0^\circ)$  как соответствующий локальный минимум *ab initio* ППЭ. Полный набор уровней из эксперимента для сравнения был получен Меллау [4; 57; 58].

Колебательные уровни энергий представлены в таблице 15. Полная таблица колебательно-вращательных уровней энергии с вращательными моментами  $J = (0, 2)$  представлены в приложении Б.2, таблице 26. Стандартное отклонение 101 уровня с  $J = 0, 2$  составляет  $\sigma = 0.27 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 15 — Колебательные уровни энергии молекулы HNC, рассчитанные с использованием *ab initio* и оптимизированной поверхностями потенциальной энергии, экспериментальный набор данных из работ Меллау *et al.* [4; 57; 58], все значения в  $\text{см}^{-1}$ .

			( <i>ab initio</i> ППЭ)	(оптим. ППЭ)	
( $v_1$	$v_2$	$v_3$ )	э.	э.-р.	э.-р.
0	2	0	926.5032	0.82	-0.4210
0	4	0	1867.0587	4.61	-0.1969
0	0	1	2023.8594	0.43	0.0390
0	6	0	2809.2876	9.45	0.2325
0	2	1	2934.8188	1.11	-0.4151
1	0	0	3652.6566	-3.78	0.4372
0	8	0	3743.7641	11.06	-0.2029
0	4	1	3861.4285	4.29	0.1328

Продолжение на следующей странице...

			( <i>ab initio</i> ППЭ)	(оптим. ППЭ)	
( $v_1$	$v_2$	$v_3$ )	э.	э.-р.	э.-р.
0	0	2	4026.3981	1.96	-0.0580
1	2	0	4534.4499	-2.89	-0.2187
0	6	1	4790.8597	9.58	-0.6460
0	2	2	4921.2449	2.20	-0.7661
1	4	0	5428.9856	1.83	-0.3650
1	0	1	5664.8527	-2.36	-0.5914
0	4	2	5833.4283	7.31	-0.0032
1	6	0	6322.7195	8.00	0.2206
1	2	1	6532.4023	-1.12	-0.0580
2	0	0	7171.4016	-0.58	0.0447
1	8	0	7205.1561	9.06	-0.0174
1	4	1	7413.9507	-	-0.0536

## 2.4 Правила отбора для переходов и расчет частот переходов

Как было уже упомянуто ранее, список линий переходов в общем случае представляет из себя набор пар “частота” – “интенсивность” для всех переходов в молекуле. Частоты переходов получаются из значений энергий уровней как простая разница:

$$\nu_{ij} = E_j - E_i \quad (2.22)$$

где энергии и частота перехода, как правило, имеют одинаковую размерность  $\text{см}^{-1}$ . Однако из всех возможных комбинаций уровней  $E_i$  и  $E_j$  не все переходы могут быть реализованы в условиях выбранного порядка разложения электромагнитного излучения.

Правилами отбора называются требования к уровням энергии, участвующим в переходе. Они естественно возникают при рассмотрении молекулы (как квантовой системы) с позиции групп симметрии  $G$ , то есть таких преобразований, которые сохраняют систему  $Z$  в исходном состоянии, к примеру, координатном:

$$Z = (r_1, \dots, r_n) = r, G = \{g | gZ = Z\} \quad (2.23)$$

что для квантовой системы с заданным Гамильтонианом соответствует его неизменности в результате преобразования:

$$H_0(r) \rightarrow H(r) = GH_0(r) = H_0(gr) = H_0(r) \quad (2.24)$$

При возникновении возмущения  $Q$  в системе, обладающей определенными свойствами симметрии  $G$ , переходы из состояния  $\psi_i \rightarrow \psi_j$  возможны только при существовании ненулевого скалярного произведения:

$$\alpha_{ij} = (\psi_i; Q\psi_j), \quad (2.25)$$

или, формально выражаясь, переход запрещен, если  $\alpha_{ij} = 0$  для любых  $i, j$ , что и называются обобщенными правилами отбора.

Для молекулы, состояния которой могут быть отнесены к одной из точечных групп симметрии, правила отбора соответствуют ограничениям на квантовые числа состояний перехода. HCN есть линейная трехатомная молекула, относящаяся к точечной группе  $C_{\infty v}$  и её правила отбора в случае приближения электродипольного излучения выглядят в распространенных терминах четности уровней  $e$  и  $f$  (см. работу Брауна *et al.* [106]) как:

$$\begin{aligned} \Delta J = 0 & \quad e \leftrightarrow f, \\ \Delta J = \pm 1 & \quad e \leftrightarrow e \text{ и } f \leftrightarrow f \end{aligned} \quad (2.26)$$

или, соответственно, для квантовых чисел колебательного углового момента  $l$ , соответственно:

$$\begin{aligned} \Delta J = 0, \pm 1, \Delta l = 0, (\Delta J = 0 \text{ запрещен для } \Delta l = 0), \\ \Delta J = 0, \pm 1, \Delta l = \pm 1 \end{aligned} \quad (2.27)$$

Правила отбора распространяются на уровни со строго определенными квантовыми числами и в случае нарушения их строгости и существования взаимодействия уровней они могут быть нарушены. Подобные запрещенные переходы будут рассмотрены в представляемой работе (см. 3.3.2), где значение



$l$  будет определено нестрого ввиду взаимодействия между уровнями с различными значениями колебательного вращательного момента, вызывающего перемешивание волновых функций уровней.

При помощи правил отбора становится возможным дальнейший шаг к построению списка линий переходов, а именно – анализ интенсивностей переходов систем, что и будет рассмотрено в следующей главе.

## 2.5 Результаты главы

В главе 2:

- проведено построение *ab initio* поверхности потенциальной энергии системы HCN/HNC согласно методу, изложенному в главе 1;
- рассмотрены и проанализированы ключевые значения энергий системы: энергия изомеризации и энергия диссоциации;
- приведены и применены методы идентификации колебательный уровней энергии;
- проведена оптимизация поверхности потенциальной энергии;
- рассчитаны колебательно-вращательные уровни различных изотопологов системы с различными ППЭ;
- сформулированы правила отбора для системы HCN/HNC, на базе которых будет построен список линий переходов.

Результаты были опубликованы в двух статьях [A2; A3] и в пяти тезисах докладов [A5–A7; A12; A13].

## Глава 3. Интенсивности переходов в молекулярной системе HCN/HNC

### 3.1 Построение *ab initio* поверхности дипольного момента

Значения решений электронного уравнения Шрёдингера (ур. 1.4) и составляемая из них поверхность потенциальной энергии позволяют вычислить волновые функции и уровни энергий молекулярной системы. Но для выяснения свойств системы, связанных со взаимодействием с электромагнитным полем, необходимы сведения о распределении дипольного и более высоких мультипольных моментов распределений электронов в различных конфигурациях молекулы.

Для расчета интегральных интенсивностей требуется вычисление матричных элементов переходов, для чего строится поверхность дипольного момента (ПДМ), которая (с предварительно определенным выбором внутренней системы координат) состоит из двух частей, соответствующим двум ненулевым проекциям диполя на выбранные оси координат. ПДМ получается из набора значений дипольных моментов в выбранной сетке геометрий молекулы аналогично тому, как это было уже описано для ППЭ в секции 2.1.

Существует множество исследований, направленных на расчеты дипольных моментов из решений электронного уравнения Шрёдингера (например, Эрнзерхоф *et al.* [107], Липински *et al.* [108]). В целом, дипольные моменты могут быть рассчитаны двумя способами:

- как ожидаемое значение оператора дипольного момента  $\hat{\mu}$  (в дальнейшем сокращенно – **ОЗ**);
- как производную от электронной энергии по приложенному внешнему статическому однородному электрическому полю при нулевом значении поля (**ПП**).

В недавней работе Лоди *et al.* [109] было показано, что для H<sub>2</sub>O расчеты дипольного момента через **ПП** обеспечивают более точные результаты, чем через **ОЗ**. Так как представляемая работа является развитием подхода, использованного для молекулы H<sub>2</sub>O, метод **ПП** был сочтён более предпочтительным для использования. Для подтверждения выбора были проведены тестовые расчеты

методом **ОЗ**. Дипольные моменты **ОЗ** являются побочным продуктом расчетов электронных энергий и не требуют дополнительных вычислительных ресурсов. Расчеты показали неудовлетворительные результаты: часть интенсивностей отличалась более чем на 50% от наблюдаемых величин. **ОЗ** значения диполей оказались хуже соответствующих величин, полученных в работе 15-летней давности с использованием метода **ПП**, базисного набора aug-сс-pVQZ и полного активного пространства (CAS) по умолчанию MOLPRO [46]. Таким образом, выбор **ПП** метода был проверен (помимо H<sub>2</sub>O) на молекуле с большим числом электронов и ядерной массой.

Основные параметры решения задачи дипольных моментов аналогичны тем, что уже были указаны для электронной задачи (раздел 1.3) Однако использование aug-сс-pV6Z базисного набора (такого же, как и для создания ППЭ) показало несоизмеримо высокую вычислительную стоимость (время вычислений значения дипольного момента в одной конфигурации), так как для каждого значения дипольного момента требуется 4 независимых вычисления электронной энергии. Для соблюдения баланса времени вычислений и вычислительной точности было принято решение об использовании aug-сс-pV5Z базисного набора, с которым было рассчитано 902 значения дипольного момента, а также соответствующие релятивистские поправки. Остальные поправки были исключены как незначительные, как было показано в работе Хобсон *et al.* [110].

Функциональная форма для обеих проекций дипольного момента аналогично использованной для оптимизации ППЭ (формула 2.20):

$$\begin{aligned}\mu_x(r_1, r_2, \theta) &= t_{ijk} s_1^i s_2^j s_\theta^k, \\ \mu_z(r_1, r_2, \theta) &= u_{ijk} s_1^i s_2^j s_\theta^k.\end{aligned}\quad (3.1)$$

$$\begin{aligned}s_1 &= r_1 - r_{1e}^{\text{HCN}}, \\ s_2 &= r_2 - r_{2e}^{\text{HCN}}, \\ s_\theta &= \cos \theta - \cos \theta_e^{\text{HCN}},\end{aligned}$$

82 параметра для каждой из проекций ( $x$  и  $z$ ) были определены из подгонки 902 значений дипольного момента со стандартным отклонением в размере  $2.56 \times 10^{-6}$  а.е. для  $x$  компоненты и  $5.16 \times 10^{-6}$  а.е. для  $z$  проекции. “а.е.” соответствует единицам электрического дипольного момента в системе Хартри, а именно:  $1 \text{ а.е.} = 8.4783536255(13) \times 10^{-30} \text{ Кл} \times \text{м} = 2.541746473 \text{ Дебай}$ .

### 3.2 Вычисление интенсивностей переходов

В реальных системах поглощение излучения молекулой или газом молекул происходит не только на резонансных частотах  $\nu_{if}$ , но и при отстройках частоты вверх или вниз от резонансной. В таком случае, выражение коэффициента поглощения на частоте  $\nu$  может быть выражено как сумма произведений интегральных интенсивностей и функций формы линии для всех рассматриваемых переходов в интересующем диапазоне частот:

$$k(\nu) = \sum_{i,f} I_{if} f(\nu, \nu_{if}, T, p) \quad (3.2)$$

где  $I_{if}$  – интегральная интенсивность перехода  $i \rightarrow f$ ,  $f(\nu, \nu_{if}, T, p)$  – функция формы линии. Подобное выражение имеет следующий физический смысл: интегральная интенсивность перехода характеризуется свойствами соответствующих переходов и является для каждого из них постоянной величиной, зависящей только от концентрации молекул и температуры, тогда как форма линии определяется общими для всех переходов механизмами и может быть разной в зависимости от того, какой из механизмов в условиях наблюдения линии является доминирующим. На рисунке 3.1 показан условный пример спектра с

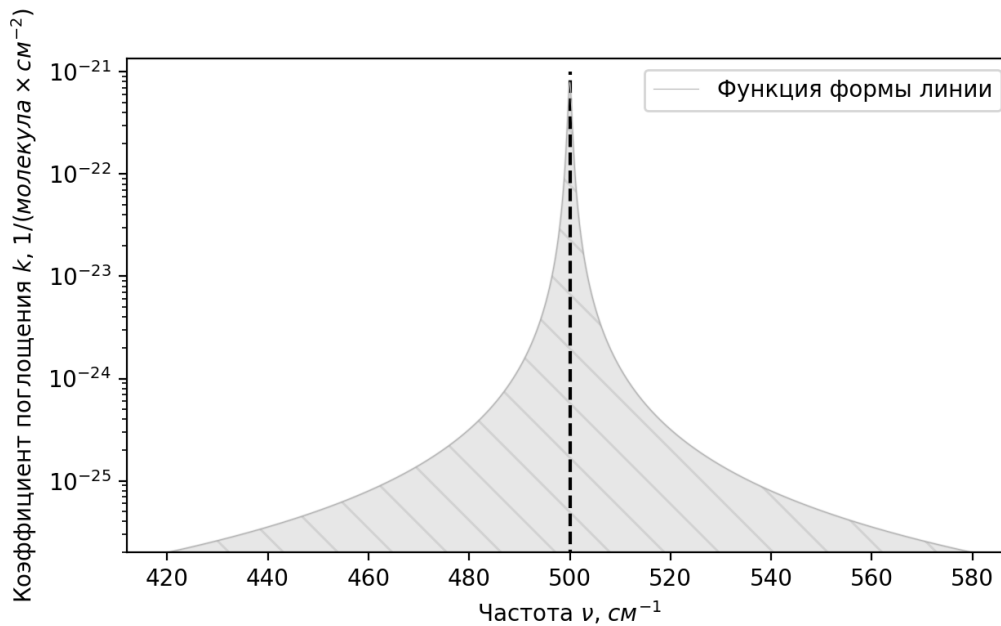


Рисунок 3.1 — Иллюстрация факторизации коэффициента поглощения

одной резонансной линией на частоте  $\nu_{if} = 500 \text{ см}^{-1}$  с Лоренцевской формой

линии  $f(\nu) = \frac{\gamma^2}{\pi((\nu_{if}-\nu)^2+\gamma^2)}$  и коэффициентом уширения  $\gamma = 0.4 \text{ см}^{-1}$ . Штрихованной линией отмечена резонансная частота  $\nu_{if}$ , а площадь области под графиком функции формы линии и составляет интегральную интенсивность перехода. Представляемая работа направлена на получение значений интегральных интенсивностей (далее – просто “интенсивностей”).

Коэффициенты Эйнштейна, характеризующие поглощение излучения при переходе  $i \rightarrow f$ , получаются из выражения для квадрата соответствующего матричного элемента оператора дипольного момента (или так называемый “дипольного момента перехода”)  $R_{if} = |\hat{\mu}|_{if}^2$  (Ландау, Лифшиц, Берестецкий [111], том 4, параграфы 44-45):

$$A_{if} = \frac{64\pi^4}{3c^3h} \nu_0^3 \frac{R_{if}g_i}{2J_i + 1} \quad (3.3)$$

где  $g_i$  есть полное вырождение перехода,  $J_i$  есть вращательное квантовое число нижнего состояния, а  $\nu_0$  – частота перехода.

Интегральная интенсивность перехода  $i \rightarrow f$  выражается через значение коэффициента Эйнштейна как:

$$I_{if} = \frac{A_{if}}{8\pi c \nu_{if}^2} \frac{g_i e^{\frac{hcE_f}{kT}} (1 - e^{\frac{hc\nu_{if}}{kT}})}{Q(T)} \quad (3.4)$$

где  $E_f$  – энергия верхнего уровня,  $Q$  – статистическая сумма при выбранной температуре. Статистическая сумма (или статсумма) есть полное число всевозможных состояний молекулы и находится как:

$$Q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (3.5)$$

и может быть разложена на произведение “вращательной” и “колебательной” частей:

$$Q = Q_{rot} \times Q_{vib} \quad (3.6)$$

Для расчетов матричных элементов оператора дипольного момента и коэффициентов Эйнштейна, и, как следствия, интенсивности переходов, в данной работе был использован пакет DVR3D [94]. Отметим, что для расчета интенсивностей было задействовано последнее значение статистической суммы (Гамаш *et al.* [112]).

### 3.3 Сравнение полученных интенсивностей с экспериментальными данными

Для расчета интенсивностей переходов молекулы HCN в рамках излагаемой работы были проведены вычисления волновых функций с вращательными квантовыми числами  $J$  от 0 до 20 для диапазона энергий от 0 до  $7200 \text{ см}^{-1}$  при задействовании оптимизированной ППЭ. Интенсивности переходов между этими уровнями были рассчитаны с *ab initio* ПДМ, изложенной в главе 3.1. Также было проведено их сравнение с интенсивностями, рассчитанными с ПДМ из работы ван Моурик *et al.* [46].

Экспериментальные данные колебательно-вращательных переходов для диапазона от радио- до ближнего инфракрасного спектра были сгруппированы по соответствующим колебательным полосам. 474 проанализированные линии составили 14 полос, которые были сопоставлены с соответствующими расчетами. Общие итоги сравнения приведены в таблице 16. Для всех фундаментальных полос (отмечены жирным шрифтом) новая ПДМ позволяет лучше воспроизвести экспериментальные данные. Достижение точности в 1 % было осуществлено для двух из трех фундаментальных колебаний. Поведение полосы растяжения CN ( $\nu_3$ ) будет описано отдельно в разделе 4.2.

Улучшения точности было достигнуто ввиду совершенствования двух факторов расчетов: использовании более плотной сетки значений дипольных моментов для ПДМ и использования расширенного базисного набора.

Для увеличения плотности сетки было дополнительно рассчитано около 300 дипольных моментов в геометриях молекулы соответствующим области возле минимума HCN в глобальной ППЭ. Для расчетов был задействован тот же базисный набор и прочие параметры *ab initio* вычислений (см. раздел 1.3), какие были использованы в работе ван Моурик *et al.* для построения ПДМ, а также функциональная форма аналогично формуле 3.1. В дальнейшем эта ПДМ будет называться **новой локальной ПДМ**, ПДМ из работы ван Моурик *et al.* – **старой глобальной ПДМ**, а ПДМ из секции 3.1 – просто **новой ПДМ**.

С новой локальной ПДМ были получены интенсивности, которые предназначены для определения зависимости результатов от числа *ab initio* дипольных моментов, рассчитанных для создания ПДМ.

Таблица 16 — Относительное отклонение расчетных интенсивностей в молекуле  $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  от экспериментальных ( $\varepsilon = I_{\text{расчет}}/I_{\text{эксп.}} - 1, \%$ )

Полоса переходов	ПДМ из [46]	ПДМ (гл. 3.1)	$N_{\text{линий}}$	Эксп. неопред., %	Эксп. источник
$\nu_1$	<b>1.60</b>	<b>1.24</b>	40	2-3	[113]
$\nu_1 + \nu_2^1 - \nu_2^1$ , (e/f)	5.21/5.05	5.23/5.07	35/41	4-5	[113]
$\nu_2^1$	<b>2.40</b>	<b>1.48</b>	50	2-3	[114]
$2\nu_2^0$	2.31	0.98	40	2-3	[115]
$2\nu_2^0 - \nu_2^1$	5.89	5.80	36	4-6	[114]
$2\nu_2^2 - \nu_2^1$	6.95	6.59	45	4-10	[114]
$3\nu_2^1 - \nu_2^1$ , (e/f)	3.99/4.87	3.98/4.68	33/35	4-6	[115]
$2\nu_2^2$	6.30	6.74	37	[5] <sup>a</sup>	[116]
$3\nu_2^3$	12.32	15.39	14	[5] <sup>a</sup>	[116]
$2\nu_2^2 + \nu_3$	19.54	14.10	30	[5] <sup>a</sup>	[116]
$\nu_1 + 2\nu_2^2$	48.99	23.95	19	[5] <sup>a</sup>	[116]
$(\nu_3)^b$	<b>34.42</b>	<b>16.58</b>	19	5	[117]

<sup>a</sup> В работе Маки *et al.* [116] неопределенности не представлены.

Значение в 5% основано на предыдущих работах группы Маки *et al.* [117] с той же самой экспериментальной установкой.

<sup>b</sup> только Р-ветвь

В последующих разделах изложено подробное описание результатов по каждой из полос, перечисленных в таблице 16.

### 3.3.1 Колебания растяжения связи Н–С

#### Полосы $\nu_1$ , $\nu_1 + \nu_2^1 - \nu_2^1$

Колебание растяжения Н–С является наиболее сильным из всех фундаментальных колебаний связей в молекуле HCN. Экспериментальные измерения интенсивностей переходов полос этой группы колебаний проводятся на протяжении долгого времени (см., например, работу Худа *et al.* [118] от 1952 года),

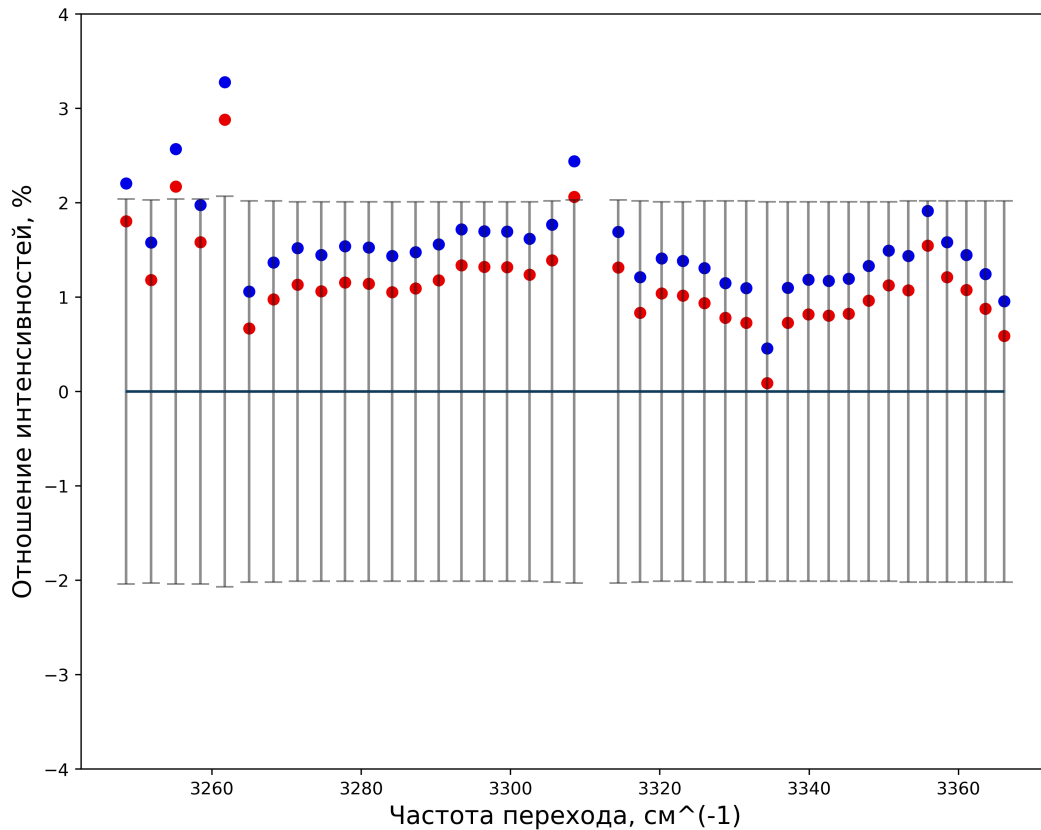


Рисунок 3.2 — Сравнение интенсивностей линий молекулы HCN для  $10^0-00^0$  полосы. См. текст для расшифровки.

и их относительная погрешность достигла уровня около одного процента. Рисунок 3.2 показывает улучшение между расчетами <sup>1</sup>, проведенными со старой глобальной ПДМ (красные точки) и новой ПДМ (синие точки) для  $\nu_1$  переходов. Стандартное отклонение интенсивностей от экспериментальных данных (работа Деви *et al.* [113]) было улучшено с 1.60 до 1.24 %. Для “горячего” перехода  $\nu_1 + \nu_2^1 - \nu_2^1$  не произошло значительного изменения, однако отмечается большая разница между соответствующими  $e/f$  переходами.

Для  $\nu_1$  переходов разница между старой глобальной ПДМ и новой локальной ПДМ составила менее 1 %, так что в данном случае наблюдается слабая зависимость от количества дипольных моментов для построения ПДМ и основным фактором улучшения точности расчетов является расширенный базисный набор, задействованный в *ab initio* расчетах.

<sup>1</sup>здесь и далее: как отношение интенсивностей  $(\frac{I_{\text{расчет}}}{I_{\text{эксп}}} - 1) \times 100\%$



### 3.3.2 Изгибные колебания

**Полосы  $\nu_2^1$ ,  $2\nu_2^0$ ,  $2\nu_2^0 - \nu_2^1$ ,  $2\nu_2^2 - \nu_2^1$ ,  $3\nu_2^1 - \nu_2^1$**

В отличие от колебаний растяжения Н–С, изгибные колебания молекулы HCN значительно слабее по величине интенсивностей переходов. Ввиду этого, экспериментальные данные для этой группы колебаний имеют большую неопределенность, что, следовательно, ожидается и для отклонений от расчетных значений.

Для  $\nu_2^1$  и  $2\nu_2^0$  переходов (рисунок 3.3) стандартное отклонение разницы было снижено от 2.40 и 2.31 % до 1.48 и 0.98 % соответственно (экспериментальные данные взяты из работ Деви *et al.* [115] и Смит *et al.* [114]) при задействовании новой ПДМ. Точность интенсивностей “горячих” переходов ( $2\nu_2^0 - \nu_2^1$ ,  $2\nu_2^2 - \nu_2^1$ ,  $3\nu_2^1 - \nu_2^1$ ) практически не претерпели изменений.

Для указанной группы переходов зависимость от числа дипольных моментов в ПДМ возросла до 8-12 % и полученные процентные и суб-процентные отклонения от экспериментальных значений уже являются следствием обоих факторов: плотности дипольных моментов и улучшенного набора базисных функций в *ab initio* вычислениях.

**Полосы с  $\Delta l > 1$ :  $2\nu_2^2$ ,  $3\nu_2^3$**

В работе Маки *et al.* [116] были проведены измерения интенсивностей переходов с  $\Delta l > 1$ . Подобные переходы являются формально-запрещёнными (см. раздел 2.4), однако ввиду того, что квантовое число  $l$  не является строго определенным квантовым числом, их матричные элементы ненулевые. Однако по тем же причинам подобные переходы значительно слабее аналогичных разрешенных переходов.

Стандартные отклонения рассчитанных (с новой ПДМ) интенсивностей от экспериментальных значений из работы Маки *et al.* [116] для групп изгибных колебаний  $2\nu_2^2$  и  $3\nu_2^3$  составили, соответственно, 6.74 % и 15.39 %.

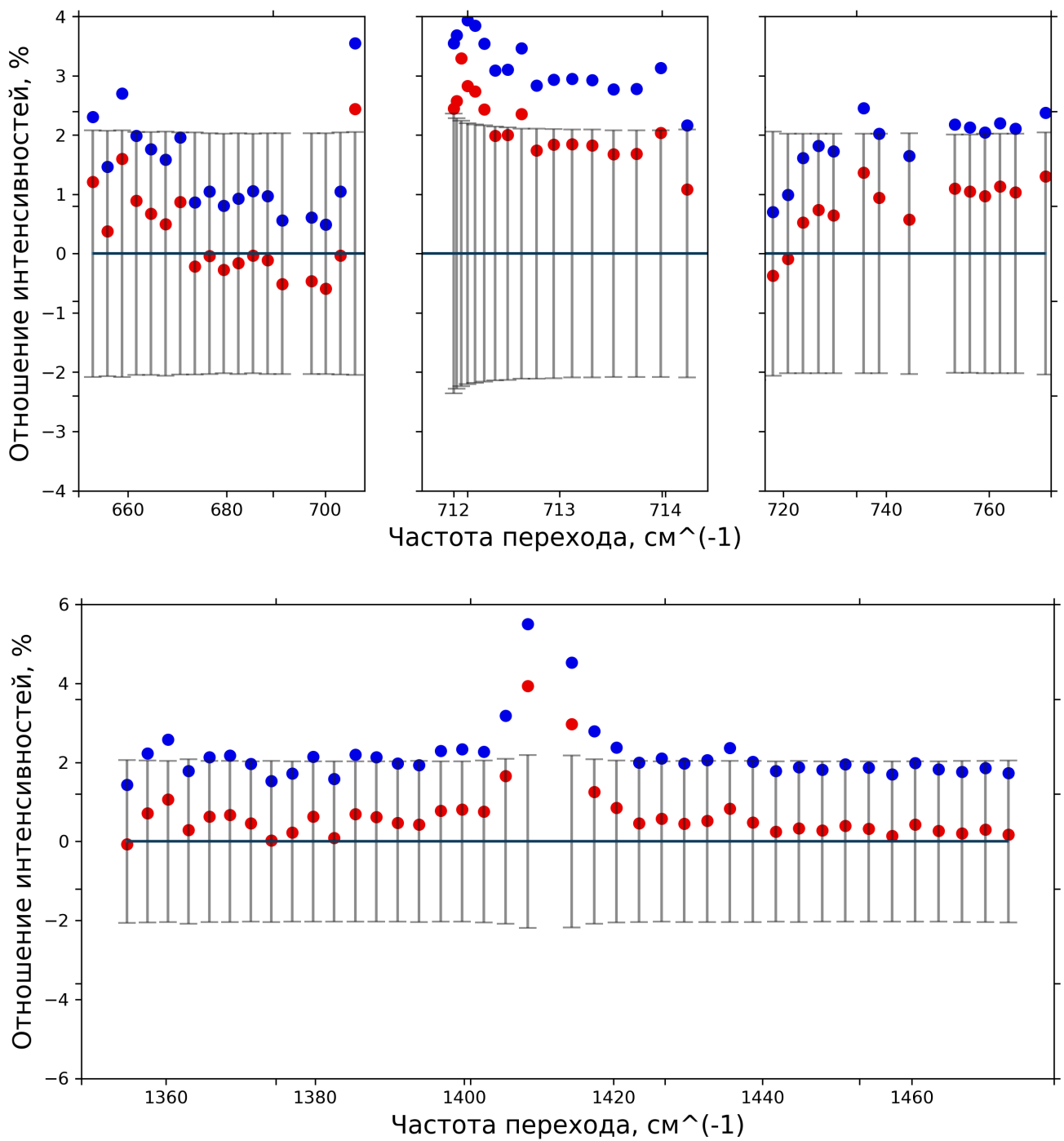


Рисунок 3.3 — Сравнение интенсивностей линий молекулы HCN для  $01^1_0 - 00^0_0$  (верх) и  $02^0_0 - 00^0_0$  (низ) полюс.

### 3.3.3 Смешанные колебания

**Полосы с  $\Delta\ell > 1:2\nu_2^2 + \nu_3$  и  $\nu_1 + 2\nu_2^2$**

В то время, как результаты расчетов интенсивностей запрещенных изгибных колебательно-вращательных переходов не оказались сколь-либо значительно ближе к экспериментальным значениям, расчеты запрещенных смешанных переходов показали хороший результат в смысле сравнения с предыдущими работами. Стандартное отклонение  $2\nu_2^2 + \nu_3$  и  $\nu_1 + 2\nu_2^2$  полос было уменьшено, соответственно, с 19.54 % и 48.99 % до 14.10 % и 23.95 % (рисунок 3.4, верх и низ соответственно) с использованием новой ПДМ.

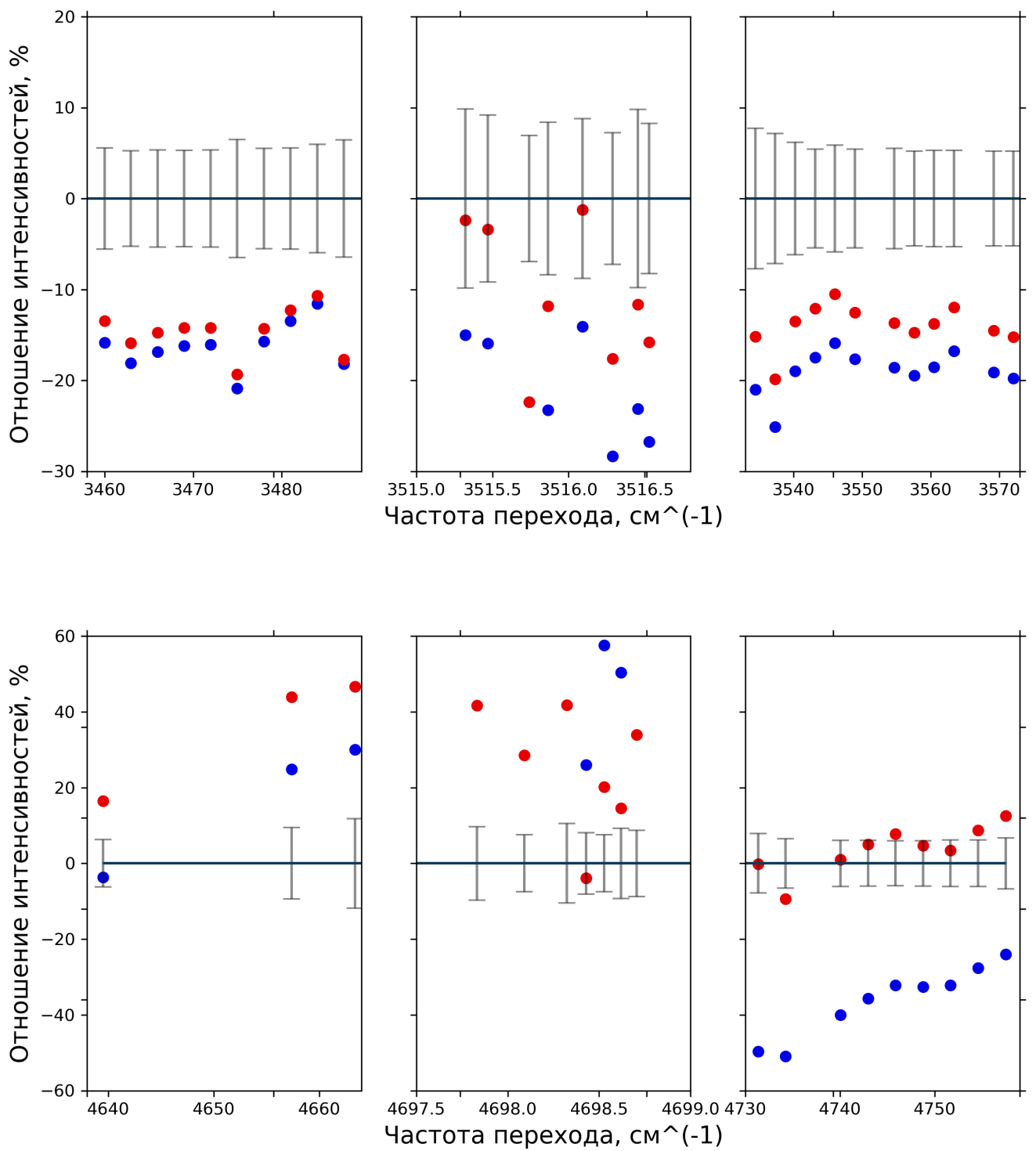


Рисунок 3.4 — Сравнение интенсивностей линий молекулы HCN для 0221–0000 (верх) и 1220–0000 (низ) полос.

### 3.4 Результаты главы

В главе 3:

- проведено построение *ab initio* дипольного момента молекулы HCN;
- вычислены матричные элементы и интегральные интенсивности переходов в диапазоне от 0 до  $7800\text{ см}^{-1}$  ;
- проведено сравнение полос переходов в вышеуказанном диапазоне с экспериментальными данными;
- проанализированы вклады факторов расчета для улучшения значений интенсивностей.

Результаты были опубликованы в одной статье [A3] и в четырёх тезисах докладов [A8; A9; A14; A15].

## Глава 4. Расчет списка линий переходов и анализ особенностей спектра молекулярной системы HCN/HNC

Для расчета итогового списка линий переходов молекулы HCN были использованы новые поверхности, изложенные в данной работе: оптимизированная ППЭ и новая *ab initio* ПДМ. Точность расчета уровней (глава 2.3) и интенсивностей (глава 3.3) превосходит результаты предыдущих работ, что и оказалось определяющим фактором для их выбора.

Итоговый список линий переходов в молекуле HCN был сосчитан в диапазоне частот от  $0 \text{ см}^{-1}$  до  $8000 \text{ см}^{-1}$  между всеми уровнями с  $J = 0, 1 \dots 20$  для комнатной температуры ( $T=296 \text{ К}$ ). Нижней границей переходов по интенсивности было взято значение  $1 \times 10^{-27} \text{ см/молекула}$ , что для выбранной температуре является заведомо достаточным условием учёта подавляющей части поглощения.

Для идентификации уровней энергий в списке линий были задействованы данные из высокотемпературных измерений спектра HCN (Меллау [54–56]). Подробно процедура описана в приложении В.2. В общей сложности, список линий составлен из 17033 вращательных и колебательно-вращательных переходов. Общий вид списка показан на рисунке 4.1. Красным цветом отмечены переходы, по которым было проведено сравнение, изложенное в разделах 3.3, 4.2 и 4.4.

Список линий приложен в виде сопроводительного материала к статье [A3], а так же выложена на сайте отдела микроволновой спектроскопии ИПФ РАН<sup>1</sup>.

Также в рамках данной работы был построен список линий молекулы HNC с аналогичными указанным выше ограничениям по частотам и границе переходов по интенсивности.

В этой главе будет приведен анализ особенностей рассчитанного списка линий, его применение для анализа современных высокотемпературных экспериментальных данных и возможности к расширению полученного результата на более широкий класс объектов.

---

<sup>1</sup>ссылка на сайт: [mw1.sci-nnov.ru](http://mw1.sci-nnov.ru)

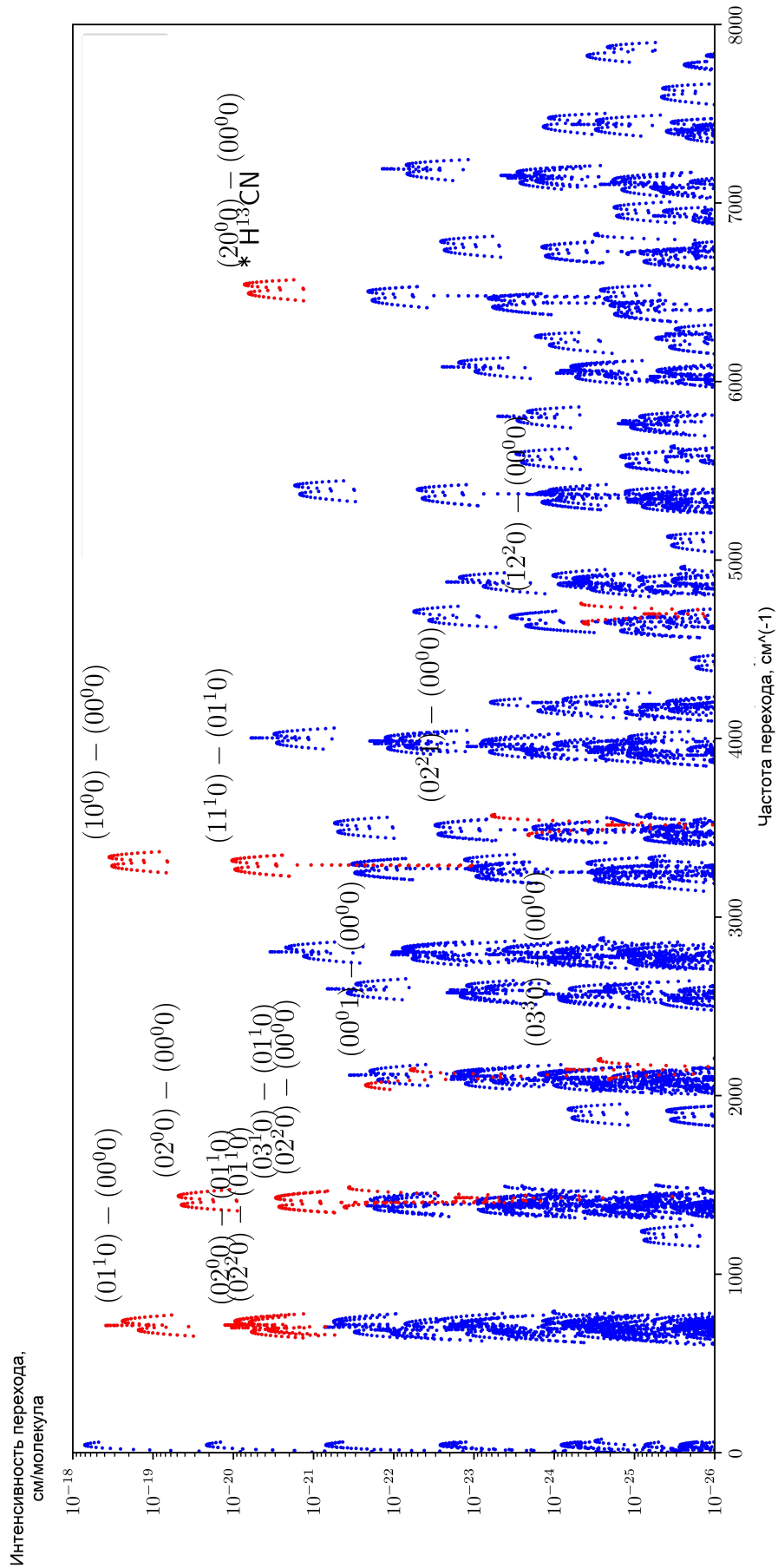


Рисунок 4.1 — Графическое представление списка линий переходов молекулы HCN в диапазоне от 0 до 8000 см<sup>-1</sup> красным цветом и ярлыками отмечены полосы, по которым было проведено сравнение в представленной работе.

#### 4.1 Сравнение списков линий, составленных с использованием различных поверхностей потенциальной энергии

Как уже было упомянуто в разделе 2.3, одной из причин создания оптимизированной поверхности потенциальной энергии была необходимость анализа вклада используемой ППЭ для получения волновых функций, используемых в расчетах интенсивностей переходов. Раньше подобный анализ не производился ввиду малости этого вклада ( $\approx 1\%$ ) в погрешность расчетов интенсивностей в сравнении с имевшимися на тот момент погрешностями от использования ПДМ ( $\approx 5\%$ ). Лишь только в последнее десятилетие квантовохимические расчеты из первых принципов интенсивностей трехатомных молекул смогли преодолеть указанный рубеж точности. В работе Полянского *et al.* [119] интенсивности молекулы  $\text{CO}_2$  были рассчитаны с задействованием высокоточных оптимизированных ППЭ (Хуанг *et al.* [120]) и новой *ab initio* ПДМ. В той же работе были сформулированы основные условия для ППЭ и ПДМ: плотность сетки значений *ab initio* энергий, расчеты методом MRCI с большими наборами базисных функций и большие полные активные пространства (CAS) (см. раздел 1.3).

В рамках представленной работы была проведена оценка вклада изменений в ППЭ на рассчитываемые интенсивности и, соответственно, их погрешности. Интенсивности были рассчитаны для переходов между 550 колебательно-вращательными уровнями с значениями вращательных квантовых чисел  $J \leq 5$  и ПДМ из работы ван Моурик *et al.* [46] и сгруппированы по процентной разнице в таблице 17. Расширение базисных наборов расчетов вкуче с повышением плотности *ab initio* энергий оказывают значительное влияние на результирующие интенсивности. Фактор влияния интенсивностей от оптимизации ППЭ, удовлетворяющей всем современным требованиям, является отличительной особенностью излагаемой работы.

Стоит отметить, что влияние оптимизации ППЭ, с целью улучшения получаемых энергетических уровней системы, на результирующие интенсивности переходов было замечено также для более легкой системы – воды. В работе Майзус *et al.* [102] на примере новой оптимизированной поверхности воды была продемонстрирована необходимость улучшения ППЭ для высокоточных расчетов поглощения излучения. Аналогично как в таблице 17, интенсивности между 8686 колебательно-вращательными состояниями с вращательными чис-



Таблица 17 — Сравнение расчетов интенсивностей HCN с использованием различных поверхностей потенциальной энергии: из работы ван Моурик *et al.* [46], *ab initio* и оптимизированная ППЭ из излагаемой работы. Процентные разницы рассчитаны как  $|\varepsilon| = |I_1/I_2 - 1|$ , %.

Разница интенсивностей	$N_{\text{lines}}$ между ППЭ:	
	[46] и <i>ab initio</i>	<i>ab initio</i> и оптимиз.
< 1 %	255	487
1 – 5 %	232	35
5 – 10 %	22	18
> 10 %	41	10

Таблица 18 — Сравнение расчетов интенсивностей H<sub>2</sub>O с использованием различных поверхностей потенциальной энергии: из работы Бубукиной *et al.* [121] и оптимизированной ППЭ из работы Майзус *et al.* [102]. Процентные разницы рассчитаны как  $|\varepsilon| = |I_1/I_2 - 1|$ , %.

Разница интенсивностей	$N_{\text{lines}}$ между ППЭ:
	из [121] и из [102]
> 20 %	8
5 – 20 %	73
2 – 5 %	213
1 – 2 %	292
0.2 – 0.5 %	1090
≤ 0.1 %	4974

лами  $J \leq 4$  были сгруппированы по разнице в зависимости от использованной ППЭ – предыдущей оптимизированной ППЭ (Бубукина *et al.* [121]) и новой ППЭ (см. таблицу 18). Как показано далее в работе [102], подобные изменения оказались улучшением расчетов интенсивностей.

На основе анализа двух перечисленных систем (H<sub>2</sub>O и HCN) можно сделать вывод об расширении учёта фактора используемой ППЭ для высокоточных расчетов интенсивностей переходов на другие малые трехатомные молекулы. Для подобных систем достаточно использование оптимизированных ППЭ при наличии набора экспериментальных данных, в ином случае необходимо построение *ab initio* ППЭ на основе расширенного базисного набора.

## 4.2 Исследование нетипичного поведения полосы $\nu_3$ молекулы $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$

Интегральная интенсивность перехода, представленная в главе 3.2 (формуле 3.4) представляет из себя характеристику поглощения обособленного перехода на фиксированной частоте. Подобное представление удобно для решения широкого круга задач, однако при анализе реальных спектров (в особенности, с большой частотной плотностью переходов) зачастую необходимо рассмотрение не столь отдельных линий, а поведения полос в целом. Экспериментальные спектры предоставляют данные, напрямую связывающие величину поглощения с соответствующим всей полосе свойствами и квантовыми числами. Одним из таких свойств полосы является (колебательная) интенсивность полосы  $I_\nu$ . Она определяется (см. Маки *et al.* [113]) через интегральную интенсивность  $I_{if}$  как:

$$I_{if} = \frac{\nu_{if}}{\nu_{band}} \frac{I_\nu}{Q_r} L_i \exp\left(-\frac{hcE_f}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu}{kT}\right)\right] \times F \quad (4.1)$$

где  $\nu_{if}$  – частота выбранной линии в полосе,  $\nu_{band}$  – частота центра полосы,  $Q_r$  – вращательная часть статсуммы (см. ур. 3.6),  $L_i$  – вращательная интенсивность линии или фактор Хёнл-Лондона (Hönl-London),  $F$  – фактор (константа) Германа-Уоллеса. Выражение для вращательной интенсивности линии имеет единый вид для всех линейных молекул (см. работу [117]), ввиду чего его описание в представляемой работе опущено. Фактор  $F$  был впервые представлен в работе 1955 года Германом и Уоллесом *et al.* [122] для двухатомных молекул. В дальнейшем, этот подход был распространен на разные классы многоатомных молекул, например, линейные молекулы в работе Ватсона *et al.* [123] и в общем виде представлены как:

Ветвь	$F$	
$P, R(\Delta J \neq 0)$	$[1 + A_1 m + A_2^{PR} m^2]^2$	(4.2)
$Q(\Delta J = 0)$	$[1 + A_2^Q J(J + 1)]^2$	

где  $m$  – вращательное число перехода ( $m = J'' + 1$  для  $R$ -ветви и  $m = J'$  для  $P$ -ветви).

Из экспериментальных относительных значений интенсивностей получаются указанные константы  $A_{1,2}^{P,R,Q}$ , которые могут быть сопоставлены с

теоретическими значениями. Однако, поведение интенсивностей вращательных ветвей выбранного колебательного перехода, как правило, качественно хорошо сопоставимо с теоретическими значениями, виду чего более точное сравнение интенсивностей производится для каждой линии отдельно (раздел 3.3). Типичное поведение ветвей полосы колебательного перехода при нормальных условиях представлено в приложении В.1. Особое поведение полосы колебания растяжения C–N для молекулы  $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ , напротив, потребовало более общего рассмотрения.

В отличие от интенсивностей переходов полос других колебаний, интенсивности переходов с колебанием растяжения связи C–N значительно слабее аналогичных, а также обладает экзотической структурой зависимости от вращательного числа (рис. 4.2). Значения констант из уравнения 4.2 были взяты из работы Маки *et al.* [117], где было проведено обширное исследование и измерение интенсивностей переходов указанной полосы для различных изотопологов, а также приведены расчеты констант Германа-Уоллеса, исходя из значений частот и дипольных моментов молекулы HCN. Выражение для константы  $A_1$  колебания растяжения C–N имеет вид:

$$A_1^{\nu_3} = 2^{-1/2}[-4B(\omega_3\omega_2)^{1/2}(\omega_3^2 - \omega_2^2)^{-1}\zeta_{23}\mu_2/\mu_3 - 2(2B/\omega_3)^{3/2}\zeta_1 2\nu_e/\mu_3] \quad (4.3)$$

являющееся комбинацией формул 28, 30 и 54 из работе Ватсона *et al.* [123], тогда как остальные константы формулы взяты из работ Маки *et al.* [124], Хайда *et al.* [118] и Накагава *et al.* [125], где  $\mu_{2,3}$  есть производные функции дипольного момента в состоянии равновесия по угловой координате и координате связи C–N, соответственно. Константы  $A_1$  и  $A_2$  могут быть получены из эксперимента точнее, чем значения дипольных моментов перехода  $R_\nu$ , поэтому для теоретического значения  $R_3$  было использовано рассчитанное произведение  $A_1^{\nu_3}R_3$  из формулы 4.3 и экспериментальное значение  $A_1$ . Первая строка данных таблицы 19 содержит все указанные значения.

Необычное поведение полосы было также обнаружено и проанализировано в рамках излагаемой работы. Для R-ветви перехода  $\nu_3$  были подобраны константы  $R_3$ ,  $A_1$  и  $A_2$  (вторая строка данных табл. 19), которые описывают переходы с  $m = 1 \dots 10$  со стандартным отклонением менее  $2 \times 10^{-7}$  D (Дебай), что на порядок ниже ошибок подбора соответствующих экспериментальных значений из среднеквадратичного подбора ( $4 \times 10^{-6}$  D). Аналогичный подбор был

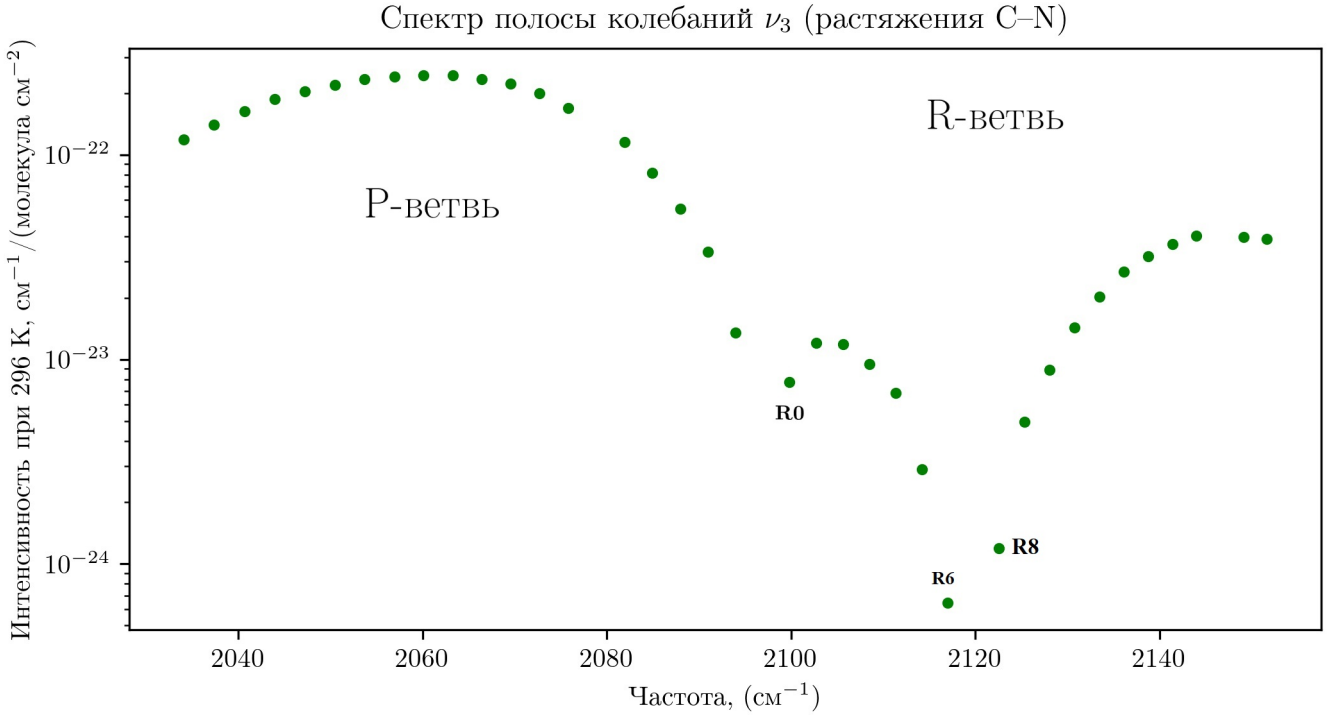


Рисунок 4.2 — Рассчитанный спектр полосы колебания  $\nu_3$  молекулы HCN. Используемые обозначения и ссылки введены в разделе 3.3

Таблица 19 — Значения дипольных моментов перехода  $\nu_3$  и соответствующих констант Германа-Уоллеса для основного изотополога HCN

Источник	$\mu_\nu$ экс.	$\mu_\nu$ теор.	$A_1$	$A_2 \times 10^3$	$\mu_\nu A_1$ экс.	$\mu_\nu A_1$ теор.
Маки <i>et al.</i> [117]	0.001362	0.00142	-0.1254	-0.25	-0.171	-0.178
Эта работа		0.001066	-0.1657	-0.338		-0.178
Моурик <i>et al.</i> [46]		0.001710	-0.1031	-0.215		-0.176

проведен и для интенсивностей, рассчитанных с *ab initio* ППЭ и ПДМ из работы ван Моурик *et al.* [46] с значительным среднеквадратичным отклонением ( $2 \times 10^{-6}$  D) (третья строка данных табл. 19).

Выводом сопоставления величин таблицы 19 является улучшение производных значений расчета спектра полосы со строгими значениями из теоретических выводов ( $\mu_3 A_1$ ). Большая разница между значениями  $A_1$  и  $\mu_3$  может быть объяснена слабостью переходов и, как следствие, их высокой чувствительностью как к параметрам расчетов, так и к экспериментальным условиям, а также общим выбором степени разложения фактора F в формуле 4.2, тогда как точное совпадение расчетного значения ( $\mu_3 A_1$ ) из работы Маки и представляемой работы подтверждает достоверность выполненных расчетов.

Отношение интенсивностей,  
 $(I(\text{расч})/I(\text{эксп})-1)*100\%$

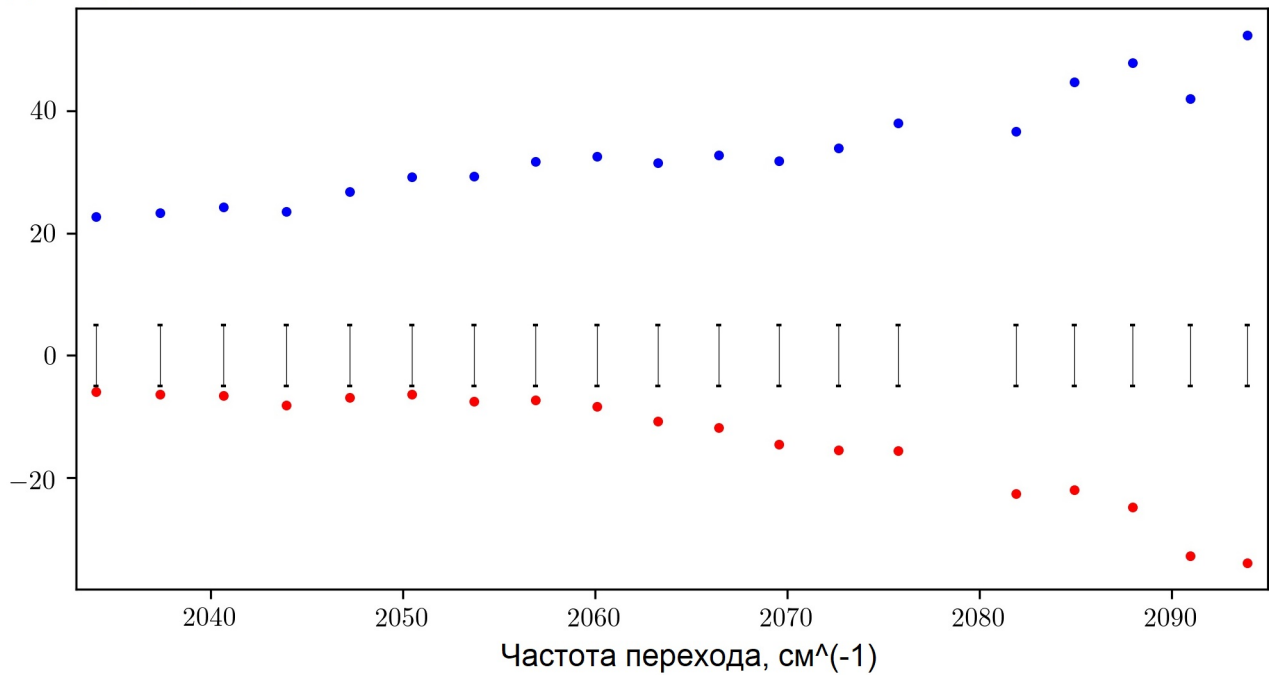


Рисунок 4.3 — Сравнение интенсивностей линий молекулы  $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  для Р-ветви  $00^0_0 - 00^0_1$  полосы. Красными цветами обозначены отношения расчетов из представляемой работы, синими – расчеты из работы ван Моурик *et al.* [46], черным – пределы погрешности экспериментальных измерений.

Возвращаясь к сравнению интенсивностей полосы колебаний растяжения связи C–N ( $\nu_3$ ) по аналогии с другими полосами (глава 3.3), в излагаемой работе было достигнуто улучшение описания Р-ветви. Как и расчеты со старой глобальной ПДМ, так и с новой ПДМ выходят за пределы погрешностей измерений ввиду сложности описания колебаний с тройной связью. Однако практически двукратное уменьшение разницы с экспериментальными значениями (с 36.2 % до 21.5 %, см. рис. 4.3) вместе с указанной ранее чувствительностью расчетов свидетельствуют о наибольшем вкладе выбранной плотности значений дипольных моментов для ПДМ на качество воспроизведения интенсивностей.

### 4.3 Применение списка линий для анализа высокотемпературных экспериментальных спектров системы HCN/HNC

Экспериментальная и теоретическая (расчетная) области спектроскопии связаны друг с другом. Как совершенствование процесса эксперимента, так и разработка новых и уже имеющихся методов расчетов спектров приводят к необходимости обновления, соответственно, теоретических и экспериментальных данных. Случай работы с молекулярной системой HCN/HNC не является исключением.

Сравнение рассчитанных колебательно-вращательных уровней энергии в разделе 2.2 проводилось в том числе с краугольными работами по измерениями высокотемпературных спектров системы HCN/HNC (Меллау [4; 54–56; 58; 59]). В этих работах впервые для системы HCN/HNC были полностью описаны все колебательно-вращательные уровни энергии обоих изомеров ниже  $6880 \text{ см}^{-1}$  для HCN и до  $3743 \text{ см}^{-1}$  для HNC, а также часть высоковозбужденных изгибных колебаний. Важность последних заключается в их ключевой роли в изучении процесса изомеризации.

Ранее в разделе 2.1.5 были приведены значение барьера, полученное из величины энергии седловой точки глобального потенциала. Однако измерение значения изомеризации возможно не только *ab initio* методами, но и ”экспериментальным”, а именно по динамике сокращения “дистанции” (в смысле разницы энергий) между изгибными колебательными уровнями, которые можно получить из обработки экспериментальных спектров. Данная идея была развита в работе Барабан *et al.* [93], где недостающие из эксперимента изгибные колебательные уровни энергии были заменены на гораздо менее точные (на тот момент) уровни из работы Барбера *et al.* [60] на основе ППЭ и ПДМ из работы ван Моурик *et al.* [46]. Тем не менее, отклонение величины барьера изомеризации от *ab initio* значения составило около 1%, что свидетельствует об хорошей применимости метода при условии задействования точных уровней.

Полученный в рамках излагаемой работы список линий переходов обладает значительно возросшей точностью описания частот и интенсивностей, ввиду чего он был использован для идентификации слабых переходов с большими значениями изгибных квантовых чисел. Для улучшения анализа дополнительно были рассчитаны волновые функции с вращательными числами  $J \leq 90$ . Новые

*ab initio* данные позволили продолжить анализ экспериментального спектра по двум причинам:

1. Повышение точности частот дают первичную спектральную "карту" для поиска искомых изгибных переходов, которая ранее не могла быть сформирована для столь слабых полос колебаний;
2. Повышение точности интенсивностей ставят в однозначное соответствие кандидатов в искомые переходы при общей высокой плотности спектра при большой температуре ( $T = 1423$  K).

При анализе экспериментальных данных удалось идентифицировать полосу колебаний  $19^l0-09^l0$  (рис. 4.4). В общей сложности, всё колебательно-вращательные состояния молекулы HCN ниже  $10300$   $\text{cm}^{-1}$  были идентифицированы и описаны. Тем самым, в рамках работы предел описания всех низлежащих состояний был поднят на более чем 45%. Стоит отметить, что несмотря на то, что работа находится в начальных стадиях, полученный список линий и квантовохимические поверхности потенциальной энергии и дипольного момента позволяют существенно продвинуться к полному описанию всей структуры изгибных колебательных состояний, что, в свою очередь, приведет к пониманию процесса изомеризации на качественно новом уровне.

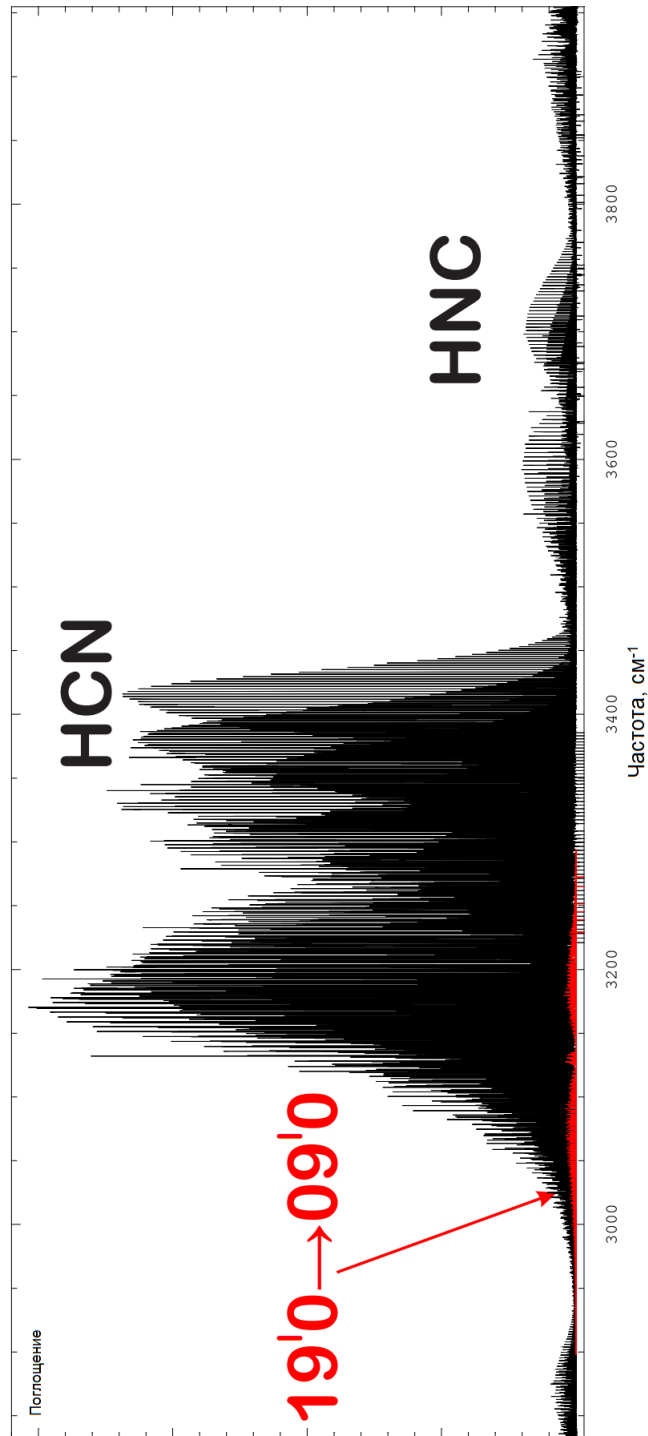


Рисунок 4.4 — Экспериментальный спектр молекулярной системы HCN/HNC [55], измеренный при температуре  $T = 1423$  К, красным цветом выделена идентифицированная полоса колебаний  $19'0-09'0$



#### 4.4 Расширение списков линий за счёт переходов неосновных изотопологов на примере $\text{H}^{13}\text{CN}$

В отличие от идеальной ситуации, когда анализируемым объектом является образец соединения с единым изотопным содержанием, в естественных условиях помимо молекул основного изотополога всегда присутствуют молекулы с неосновными изотопами отдельных атомов. Отношения содержания различных изотопологов, как правило, известны, табличные значения для естественных условий занесены в различные спектроскопические базы данных. К примеру, в таблице 20 приведены отношения распространённых нерадиоактивных изотопологов HCN: основного  $^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  и остальных –  $^2\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  (DCN),  $^1\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$  и  $^1\text{H}^{12}\text{C}^{15}\text{N}$ , взятые из базы данных HITRAN [65].

Таблица 20 — Естественное содержание стабильных изотопологов HCN

$^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$	0.985114
$^1\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$	0.011068
$^1\text{H}^{12}\text{C}^{15}\text{N}$	0.003622
$\text{D}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$	0.000196 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> содержание было получено вычитанием остальных компонент из общей суммы

Отношения распространённости изотопологов играет важную роль в анализе естественных образцов, так как интенсивности переходов всех изотопологов относятся по величине друг к другу аналогично. Помимо этого, частоты переходов регулярным образом немного сдвигаются со сменой изотопа атома ввиду смещения центра масс. Поэтому в большинстве задач, рассматривающих сильные линии переходов и требующих небольшую точность, могут быть использованы только списки линий для основного изотополога, тогда как с увеличением точности измерений интенсивности и разрешающей способности эксперимента, эффекты влияния остальных изотопологов становятся более ощутимыми и значимыми.

Первым из изотопологов HCN, который требуется учитывать при анализе экспериментальных данных, является  $\text{H}^{13}\text{CN}$ , что естественно вытекает из его распространённости. Примером объектов с большим содержанием  $\text{H}^{13}\text{CN}$  служат гигантские углеродные звезды, в которых отношение содержания изотопов

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  отлично от естественного и может быть измерено с высокой точностью (см. работу Абиа и Исерн *et al.* [126]). Повышение содержания соединений неосновного изотополога увеличивает перекрытия линий изотопологов  $\text{H}^{12}\text{CN}$  и  $\text{H}^{13}\text{CN}$ , что делает необходимым использование списка линий последнего в моделировании атмосфер (например, работа Харриса *et al.* [127]).

Однако помимо работ, связанных с анализом спектров космических объектов, точность данных в которых не сопоставима с лабораторными, измерений интенсивностей  $\text{H}^{13}\text{CN}$  до недавнего времени практически не было. Существующие значения интенсивностей переходов из работы Смит *et al.* [128] заданы с оценкой погрешности (определенной как одно стандартное отклонение от среднего значения) уже во втором значащем знаке. Лишь недавние измерения группы учёных из NIST (Национального Института Стандартов и Технологий, США) (Гуау, Генест и Флейшер *et al.* [129]) полосы первого обертона колебания связи Н-С  $2\nu_1$ , основанные на новой экспериментальной установке с лазерной гребенкой позволяют провести сравнения интенсивностей на уровне погрешности менее 3 %.

Список линий переходов для  $\text{H}^{13}\text{CN}$  изотополога с изложенными ранее в данной работе оптимизированной ППЭ и *ab initio* ПДМ был рассчитан и получившиеся интенсивности для указанной полосы  $2\nu_1$  были сопоставлены с указанными экспериментальными данными (таблица 21). Расчеты хорошо согласовались с измерениями, за исключением линии P20. Разница в интенсивности для этого перехода оказалась около 12 %, тогда как для остальных линий не превышали в среднем 4 %. Подобная разница привела к детальному анализу спектра в указанном диапазоне. Причиной подобной разницы оказалось наложение полосы “горячего” перехода  $2\nu_1 + \nu_2^1 - \nu_2^1$  на  $2\nu_1$  полосу, а именно  $2\nu_1 + \nu_2^1 - \nu_2^1$  P9 линии на  $2\nu_1$  P20 переход, как это наглядно было проиллюстрировано на рисунке 7 в работе Герберта *et al.* [130], посвященной смежной экспериментальной установке. Частотная разница между переходами составила менее  $0.03 \text{ см}^{-1}$ , тогда как интенсивностное отношение составило около одного порядка, что и дало разницу около 10 %. Только применение представленных в работе оптимизированной ППЭ с заявленной точностью расчета переходов порядка  $0.03 \text{ см}^{-1}$  позволило определенно заявлять о подобных наложениях полос и найти верное значение интенсивности для указанной линии.

Таблица 21 — Сравнение рассчитанных интенсивностей переходов полосы колебания  $2\nu_1$  изотополога  $\text{H}^{13}\text{CN}$  ( $I$ , см/молекула) с экспериментальными измерениями [129]. Разница интенсивностей представлена как  $\varepsilon = (I_{\text{calc}}/I_{\text{obs}} - 1)$ , % и проведена с значениями из работы по списку линий ЭкзоМол [60], рассчитанному со старой глобальной ПДМ [46], и новыми оптимизированной ППЭ и *ab initio* ПДМ из излагаемой работы.

Линия	$I$	$\varepsilon_{\text{ExoMol}}$	$\varepsilon_{\text{ПДМ [46]}}$	$\varepsilon_{\text{ПДМ (изл. работа)}}$
R8	$7.63 \times 10^{-23}$	4	1.5	1.8
P11	$5.97 \times 10^{-23}$	8	4.6	4.8
P14	$4.58 \times 10^{-23}$	4	0.7	0.8
P16	$3.48 \times 10^{-23}$	1	-1.8	-1.6
P17	$2.85 \times 10^{-23}$	3	0.5	0.7
P20	$1.75 \times 10^{-23}$	-11 <sup>a</sup>	-1.7 <sup>a</sup>	-1.3 <sup>a</sup>
P23	$7.2 \times 10^{-24}$	-1	-3.3	-3.2
P24	$5.02 \times 10^{-24}$	6	3.6	3.7

<sup>a</sup> см. комментарии в тексте

## 4.5 Результаты главы

В главе 4:

- сосчитан итоговый список линий молекулы HCN;
- проведена оценка точности расчета интенсивностей линий системы с использованием различных поверхностей потенциальной энергии;
- продемонстрировано применения списка линий переходов для анализа высокотемпературных спектров системы HCN/HNC;
- показан пример к расширению возможностей расчетов списков линий неосновных изотопологов на примере  $\text{H}^{13}\text{CN}$ .

Результаты были опубликованы в трёх статьях [A1; A3; A4] и в четырёх тезисах докладов [A10; A11; A14; A15].

## Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. Подход для *ab initio* расчетов колебательно-вращательных уровней энергии, разработанный в работе Полянского *et al.* [21] и показавший свою успешность для 10-электронных молекул, был расширен на 14-электронную молекулярную систему HCN/HNC. В результате была построена новая *ab initio* поверхность потенциальной энергии (ППЭ). Расчет уровней энергии системы HCN/HNC с этой ППЭ позволил достичь точности, превосходящей в среднем даже расчеты с оптимизированной ППЭ (Варандас *et al.* [98]) и на порядок превышающей точность предыдущих *ab initio* расчетов (ван Моурик *et al.* [46]). Достигнутое среднеквадратичное отклонение уровней энергии HCN до  $7800 \text{ см}^{-1}$  от экспериментальных данных составляет  $\sim 0.3 \text{ см}^{-1}$ .
2. Создана новая ППЭ, оптимизированная к экспериментальным данным (Меллау *et al.* [4; 54; 57; 58]) методом добавочной поверхности к полученной *ab initio* ППЭ. Уровни энергии молекул HCN и HNC в диапазоне энергий до  $7800 \text{ см}^{-1}$  воспроизведены с рекордной точностью  $\sigma = 0.037 \text{ см}^{-1}$  и  $\sigma = 0.27 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Основными факторами, улучшившими результат, являются: применение полученной *ab initio* ППЭ в качестве хорошей стартовой точки, выбор надлежащего метода оптимизации и наличие большого набора экспериментальных данных.
3. На основе применённого в данной работе подхода *ab initio* расчётов построена *ab initio* поверхность дипольного момента (ПДМ) молекулы HCN. Расчёты интенсивностей переходов в частотном диапазоне от 0 до  $8000 \text{ см}^{-1}$  выполнены с различными ППЭ – *ab initio* и оптимизированной. Показана необходимость использования оптимизированной ППЭ для высокоточных расчётов интенсивностей, которые соответствуют требованиям к отклонению от экспериментальных данных порядка 1%. Указанная точность расчётов была достигнута для полос, отвечающим двум из трех фундаментальных колебаний молекулы. Для ряда других колебательных полос достигнуто улучшение описания интенсивностей переходов по сравнению с предшествующими расчётами.

4. Рассчитаны списки линий молекулы HCN и её изотополога  $\text{H}^{13}\text{CN}$  в диапазоне от 0 до  $8000\text{ см}^{-1}$  с погрешностью описания частот порядка  $0.03\text{ см}^{-1}$  и погрешностью описания интенсивностей основных переходов порядка нескольких процентов. Точность списка линий позволила разложить наложение спектров двух перекрывающихся колебательно-вращательных полос в районе  $6500\text{ см}^{-1}$  и провести адекватное сравнение с экспериментальными данными (Guay *et al.* [129]), которое демонстрирует согласие расчётов и эксперимента.
5. Применение составленного в данной работе списка линий позволило идентифицировать все экспериментально наблюдаемые переходы, соответствующие колебательно-вращательным уровням энергии вплоть до  $10300\text{ см}^{-1}$ .

Полученные в рамках излагаемой работы ППЭ, ПДМ и списки линий рекомендуются к применению в ряде исследований, включая атмосферные измерения, идентификацию молекулярной системы HCN/HNC в космических объектах, химические исследования динамики уномолекулярных реакций и фундаментальных исследованиях. Список линий изотополога  $\text{H}^{13}\text{CN}$ , рассчитанный в данной работе, будет включен в планируемое новое издание спектроскопической базы HITRAN2020, а список линий основного изотополога рекомендован к использованию [23].

Представленная работа имеет перспективное развитие в нескольких направлениях:

- Во-первых, созданная в работе *ab initio* ППЭ может быть расширена для расчетов частот переходов вплоть до диссоциации системы. Расчеты энергии диссоциации свидетельствуют о применимости метода *ab initio* расчетов на диапазоны выше исследованных в работе.
- Во-вторых, созданная в работе *ab initio* ППЭ может быть применена для расчетов состояний вблизи барьера изомеризации и анализа их динамики, как это было недавно продемонстрировано в работе Меллау *et al.* [91]. Более высокая точность, достигнутая в данной работе, будет способствовать подобным исследованиям и приводить к выявлению более тонких эффектов.
- В-третьих, улучшенный учёт факторов влияющих на расчеты интенсивностей может способствовать уменьшению ошибок идентификации

экспериментальных спектров колебательно-вращательных полос, как это было показано на примере полосы колебания растяжения С–N.

## Список литературы

1. *Bergin, E. A.* Cold dark clouds: the initial conditions for star formation / E. A. Bergin, M. Tafalla // *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* — 2007. — т. 45. — с. 339–396.
2. *Pontoppidan, H.* Det forjættede land: Med forord af Kristian Bang Foss / H. Pontoppidan. — Gyldendal A/S, 2014.
3. *Walsh, G.* Biopharmaceutical benchmarks 2014 / G. Walsh // *Nature biotechnology.* — 2014. — т. 32, № 10. — с. 992.
4. *Mellau, G. C.* Complete experimental rovibrational eigenenergies of HNC up to  $3743\text{ cm}^{-1}$  above the ground state / G. C. Mellau // *J. Chem. Phys.* — 2010. — т. 133. — с. 164303.
5. *Snyder, L. E.* Observations of Radio Emission from Interstellar Hydrogen Cyanide / L. E. Snyder, D. Buhl // *Astrophys. J.* — 1971. — т. 163. — с. L47.
6. *Liszt, H.* Comparative chemistry of diffuse clouds-II. CN, HCN, HNC, CH<sub>3</sub>CN & N<sub>2</sub>H<sup>+</sup> / H. Liszt, R. Lucas // *Astronomy & Astrophysics.* — 2001. — т. 370, № 2. — с. 576–585.
7. *Turner, B.* The Physics and Chemistry of Small Translucent Molecular Clouds. VIII. HCN and HNC / B. Turner, L. Pirogov, Y. Minh // *The Astrophysical Journal.* — 1997. — т. 483, № 1. — с. 235.
8. A Study of the Physics and Chemistry of TMC-1 / P. Pratap [и др.] // *the Astrophysical Journal.* — 1997. — т. 486, № 2. — с. 862.
9. Abundances of HCN and HNC in dark cloud cores / T. Hirota [и др.] // *Astrophys. J.* — 1998. — т. 503. — с. 717–728.
10. Nitrogen chemistry and depletion in starless cores / P. Hily-Blant [и др.] // *Astronomy & Astrophysics.* — 2010. — т. 513. — A41.
11. A study of HCN, HNC and their isotopomers in OMC-1. I-Abundances and chemistry / P. Schilke [и др.] // *Astronomy and Astrophysics.* — 1992. — т. 256. — с. 595–612.

12. HNC in Protoplanetary Disks / D. Graninger [и др.] // The Astrophysical Journal Letters. — 2015. — т. 807, № 1. — с. L15.
13. *Bujarrabal, V.* Molecular observations of O-and C-rich circumstellar envelopes / V. Bujarrabal, A. Fuente, A. Omont // Astronomy and Astrophysics. — 1994. — т. 285. — с. 247–271.
14. Unveiling the dust nucleation zone of IRC+ 10216 with ALMA / J. Cernicharo [и др.] // The Astrophysical journal letters. — 2013. — т. 778, № 2. — с. L25.
15. Chemical features in the circumnuclear disk of the Galactic center / N. Harada [и др.] // Astronomy & Astrophysics. — 2015. — т. 584. — A102.
16. *Gao, Y.* HCN survey of normal spiral, infrared-luminous, and ultraluminous galaxies / Y. Gao, P. M. Solomon // The Astrophysical Journal Supplement Series. — 2004. — т. 152, № 1. — с. 63.
17. Detection of HNC and tentative detection of CN at  $z= 3.9$  / M. Guélin [и др.] // Astronomy & Astrophysics. — 2007. — т. 462, № 3. — с. L45–L48.
18. Hydrogen isocyanide in comet 73P/Schwassmann-Wachmann (fragment B) / D. Lis [и др.] // The Astrophysical Journal. — 2008. — т. 675, № 1. — с. 931.
19. First detection of hydrogen isocyanide (HNC) in Titan’s atmosphere / R. Moreno [и др.] // Astronomy & Astrophysics. — 2011. — т. 536. — с. L12.
20. Detection of an atmosphere around the super-Earth 55 Cancri e / A. Tsiaras [и др.] // Astrophys. J. — 2016. — т. 820. — с. 99.
21. Calculation of rotation-vibration energy levels of the water molecule with near-experimental accuracy based on an ab initio potential energy surface / O. L. Polyansky [и др.] // J. Phys. Chem. A. — 2013. — т. 117. — с. 9633–9643.
22. *Кюберис, А. А.* Колебательно-вращательные спектры малых молекул: высокоточные расчеты методами квантовой химии / А. А. Кюберис. — 2019.
23. *Gordon, I. E.* The HITRAN2020 molecular spectroscopic database / I. E. Gordon, *et al.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2021.



24. *Ostlund, N. S.* Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory / N. S. Ostlund, A. Szabo. — Dover Publications Inc New edition edn, 1996.
25. *Levine, I. N.* Quantum Chemistry (5th Edition) / I. N. Levine. — Prentice Hall, 1999.
26. *Sutcliffe, B.* To what question is the clamped-nuclei electronic potential the answer? / B. Sutcliffe // Theoretical Chemistry Accounts. — 2010. — окт. — т. 127, № 3. — с. 121–131. — URL: <https://doi.org/10.1007/s00214-009-0594-0>.
27. An ab initio study of the ground and first excited state of  $\text{HCN} \leftrightarrow \text{HNC}$  isomerization and a calculation of the HNC  $A \rightarrow X$  fluorescence spectrum / B. Gazdy [и др.] // Chemical Physics Letters. — 1995. — т. 237, № 1. — с. 27–32. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000926149500277B>.
28. *Dawes, R.* The Construction of Ab Initio-Based Potential Energy Surfaces / R. Dawes, E. Quintas-Sanchez // Rev. Comput. Chem. — 2018. — т. 31. — с. 199–264.
29. *Lodi, L.* Theoretical methods for small-molecule ro-vibrational spectroscopy / L. Lodi, J. Tennyson // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. — 2010. — т. 43. — с. 133001.
30. Ab initio calculation of the ro-vibrational spectrum of  $\text{H}_2\text{F}^+$  / A. A. Kyuberis [и др.] // J. Mol. Spectrosc. — 2015. — т. 316. — с. 38.
31. Calculation of rotation-vibration energy levels of the ammonia molecule based on an *ab initio* potential energy surface / O. L. Polyansky [и др.] // J. Mol. Spectrosc. — 2016. — т. 327. — с. 21–30.
32. *Sherrill, C. D.* The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches / C. D. Sherrill, H. F. Schaefer //. т. 34 / под ред. P.-O. Löwdin [и др.]. — Academic Press, 1999. — с. 143–269. — (Advances in Quantum Chemistry). — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065327608605328>.

33. *Pople, J. A.* Variational configuration interaction methods and comparison with perturbation theory / J. A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan // International Journal of Quantum Chemistry. — 1977. — т. 12, S11. — с. 149–163. — eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.560120820>. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.560120820>.
34. *Langhoff, S. R.* Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule / S. R. Langhoff, E. R. Davidson // Intern. J. Quantum Chem. — 1974. — т. 8. — с. 61–72.
35. Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package / H.-J. Werner [и др.] // WIREs Comput. Mol. Sci. — 2012. — т. 2. — с. 242–253.
36. Multiconfiguration Self-Consistent Field and Multireference Configuration Interaction Methods and Applications / P. Szalay [и др.] // Chem. Rev. — 2012. — т. 112. — с. 108.
37. *Hund, F.* Zur deutung einiger erscheinungen in den molekelspektren / F. Hund // Zeitschrift für Physik. — 1926. — т. 36, № 9/10. — с. 657–674.
38. *Dunning, T. H.* Gaussian-Basis Sets For Use In Correlated Molecular Calculations. 1. The Atoms Boron Through Neon And Hydrogen / T. H. Dunning // J. Chem. Phys. — 1989. — т. 90. — с. 1007–1023.
39. *Peterson, K. A.* Accurate correlation consistent basis sets for molecular core–valence correlation effects: The second row atoms Al–Ar, and the first row atoms B–Ne revisited / K. A. Peterson, T. H. Dunning // J. Chem. Phys. — 2002. — т. 117. — с. 10548.
40. *Meyer, W.* Ab initio calculations of near-equilibrium potential and multipole moment surfaces and vibration frequencies of  $\text{H}_3^+$  and its isomers / W. Meyer, P. Botschwina, P. Burton // J. Chem. Phys. — 1986. — т. 82. — с. 891.
41. Spectroscopy of  $\text{H}_3^+$  based on new high accuracy global potential energy and dipole moment surfaces / O. L. Polyansky [и др.] // Phil. Trans. Royal Soc. London A. — 2012. — т. 370. — с. 5014–5027.
42. *Roos, B. O.* A Complete Active Space SCF Method (CASSCF) Using a Density Matrix Formulated Super-CI Approach / B. O. Roos, P. R. Taylor // Chem. Phys. — 1980. — т. 48. — с. 157–173.

43. Anatomy of relativistic energy corrections in light molecular systems / G. Tarczay [и др.] // *Mol. Phys.* — 2001. — т. 99. — с. 1769—1794.
44. CASSCF AND CCI CALCULATIONS OF THE VIBRATIONAL BAND STRENGTHS OF HCN / U. G. Jørgensen [и др.] // *J. Chem. Phys.* — 1985. — т. 83. — с. 3034—3042.
45. Effects of HCN molecules in carbon star atmospheres / K. Eriksson [и др.] // *Astron. Astrophys.* — 1984. — т. 132. — с. 37—44.
46. *van Mourik, T.* *Ab initio* global potential, dipole, adiabatic and relativistic Correction surfaces for the HCN/HNC system / T. van Mourik [и др.] // *J. Chem. Phys.* — 2001. — т. 115. — с. 3706—3718.
47. *Harris, G. J.* *Ab initio* spectroscopy of HCN/HNC / G. J. Harris, O. L. Polyansky, J. Tennyson // *Spectrochimica Acta A.* — 2002. — т. 58. — с. 673—690.
48. *Harris, G. J.* The identification of HCN and HNC in carbon stars: Model atmospheres / G. J. Harris [и др.] // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* — 2003. — т. 344. — с. 1107—1118.
49. *Harris, G. J.* An *ab initio* HCN and HNC rotation vibration linelist for astronomy / G. J. Harris, O. L. Polyansky, J. Tennyson // *Modelling of stellar atmospheres.* т. 210 / под ред. N. E. Piskunov, W. W. Weiss, D. F. Gray. — 2003. — (IAU Symposium).
50. *Harris, G. J.* Improving the quality of HCN/HNC opacity data and accounting for isotopomers / G. J. Harris [и др.] // *High Resolution Infrared Spectroscopy in Astronomy* / под ред. U. Kaufl, R. Siebenmorgen, A. Moorwood. — Springer-Verlag, 2005. — с. 88—91.
51. *Harris, G. J.* Improving the Quality of HCN/HNC and H<sup>13</sup>CN data / G. J. Harris [и др.] // *Cool Stars, Stellar Systems and the Sun.* т. 2 / под ред. F. Favata, G. A. J. Hussain, B. Battric. — ESO, 2005. — с. 627—630.
52. High-temperature infrared measurements in the region of the bending fundamental of (HCN)-C-12-N-14, (HCN)-C-12-N-15, and (HCN)-C-13-N-14 / A. G. Maki [и др.] // *J. Mol. Spectrosc.* — 2000. — т. 202. — с. 67—82.
53. *Harris, G. J.* Improved HCN/HNC linelist, model atmospheres synthetic spectra for WZ Cas / G. J. Harris [и др.] // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* — 2006. — т. 367. — с. 400—406.

54. *Mellau, G. C.* Complete experimental rovibrational eigenenergies of HCN up to  $6880\text{ cm}^{-1}$  above the ground state / G. C. Mellau // J. Chem. Phys. — 2011. — т. 134. — с. 234303.
55. *Mellau, G. C.* The  $\nu_1$  band system of HCN / G. C. Mellau // J. Mol. Spectrosc. — 2011. — т. 269. — с. 12–20.
56. *Mellau, G. C.* Rovibrational eigenenergy structure of the [H,C,N] molecular system / G. C. Mellau // J. Chem. Phys. — 2011. — т. 134. — с. 194302.
57. *Mellau, G. C.* Highly excited rovibrational states of HNC / G. C. Mellau // J. Mol. Spectrosc. — 2011. — т. 269. — с. 77–85.
58. *Mellau, G. C.* The  $\nu_1$  band system of HNC / G. C. Mellau // J. Mol. Spectrosc. — 2010. — т. 264. — с. 2–9.
59. *Mellau, G. C.* Near infrared emission spectrum of HCN / G. C. Mellau, B. P. Winnewisser, M. Winnewisser // J. Mol. Spectrosc. — 2008. — т. 249. — с. 23–42.
60. ExoMol line lists – III. An improved hot rotation-vibration line list for HCN and HNC / R. J. Barber [и др.] // Mon. Not. R. Astron. Soc. — 2014. — т. 437. — с. 1828–1835.
61. *Tennyson, J.* ExoMol: molecular line lists for exoplanet and other atmospheres / J. Tennyson, S. N. Yurchenko // Mon. Not. R. Astron. Soc. — 2012. — т. 425. — с. 21–33.
62. The ExoMol database: molecular line lists for exoplanet and other hot atmospheres / J. Tennyson [и др.] // J. Mol. Spectrosc. — 2016. — т. 327. — с. 73–94.
63. Evidence for Multiple Molecular Species in the Hot Jupiter HD 209458b / G. A. Hawker [и др.] // The Astrophysical Journal. — 2018. — авг. — т. 863, № 1. — с. L11. — URL: <https://doi.org/10.3847/2041-8213/2Faac49d>.
64. *Bruderer, S.* Ro-vibrational excitation of an organic molecule (HCN) in protoplanetary disks / S. Bruderer, D. Harsono, E. F. van Dishoeck // Astron. Astrophys. — 2015. — т. 575. — A94.
65. The *HITRAN* 2016 molecular spectroscopic database / I. E. Gordon [и др.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2017. — т. 203. — с. 3–69.

66. The 2015 edition of the GEISA spectroscopic database / N. Jacquinet-Husson [и др.] // J. Mol. Spectrosc. — 2016. — т. 327. — с. 31–72.
67. ALMA Observations of HCN and Its Isotopologues on Titan / E. M. Molter [и др.] // Astrophys. J. — 2016. — т. 152. — с. 42.
68. *Morse, P. M.* Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels / P. M. Morse // Phys. Rev. — 1929. — июль. — т. 34, вып. 1. — с. 57–64. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.34.57>.
69. *Martin, J. M. L.* Ab initio total atomization energies of small molecules – towards the basis set limit / J. M. L. Martin // Chem. Phys. Lett. — 1996. — т. 259. — с. 669–678.
70. Parallel Calculation of CCSD and CCSD(T) Analytic First and Second Derivatives / M. E. Harding [и др.] // J Chem. Theory Comput. — 2008. — т. 4. — с. 64–74.
71. *Dyall, K. G.* Introduction to relativistic quantum chemistry / K. G. Dyall, K. Fægri Jr. — Oxford University Press, 2007.
72. Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package / H.-J. Werner [и др.] // WIREs Comput. Mol. Sci. — 2012. — т. 2. — с. 242–253.
73. On the Mass of Atoms in Molecules: Beyond the Born-Oppenheimer Approximation / A. Scherrer [и др.] // Phys. Rev. X. — 2017. — т. 7. — с. 031035.
74. *Leach, C. A.* Spectroscopy and quantum-mechanics of the hydrogen molecular cation — a test of molecular quantum-mechanics / C. A. Leach, R. E. Moss // Ann. Rev. Phys. Chem. — 1995. — т. 46. — с. 55–82.
75. *Polyansky, O. L.* Ab initio calculation of the rotation-vibration energy levels of  $\text{H}_3^+$  and its isotopomers to spectroscopic accuracy / O. L. Polyansky, J. Tennyson // J. Chem. Phys. — 1999. — т. 110. — с. 5056–5064.
76. *Pachucki, K.* Nonadiabatic corrections to the wave function and energy / K. Pachucki, J. Komasa // J. Chem. Phys. — 2008. — т. 129. — с. 034102.

77. *Bunker, P. R.* Breakdown Of Born-Oppenheimer Approximation - Effective Vibration-Rotation Hamiltonian For A Diatomic Molecule / P. R. Bunker, R. E. Moss // *Mol. Phys.* — 1977. — т. 33. — с. 417–424.
78. *Herman, R. M.* Theory of energy shifts associated with deviations from Born-Oppenheimer behavior in  $^1\Sigma$ -state diatomic molecules / R. M. Herman, A. Asgharian // *J. Mol. Spectrosc.* — 1968. — т. 28. — с. 422–443.
79. *Schwenke, D. W.* Beyond the potential energy surface: Ab initio corrections to the Born-Oppenheimer approximation for H<sub>2</sub>O / D. W. Schwenke // *J. Phys. Chem. A.* — 2001. — т. 105. — с. 2352–2360.
80. Accurate bond dissociation energy of water determined by triple-resonance vibrational spectroscopy and ab initio calculations / O. V. Boyarkin [и др.] // *Chem. Phys. Lett.* — 2013. — т. 568/569. — с. 14–20.
81. Dissociation dynamics of HCN(DCN) following photoexcitation at 121.6 nm / G. P. Morley [и др.] // *JCP.* — 1992. — т. 97. — с. 3157.
82. Angular resolved studies of the Lyman- $\alpha$  photodissociation of HCN and DCN: new dynamical insights / P. A. Cook [и др.] // *JCP.* — 2000. — т. 113. — с. 994.
83. *Hu, Q. J.* Threshold ion pair production spectroscopy of HCN / Q. J. Hu, Q. Zhang, J. W. Hepburn // *JCP.* — 2006. — т. 124. — с. 074310.
84. *Kállay, M.* A general state-selective multireference coupled-cluster algorithm / M. Kállay, P. G. Szalay, P. R. Surján // *J. Chem. Phys.* — 2002. — т. 117, № 3. — с. 980.
85. An efficient linear-scaling CCSD(T) method based on local natural orbitals / Z. Rolik [и др.] // *JCP.* — 2013. — т. 139. — с. 094105. — see also [www.mrcc.hu](http://www.mrcc.hu).
86. *Irikura, K. K.* Experimental vibrational zero point energies: diatomic molecules / K. K. Irikura // *J. Phys. Chem. Rev. Data.* — 2007. — т. 36. — с. 389.
87. *Prasad, C. V. V.* Fourier transform jet-emission spectroscopy of the A  $^2\Pi_i \rightarrow X$   $^2\Sigma^+$  transition of CN / C. V. V. Prasad, P. F. Bernath // *JMS.* — 1992. — т. 156. — с. 327.

88. *Pau, C. F.* HEAT OF FORMATION OF HYDROGEN ISOCYANIDE BY ION-CYCLOTRON DOUBLE-RESONANCE SPECTROSCOPY / C. F. Pau, W. J. Hehre // J. Phys. Chem. — 1982. — т. 86. — с. 321–322.
89. Hydrogen cyanide: theory and experiment / P. Botschwina [и др.] // J. Molec. Struct. (THEOCHEM). — 1997. — т. 400. — с. 119–137.
90. On the HCN – HNC Energy Difference / T. L. Nguyen [и др.] // J. Phys. Chem. A. — 2015. — т. 119. — с. 10929–10934.
91. Saddle point localization of molecular wavefunctions / G. C. Mellau [и др.] // Sci. Rep. — 2016. — т. 6. — с. 33068.
92. Introduction to Active Thermochemical Tables: Several "Key" Enthalpies of Formation Revisited / B. Ruscic [и др.] // J. Phys. Chem. A. — 2004. — т. 108. — с. 9979–9997.
93. Spectroscopic characterization of isomerization transition states / J. H. Baraban [и др.] // Science. — 2015. — т. 350. — с. 1338–1342.
94. *Tennyson, J.* DVR3D: a program suite for the calculation of rotation-vibration spectra of triatomic molecules / J. Tennyson [и др.] // Comput. Phys. Commun. — 2004. — т. 163. — с. 85–116.
95. *Shirin, S. V.* Water line lists close to experimental accuracy using a spectroscopically determined potential energy surface for H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, H<sub>2</sub><sup>17</sup>O and H<sub>2</sub><sup>18</sup>O / S. V. Shirin [и др.] // J. Chem. Phys. — 2008. — т. 128. — с. 224306.
96. *Yang, X.* Vibrational structure of hydrogen cyanide up to 18 900 cm<sup>-1</sup> / X. Yang, C. A. Rogaski, A. M. Wodtke // J. Opt. Soc. Am. B. — 1990. — т. 7. — с. 1835.
97. *Romanini, R.* Ring-down cavity absorption spectroscopy of the very weak HCN overtone bands with six, seven, and eight stretching quanta / R. Romanini, K. K. Lehmann // J. Chem. Phys. — 1993. — т. 99. — с. 6287–6301.
98. *Varandas, A. J. C.* New Double Many body expansion potential Energy Surface for Ground State HCN / A. J. C. Varandas, S. P. J. Rodrigues // J. Phys. Chem. A. — 2006. — т. 110. — с. 485–493.
99. *Tennyson, J.* Experimental energy levels of the water molecule / J. Tennyson [и др.] // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 2001. — т. 30. — с. 735–831.

100. *Carter, S.* Vibration-rotation variational calculations - precise results on HCN up to  $25000\text{ cm}^{-1}$  / S. Carter, I. Mills, N. Handy // JCP. — 1993. — т. 93. — с. 4379—4390.
101. *Hofmann, J. P.* Near infrared emission spectrum of ( $\text{H}^{13}\text{CN}$ ) / J. P. Hofmann, B. Eifert, G. C. Mellau // J. Mol. Spectrosc. — 2010. — т. 262. — с. 75—81.
102. High accuracy water potential energy surface for the calculation of infrared spectra / I. I. Mizus [и др.] // Phil. Trans. Royal Soc. London A. — 2018. — т. 376. — с. 20170149.
103. *Meuwly, M.* Morphing ab initio potentials: A systematic study of Ne-HF / M. Meuwly, J. M. Hutson // J. Chem. Phys. — 1999. — т. 110. — с. 8338—8347.
104. Potential parameters of  $\text{PH}_3$  obtained by simultaneous fitting of ab initio data and experimental vibrational band origins / S. N. Yurchenko [и др.] // Chem. Phys. — 2003. — т. 290. — с. 59—67.
105. Potential energy surface, dipole moment surface and the intensity calculations for the  $10\text{ }\mu\text{m}$ ,  $5\text{ }\mu\text{m}$  and  $3\text{ }\mu\text{m}$  bands of ozone / O. L. Polyansky [и др.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2018. — т. 210. — с. 127—135.
106. The labeling of parity doublet levels in linear molecules / J. Brown [и др.] // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1975. — т. 55, № 1. — с. 500—503. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002228527590291X>.
107. *Ernzerhof, M.* On the calculation of first-order properties: Expectation value versus energy derivative approach / M. Ernzerhof, C. M. Marian, S. D. Peyerimhoff // Intern. J. Quantum Chem. — 1992. — т. 43. — с. 659—668.
108. *Lipiński, J.* On the consequences of the violation of the Hellmann–Feynman theorem in calculations of electric properties of molecules / J. Lipiński // Chem. Phys. Lett. — 2002. — т. 363. — с. 313—318.
109. *Lodi, L.* A global, high accuracy ab initio dipole moment surface for the electronic ground state of the water molecule / L. Lodi, J. Tennyson, O. L. Polyansky // J. Chem. Phys. — 2011. — т. 135. — с. 034113.



110. Is the adiabatic approximation sufficient to account for the post-Born–Oppenheimer effects on molecular electric dipole moments? / S. L. Hobson [и др.] // *Molecular Physics*. — 2009. — т. 107, № 8–12. — с. 1153–1159. — eprint: <https://doi.org/10.1080/00268970902780262>. — URL: <https://doi.org/10.1080/00268970902780262>.
111. *Ландау, Л.* Теоретическая физика (Том 4. Квантовая электродинамика). / Л. Ландау, Е. Лифшиц, В. Берестецкий // книга. — 1989.
112. Total Internal Partition Sums for 167 isotopologues of 53 molecules important in planetary atmospheres: application to HITRAN2016 and beyond / R. R. Gamache [и др.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 2017. — т. 203. — с. 70–87.
113. A multispectrum analysis of the  $\nu_1$  band of  $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ : Part I. Intensities, self-broadening and self-shift coefficients / V. M. Devi [и др.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 2003. — т. 82. — с. 319–341. — The HITRAN Molecular Spectroscopic Database: Edition of 2000 Including Updates of 2001.
114. Low-temperature measurements of HCN broadened by  $\text{N}_2$  in the  $14\text{-}\mu\text{m}$  spectral region / M. A. H. Smith [и др.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 2008. — т. 109. — с. 922–951.
115. A multispectrum analysis of the  $2\nu_2$  spectral region of  $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ : intensities, broadening and pressure-shift coefficients / V. M. Devi [и др.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 2004. — т. 87. — с. 339–366.
116. Intensity measurements of  $\Delta l > 1$  transitions of several isotopomers of HCN / A. Maki [и др.] // *J. Mol. Spectrosc.* — 1997. — т. 185. — с. 356–369.
117. The CN mode of HCN: A comparative study of the variation of the transition dipole and Herman-Wallis constants for seven isotopomers and the influence of vibration-rotation interaction / A. Maki [и др.] // *J. Mol. Spectrosc.* — 1995. — т. 174. — с. 365–378.
118. *Hyde, G. E.* The Measurement of Bond Moments and Derivatives in HCN and DCN from Infrared Intensities / G. E. Hyde, D. F. Hornig // *The Journal of Chemical Physics*. — 1952. — т. 20, № 4. — с. 647–652. — eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1700508>. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.1700508>.

119. High accuracy CO<sub>2</sub> line intensities determined from theory and experiment / O. . Polyansky [и др.] // Phys. Rev. Lett. — 2015. — т. 114. — с. 243001.
120. An isotopic-independent highly accurate potential energy surface for CO<sub>2</sub> isotopologues and an initial <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> infrared line list / X. Huang [и др.] // J. Chem. Phys. — 2012. — т. 136. — с. 124311.
121. *Bubukina, I. I.* Optimized semiempirical potential energy surface for H<sub>2</sub><sup>16</sup>O up to 26000 cm<sup>-1</sup> / I. I. Bubukina [и др.] // Optics Spectrosc. — 2011. — т. 110. — с. 160–166.
122. *Herman, R.* Influence of Vibration-Rotation Interaction on Line Intensities in Vibration-Rotation Bands of Diatomic Molecules / R. Herman, R. F. Wallis // J. Chem. Phys. — 1955. — с. 637–646.
123. *Watson, J. K.* Quadratic Herman-Wallis factors in the fundamental bands of linear molecules / J. K. Watson // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1987. — т. 125, № 2. — с. 428–441. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022285287901081>.
124. *Maki, A.* Intensities of Hot-Band Transitions: HCN Hot Bands / A. Maki, W. Quapp, S. Klee // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1995. — т. 171, № 2. — с. 420–434. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022285285711307>.
125. *Nakagawa, T.* Anharmonic Potential Constants and Vibrational and Rotational Parameters for Hydrogen Cyanide / T. Nakagawa, Y. Morino // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 1969. — т. 42, № 8. — с. 2212–2219. — eprint: <https://doi.org/10.1246/bcsj.42.2212>. — URL: <https://doi.org/10.1246/bcsj.42.2212>.
126. *Abia, C.* <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C ratios and Li abundances in C stars: evidence for deep mixing? / C. Abia, J. Isern // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. — 1997. — авг. — т. 289, № 4. — с. L11–L15. — eprint: <http://oup.prod.sis.lan/mnras/article-pdf/289/4/L11/18200234/289-4-L11.pdf>. — URL: <https://doi.org/10.1093/mnras/289.4.L11>.
127. *Harris, G. J.* A H<sup>13</sup>CN/HN<sup>13</sup>C linelist, model atmospheres and synthetic spectra for carbon stars / G. J. Harris [и др.] // Mon. Not. R. Astron. Soc. — 2008. — т. 390. — с. 143–148.

128. Fourier transform spectra of overtone bands of HCN from 5400 to 15100 cm<sup>-1</sup> / A. M. Smith [и др.] // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1989. — т. 134, № 1. — с. 134—153. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022285289901367>.
129. *Guay, P.* Precision spectroscopy of H<sup>13</sup>CN using a free-running, all-fiber dual electro-optic frequency comb system / P. Guay, J. Genest, A. J. Fleisher // Opt. Lett. — 2018. — т. 43. — с. 1407—1410.
130. Self-corrected chip-based dual-comb spectrometer / N. B. Hébert [и др.] // Opt. Express. — 2017. — апр. — т. 25, № 7. — с. 8168—8179. — URL: <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-25-7-8168>.
131. *Третьяков, М. Ю.* ФАНО России Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук» (ИПФ РАН) / М. Ю. Третьяков. —

### Публикации автора по теме диссертации

- A1. High-accuracy water potential energy surface for the calculation of infrared spectra / I. I. Mizus [и др.] // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. — 2018. — т. 376, № 2115. — с. 20170149.
- A2. High accuracy ab initio calculations of rotation-vibration energy levels of the HCN/HNC system / V. Y. Makhnev [и др.] // J. Phys. Chem. A. — 2018. — т. 122. — с. 1326—1343.
- A3. A new spectroscopically-determined potential energy surface and *ab initio* dipole moment surface for high accuracy HCN intensity calculations / V. Y. Makhnev [и др.] // J. Mol. Spectrosc. — 2018. — т. 353. — с. 40—53.
- A4. An experimentally-accurate and complete room-temperature infrared HCN line-list for the HITRAN database / G. C. Mellau [и др.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2021. — с. 107666.

- A5. Global ab initio potential energy surface for the isomerising HCN-HNC system / V. Y. Makhnev [и др.] // 3th ASA Conference (united with 14th HITRAN Conference), Reims, France. — 2016.
- A6. Global ab initio potential energy surface for the isomerising HCN-HNC system / V. Y. Makhnev [и др.] // The 24rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic. — 2016.
- A7. Room-temperature HCN/HNC line-list, part I: potential energy surface / V. Y. Makhnev [и др.] // The 25th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Helsinki, Finland. — 2017.
- A8. A room-temperature HCN line list with a new dipole moment surface / V. Y. Makhnev [и др.] // The 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Bilbao, Spain. — 2018.
- A9. Extra high accuracy fitting of the PES for sub-percent calculation of intensities / O. L. Polyansky [и др.] // 74th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Illinois, USA. — 2018.
- A10. The interplay of experiments and theory to improve the accuracy of variational calculations / V. Y. Makhnev [и др.] // The 26th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France. — 2019.
- A11. The  $19^l_0$  rovibrational states of HCN / G. C. Mellau [и др.] // The 26th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France. — 2019.
- A12. *Махнев, В. Ю.* Высокоточные ab initio расчеты колебательно-вращательных уровней энергии системы HCN/HNC / В. Ю. Махнев, О. Л. Полянский // 21-ая научная конференция по радиофизике (секция "Общая физика"), Нижний Новгород. — 2017.
- A13. *Махнев, В. Ю.* Высокоточные ab initio расчеты колебательно-вращательных уровней энергии системы HCN/HNC / В. Ю. Махнев, О. Л. Полянский // 22-ая Сессия молодых учёных, Нижний Новгород. — 2017.
- A14. Особенности интенсивностей молекулы HCN: расчет и сравнение с измерениями / В. Ю. Махнев [и др.] // 22-ая научная конференция по радиофизике (секция "Общая физика"), Нижний Новгород. — 2018.

- A15. Расчеты интенсивностей и изучение их особенностей на примере молекулы HCN / В. Ю. Махнев [и др.] // 23-ая Сессия молодых учёных, Нижний Новгород. — 2018.

## Список рисунков

1.1	Общая схема расчетов списков линий переходов молекулы . . . . .	22
2.1	Три ключевых конфигурации молекулярной системы HCN/HNC: а) HCN; б) переходное состояние между HCN и HNC; в) HNC. . . . .	25
2.2	Срез глобальной ППЭ, в $\text{см}^{-1}$ , LEI path отмечен пунктирной линией, при фиксированной дистанции C–N связи – $2.2 a_0$ . . . . .	36
2.3	Путь наименьшей энергии изомеризации (синий) и основные состояния (красный) молекул HCN и HNC в зависимости от угла $\theta$ (см. урав. 2.13). Угол в радианах, энергия в $\text{см}^{-1}$ . . . . .	37
2.4	Срез волновой функции колебательного состояния (8 0 0) молекулы HCN $\psi = \psi(R; r)$ при $\gamma = 7.4^\circ$ . . . . .	41
2.5	Срез волновой функции колебательного состояния (0 0 12) молекулы HCN $\psi = \psi(R; r)$ при $\gamma = 7.4^\circ$ . . . . .	42
2.6	Разницы колебательных уровней HCN, рассчитанных с использованием локальной ППЭ, с экспериментальными и расчетами Варандаса и Родригеса <i>et al.</i> [98] и ван Моурик <i>et al. et al.</i> [46] (значения представлены в таблице 5), все значения в $\text{см}^{-1}$ . . . . .	46
3.1	Иллюстрация факторизации коэффициента поглощения . . . . .	68
3.2	Сравнение интенсивностей линий молекулы HCN для $10^00 - 00^00$ полосы. См. текст для расшифровки. . . . .	72
3.3	Сравнение интенсивностей линий молекулы HCN для $01^10 - 00^00$ (верх) и $02^00 - 00^00$ (низ) полос. . . . .	74
3.4	Сравнение интенсивностей линий молекулы HCN для $0221 - 0000$ (верх) и $1220 - 0000$ (низ) полос. . . . .	76
4.1	Графическое представление списка линий переходов молекулы HCN в диапазоне от 0 до $8000 \text{ см}^{-1}$ красным цветом и ярлыками отмечены полосы, по которым было проведено сравнение в представленной работе. . . . .	79
4.2	Рассчитанный спектр полосы колебания $\nu_3$ молекулы HCN. Использованные обозначения и ссылки введены в разделе 3.3 . . . . .	84

4.3	Сравнение интенсивностей линий молекулы $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ для Р-ветви $00^0_0 - 00^0_1$ полосы. Красными цветами обозначены отношения расчетов из представляемой работы, синими – расчеты из работы ван Моурик <i>et al.</i> [46], черным – пределы погрешности экспериментальных измерений. . . . .	85
4.4	Экспериментальный спектр молекулярной системы $\text{HCN}/\text{HNC}$ [55], измеренный при температуре $T = 1423$ К, красным цветом выделена идентифицированная полоса колебаний $19^1_0-09^1_0$ . . . . .	88
B.1	Рассчитанный спектр фундаментальной полосы колебания $\nu_1$ молекулы $\text{HCN}$ . . . . .	128
B.2	Рассчитанный спектр полосы колебания $\nu_2$ молекулы $\text{HCN}$ . . . . .	129

## Список таблиц

- 1 *Ab initio* вклады в диссоциационную энергию HCN. Все величины в  $\text{см}^{-1}$ . Обозначенные вклады есть аддитивные поправки. Пункты с А до Н масс-независимые, остальные пункты – масс-зависимые. Полное описание пунктов дано в тексте. . . . . 33
- 2 Разница энергий,  $\Delta E$  в  $\text{см}^{-1}$ , между основными состояниями HCN и HNC в зависимости от использованной поправок на ошибку корреляции, а также сравнение со значениями из работы Нгуэна *et al.* [90]. +Q означает поправку Дэвидсона, +P – поправку Попла и fix. / rel. – использование “фиксированного” или “свободного” значений . . . . . 38
- 3 Высота барьера изомеризации HCN  $\rightarrow$  HNC, в  $\text{см}^{-1}$ , в зависимости от поправки “size extensivity” (см. таб. 2 для расшифровки легенды). 39
- 4 Колебательные уровни  $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  с приписанными квантовыми числами с колебательным угловым моментом  $\ell = 0$  и значениями менее  $10\,000\ \text{см}^{-1}$  рассчитанными с использованием локальной ППЭ HCN, полученной в работе (колонка ‘Расчю’). Результаты приведены в  $\text{см}^{-1}$ ; экспериментальные уровни (колонка ‘Эксп.’) из работ Меллау [54] и Янга [96]. . . . . 42
- 5 Колебательные уровни энергии  $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ , посчитанные с использованием локальной ППЭ и атомными массами (“ВО”); ‘ad’ означает адиабатическую поправку, ‘rel’ – релятивистскую поправку и ‘NBO’ – неадиабатическую поправку. Результаты приведены в  $\text{см}^{-1}$ ; экспериментальные уровни (колонка ‘э.’) из работ Меллау [54] и Янга [96], их разница с расчетными уровнями в колонке ‘э.-р.’. Результаты расчетов из работ Варандаса и Родригеса *et al.* [98] (Var. & Rod.) и ван Моурик *et al.* [46] (VanMour.) представлены для сравнения. . . . . 44
- 6 Колебательные уровни  $\text{H}^{14}\text{N}^{12}\text{C}$ , в  $\text{см}^{-1}$ , до  $15\,600\ \text{см}^{-1}$ , с использованием глобальной ППЭ и *атомных* масс (расшифровка аббревиатур легенды в таблице 5); экспериментальные уровни взяты из работы Меллау [57] Результаты расчетов из работ Варандаса и Родригеса [98] (Var. & Rod.) и ван Моурик *et al.* [46] (VanMour.) представлены для сравнения. . . . . 47



- 7 Колебательные уровни энергии  $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  в  $\text{см}^{-1}$  до  $7210 \text{ см}^{-1}$ , рассчитанные с использованием глобальной ППЭ (расшифровка аббревиатур легенды в таблице 5). Экспериментальные уровни представлены из работ Меллау *et al.* [54] и Янга *et al.* [96]. Результаты расчетов из работ Варандаса и Родригеса *et al.* [98] (Var. & Rod.) и ван Моурик *et al.* [46] (VanMour.) представлены для сравнения. . . . . 48
- 8 Колебательные уровни  $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ , в  $\text{см}^{-1}$ , между  $17\,500$  и  $23100 \text{ см}^{-1}$ , с использованием глобальной ППЭ и *атомных* масс (расшифровка аббревиатур легенды в таблице 5); экспериментальные уровни из работы Романини и Леманна *et al.* [97]. 50
- 9 Колебательные уровни энергии молекулы  $\text{H}_2\text{ }^{16}\text{O}$ , взятые из таблицы 1 работы Полянского *et al.* [21], “ВО+ad” – расчеты с использованием *ab initio* потенциала работы и адиабатической поправки, “ВО+ad+NBO” – с использованием неадиабатической поправки; экспериментальные данные из работы Теннисона *et al.* [99] (‘эксп.’). . . . . 51
- 10  $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  уровни энергии с вращательными возбуждением  $J$  до  $6800 \text{ см}^{-1}$ . Результаты приведены в  $\text{см}^{-1}$ ; экспериментальные уровни (колонка ‘obs’) из работы Меллау [54] . . . . . 52
- 11  $\text{D}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  колебательные уровни энергии, в  $\text{см}^{-1}$ , рассчитанные с использованием локальной ППЭ (расшифровка аббревиатур легенды в таблице 5); экспериментальные уровни энергии взяты из работы Картера *et al.* [100]. . . . . 56
- 12  $\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$  колебательные уровни энергии, в  $\text{см}^{-1}$ , рассчитанные с использованием локальной ППЭ (расшифровка аббревиатур легенды в таблице 5); экспериментальные уровни энергии взяты из работ Хофмана *et al.* [101] и Маки *et al.* [52]. . . . . 56
- 13  $\text{H}^{12}\text{C}^{15}\text{N}$  колебательные уровни энергии, в  $\text{см}^{-1}$ , рассчитанные с использованием локальной ППЭ (расшифровка аббревиатур легенды в таблице 5); экспериментальные уровни энергии взяты из работы Маки [52]. . . . . 58

14	Колебательные уровни энергии молекулы HCN, рассчитанные с использованием <i>ab initio</i> и оптимизированной поверхностями потенциальной энергии ('р.'), экспериментальный набор данных из работы Меллау <i>et al.</i> [54] ('э.'), все значения в см <sup>-1</sup> . . . . .	61
15	Колебательные уровни энергии молекулы HNC, рассчитанные с использованием <i>ab initio</i> и оптимизированной поверхностями потенциальной энергии, экспериментальный набор данных из работ Меллау <i>et al.</i> [4; 57; 58], все значения в см <sup>-1</sup> . . . . .	62
16	Относительное отклонение расчетных интенсивностей в молекуле Н <sup>12</sup> С <sup>14</sup> Н от экспериментальных ( $\epsilon = I_{\text{расчет}}/I_{\text{эксп.}} - 1, \%$ ) . . . . .	71
17	Сравнение расчетов интенсивностей HCN с использованием различных поверхностей потенциальной энергии: из работы ван Моурик <i>et al.</i> [46], <i>ab initio</i> и оптимизированная ППЭ из излагаемой работы. Процентные разницы рассчитаны как $ \epsilon  =  I_1/I_2 - 1 , \%$ . . .	81
18	Сравнение расчетов интенсивностей H <sub>2</sub> O с использованием различных поверхностей потенциальной энергии: из работы Бубукиной <i>et al.</i> [121] и оптимизированной ППЭ из работы Майзус <i>et al.</i> [102]. Процентные разницы рассчитаны как $ \epsilon  =  I_1/I_2 - 1 , \%$ . . .	81
19	Значения дипольных моментов перехода $\nu_3$ и соответствующих констант Германа-Уоллеса для основного изотополога HCN . . . . .	84
20	Естественное содержание стабильных изотопологов HCN . . . . .	89
21	Сравнение рассчитанных интенсивностей переходов полосы колебания $2\nu_1$ изотополога Н <sup>13</sup> СН ( $I, \text{см}/\text{молекула}$ ) с экспериментальными измерениями [129]. Разница интенсивностей представлена как $\epsilon = (I_{\text{calc}}/I_{\text{obs}} - 1), \%$ и проведена с значениями из работы по списку линий ЭкзоМол [60], рассчитанному со старой глобальной ПДМ [46], и новыми оптимизированной ППЭ и <i>ab initio</i> ПДМ из излагаемой работы. . . . .	91
22	Коэффициенты подгонки <i>ab initio</i> энергий $b_{ijk}$ к полиномиальной функциональной форме для HCN из ур. (2.20). . . . .	116
23	Коэффициенты оптимизации $d_{ijk}$ полиномиальной формы HCN из ур. (2.21). . . . .	119

- 24 Коэффициенты оптимизации  $c_{ijk}$  полиномиальной формы HNC из ур. (2.19). . . . . 120
- 25 Уровни энергии молекулы HCN, рассчитанные с использованием оптимизированной поверхности потенциальной энергии (колонка “р.”), экспериментальный набор данных из работы Меллау [54] (колонка “э.”), все значения в  $\text{см}^{-1}$ . . . . . 121
- 26 Уровни энергии молекулы HNC, рассчитанные с использованием оптимизированной поверхности потенциальной энергии (колонка “р.”), экспериментальный набор данных из работ Меллау [4; 57; 58] (колонка “э.”), все значения в  $\text{см}^{-1}$ . . . . . 123

## Приложение А

Коэффициенты полиномиальной оптимизации ППЭ молекулы HCN  
и HNC

Таблица 22 — Коэффициенты подгонки *ab initio* энергий  $b_{ijk}$  к полиномиальной функциональной форме для HCN из ур. (2.20).

$i$	$j$	$k$	$b_{ijk}, \text{ см}^{-1} / \text{Å}^{i+j}$
0	0	0	$-5.82538383470 \times 10^1$
1	0	0	$3.86389321057 \times 10^2$
0	1	0	$-5.73382774051 \times 10^2$
0	0	1	$1.30358201578 \times 10^4$
2	0	0	$1.56450000000 \times 10^5$
1	1	0	$-1.02655390333 \times 10^4$
1	0	1	$-7.34563934810 \times 10^3$
0	2	0	$4.71857396141 \times 10^5$
0	1	1	$-3.35986338937 \times 10^4$
0	0	2	$2.53000000000 \times 10^3$
3	0	0	$-2.99421924819 \times 10^5$
2	1	0	$4.81418477567 \times 10^3$
2	0	1	$-1.48980205956 \times 10^3$
1	2	0	$1.03012191080 \times 10^3$
1	1	1	$1.22487911460 \times 10^4$
1	0	2	$-4.59100323190 \times 10^3$
0	3	0	$-1.05384656549 \times 10^6$
0	2	1	$7.74454197329 \times 10^3$
0	1	2	$1.22794398106 \times 10^3$
0	0	3	$1.60043377884 \times 10^1$
4	0	0	$3.87806313524 \times 10^5$
3	1	0	$-1.89291145139 \times 10^4$
3	0	1	$4.57558177750 \times 10^3$
2	2	0	$-1.59731251862 \times 10^4$
2	1	1	$1.30743572477 \times 10^4$

Продолжение на следующей странице...

$i$	$j$	$k$	$b_{ijk}, \text{cm}^{-1} / \text{\AA}^{i+j}$
2	0	2	$6.80295483588 \times 10^3$
1	3	0	$-4.30250739748 \times 10^3$
1	2	1	$-3.34044719190 \times 10^3$
1	1	2	$1.39132320354 \times 10^4$
1	0	3	$-2.22723524934 \times 10^3$
0	4	0	$1.44088983710 \times 10^6$
0	3	1	$-1.14951539583 \times 10^4$
0	2	2	$1.66693158444 \times 10^4$
0	1	3	$1.55423061069 \times 10^4$
0	0	4	$6.75636521337 \times 10^2$
5	0	0	$-3.86359114243 \times 10^5$
4	1	0	$3.94990741828 \times 10^4$
4	0	1	$-8.27443936133 \times 10^3$
3	2	0	$3.95163031431 \times 10^4$
3	1	1	$4.64366715529 \times 10^4$
3	0	2	$-6.21253840400 \times 10^3$
2	3	0	$1.81395172040 \times 10^4$
2	2	1	$-1.63118870226 \times 10^3$
2	1	2	$-3.71978411806 \times 10^4$
2	0	3	$-6.11942762545 \times 10^3$
1	4	0	$-4.77484231577 \times 10^3$
1	3	1	$1.65758045070 \times 10^4$
1	2	2	$-3.30921689766 \times 10^4$
1	1	3	$-1.74115345321 \times 10^4$
0	5	0	$-1.36558717498 \times 10^6$
0	4	1	$6.32814455194 \times 10^4$
0	3	2	$-5.44011053142 \times 10^3$
0	2	3	$-3.08293347406 \times 10^4$
0	1	4	$-2.30801037828 \times 10^4$
0	0	5	$-6.62318144340 \times 10^2$
6	0	0	$2.06164152069 \times 10^5$
5	1	0	$-2.72643462287 \times 10^4$
5	0	1	$1.66406933717 \times 10^4$

*Продолжение на следующей странице...*

$i$	$j$	$k$	$b_{ijk, \text{cm}^{-1}} / \text{\AA}^{i+j}$
4	2	0	$-9.06418473036 \times 10^4$
4	1	1	$-9.89426326122 \times 10^4$
4	0	2	$-6.23124778630 \times 10^3$
3	3	0	$2.20380959568 \times 10^4$
3	2	1	$-9.35548681411 \times 10^4$
3	1	2	$-1.61886146354 \times 10^4$
3	0	3	$1.16982465743 \times 10^4$
2	4	0	$0.00000000000 \times 10^0$
2	3	1	$0.00000000000 \times 10^0$
2	2	2	$-1.27099007662 \times 10^4$
2	1	3	$2.31053677106 \times 10^4$
2	0	4	$5.16397238424 \times 10^3$
1	5	0	$0.00000000000 \times 10^0$
1	4	1	$0.00000000000 \times 10^0$
1	3	2	$0.00000000000 \times 10^0$
1	2	3	$6.17471253018 \times 10^4$
1	1	4	$1.20224840548 \times 10^3$
1	0	5	$-1.57260975308 \times 10^3$
0	6	0	$3.62568390524 \times 10^5$
0	1	5	$1.40150909942 \times 10^4$
0	2	4	$1.68845345324 \times 10^4$
0	3	3	$1.55751022655 \times 10^4$
0	2	4	$0.00000000000 \times 10^0$
0	1	5	$0.00000000000 \times 10^0$
0	0	6	$-4.05714839862 \times 10^2$

Таблица 23 — Коэффициенты оптимизации  $d_{ijk}$  полиномиальной формы HCN из ур. (2.21).

$i$	$j$	$k$	$d_{ijk}, \text{ см}^{-1} / \text{ \AA}^{i+j}$
1	0	0	$-5.7427163997318 \times 10^1$
0	1	0	$1.3345870332940 \times 10^2$
0	0	1	$2.4975542880134 \times 10^1$
2	0	0	$5.1497044820851 \times 10^1$
1	1	0	$-1.4358942155508 \times 10^2$
1	0	1	$-6.4634883126558 \times 10^1$
0	2	0	$-1.6859489693547 \times 10^2$
0	1	1	$-1.2665929510125 \times 10^0$
0	0	2	$-4.9044301624532 \times 10^1$
3	0	0	$2.2987168749403 \times 10^2$
0	3	0	$-1.1715811331028 \times 10^3$
0	0	3	$3.4727493153491 \times 10^1$

Таблица 24 — Коэффициенты оптимизации  $c_{ijk}$  полиномиальной формы HNC из ур. (2.19).

$i$	$j$	$k$	$c_{ijk}, \text{см}^{-1} / \text{Å}^{i+j}$
0	0	0	$-2.5228259785515 \times 10^3$
1	0	0	$3.1876702203250 \times 10^2$
0	1	0	$-6.6678874296762 \times 10^3$
0	0	1	$-2.4842036191744 \times 10^3$
2	0	0	$-1.5885178372949 \times 10^3$
1	1	0	$2.0186290559122 \times 10^3$
1	0	1	$6.6308401256739 \times 10^3$
0	2	0	$2.1284923915787 \times 10^4$
0	1	1	$-3.3052835812817 \times 10^3$
0	0	2	$-1.7868381384170 \times 10^4$
3	0	0	$2.1113127247948 \times 10^3$
0	3	0	$-2.3906844780148 \times 10^4$
0	0	3	$-1.8174121247121 \times 10^5$
4	0	0	$3.1069836700747 \times 10^3$
0	0	4	$-1.0227632425463 \times 10^6$
0	0	5	$-1.6015153206752 \times 10^6$



## Приложение Б

### Уровни энергии, полученные с использованием оптимизированной поверхности потенциальной энергии

#### Б.1 Колебательно-вращательные уровни молекулы HCN

Таблица 25 — Уровни энергии молекулы HCN, рассчитанные с использованием оптимизированной поверхности потенциальной энергии (колонка “р.”), экспериментальный набор данных из работы Меллау [54] (колонка “э.”), все значения в  $\text{см}^{-1}$ .

$J$	$p$	$v_1$	$v_2$	$v_3$	э.	р.	э.-р.
2	1	0	0	0	8.8692	8.8668	0.0024
2	1	0	1	0	720.8477	720.8509	-0.0032
2	1	0	2	0	1420.3282	1420.3614	-0.0332
2	1	0	2	0	1435.4400	1435.4613	-0.0213
2	1	0	0	1	2105.6543	2105.6944	-0.0401
2	1	0	3	0	2122.3417	2122.3805	-0.0388
2	1	0	4	0	2811.9215	2811.9494	-0.0279
2	1	0	1	1	2814.3890	2814.3799	0.0091
2	1	0	4	0	2827.1338	2827.1633	-0.0295
2	1	1	0	0	3320.2838	3320.2865	-0.0027
2	1	0	5	0	3504.0296	3504.0355	-0.0059
2	1	0	2	1	3510.9738	3510.9721	0.0017
2	1	0	2	1	3525.7201	3525.6959	0.0242
2	1	1	1	0	4012.9686	4012.9634	0.0052
2	1	0	0	2	4181.8188	4181.8874	-0.0686
2	1	0	6	0	4183.6223	4183.6063	0.0160
2	1	0	6	0	4198.9831	4198.9695	0.0136
2	1	0	3	1	4210.0337	4210.0443	-0.0106
2	1	1	2	0	4693.1648	4693.1912	-0.0264
2	1	1	2	0	4708.0591	4708.0625	-0.0034

*Продолжение на следующей странице...*

$J$	$p$	$v_1$	$v_2$	$v_3$	$\vartheta.$	$p.$	$\vartheta.-p.$
2	1	0	7	0	4865.6296	4865.6041	0.0255
2	1	0	1	2	4887.0403	4887.0180	0.0223
2	1	0	4	1	4896.9384	4896.9692	-0.0308
2	1	0	4	1	4911.8322	4911.8538	-0.0216
2	1	0	3	0	5375.7074	5375.7355	-0.0281
2	1	1	0	1	5402.4452	5402.4557	-0.0105
2	1	0	8	0	5534.8809	5534.8643	0.0166
2	1	0	8	0	5550.4433	5550.4259	0.0174
2	1	0	2	2	5580.5247	5580.5002	0.0245
2	1	0	5	1	5586.2969	5586.3403	-0.0434
2	1	0	2	2	5594.8512	5594.7927	0.0585
2	1	1	4	0	6045.8657	6045.8824	-0.0167
2	1	1	4	0	6060.8193	6060.8315	-0.0122
2	1	1	1	1	6092.0947	6092.0888	0.0059
2	1	0	9	0	6206.3127	6206.3238	-0.0111
2	1	0	0	3	6237.2850	6237.3464	-0.0614
2	1	0	6	1	6263.3544	6263.4079	-0.0535
2	1	0	3	2	6276.4258	6276.4331	-0.0073
2	1	0	6	1	6278.4229	6278.4901	-0.0672
2	1	2	0	0	6528.3528	6528.3620	-0.0092
2	1	1	5	0	6718.3561	6718.3416	0.0145
2	1	1	2	1	6769.4994	6769.5340	-0.0346
2	1	1	2	1	6784.1720	6784.1782	-0.0062
2	1	0	10	0	6864.5701	6864.6257	-0.0556
2	2	0	1	0	720.8926	720.8958	-0.0032
2	2	0	2	0	1435.4399	1435.4612	-0.0213
2	2	0	3	0	2122.4342	2122.4729	-0.0387
2	2	0	1	1	2814.4338	2814.4248	0.0090
2	2	0	4	0	2827.1335	2827.1630	-0.0295
2	2	0	5	0	3504.1726	3504.1785	-0.0059
2	2	0	2	1	3525.7200	3525.6958	0.0242
2	2	1	1	0	4013.0143	4013.0090	0.0053
2	2	0	6	0	4198.9825	4198.9689	0.0136

*Продолжение на следующей странице...*

$J$	$p$	$v_1$	$v_2$	$v_3$	э.	р.	э.-р.
2	2	0	3	1	4210.1258	4210.1363	-0.0105
2	2	1	2	0	4708.0590	4708.0624	-0.0034
2	2	0	7	0	4865.8264	4865.8008	0.0256
2	2	0	1	2	4887.0851	4887.0628	0.0223
2	2	0	4	1	4911.8319	4911.8535	-0.0216
2	2	1	3	0	5375.8016	5375.8297	-0.0281
2	2	0	8	0	5550.4422	5550.4248	0.0174
2	2	0	5	1	5586.4389	5586.4821	-0.0432
2	2	0	2	2	5594.8511	5594.7926	0.0585
2	2	1	4	0	6060.8190	6060.8312	-0.0122
2	2	1	1	1	6092.1407	6092.1347	0.0060
2	2	0	9	0	6206.5672	6206.5780	-0.0108
2	2	0	3	2	6276.5173	6276.5246	-0.0073
2	2	0	6	1	6278.4223	6278.4895	-0.0672
2	2	1	5	0	6718.5020	6718.4875	0.0145
2	2	1	2	1	6784.1719	6784.1781	-0.0062

## Б.2 Колебательно-вращательные уровни молекулы HNC

Таблица 26 — Уровни энергии молекулы HNC, рассчитанные с использованием оптимизированной поверхности потенциальной энергии (колонка “р.”), экспериментальный набор данных из работ Меллау [4; 57; 58] (колонка “э.”), все значения в  $\text{см}^{-1}$ .

$v_1$	$v_2$	$v_3$	$J$	$p$	э.	р.	э.-р.
0	0	0	2	1	9.0725	8.9657	0.1068
0	1	0	2	1	471.7928	471.4053	0.3875
0	2	0	2	1	935.6433	935.9564	-0.3131
0	2	0	2	1	945.3206	945.2788	0.0418
0	3	0	2	1	1407.6489	1407.8301	-0.1812
0	4	0	2	1	1876.2708	1876.3598	-0.0890
0	4	0	2	1	1887.9191	1888.0168	-0.0977
0	0	1	2	1	2032.8649	2032.7210	0.1439

*Продолжение на следующей странице...*

$v_1$	$v_2$	$v_3$	$J$	$p$	э.	р.	э.-р.
0	5	0	2	1	2350.9192	2350.7544	0.1648
0	1	1	2	1	2487.4875	2487.1118	0.3757
0	6	0	2	1	2818.5796	2818.2389	0.3407
0	6	0	2	1	2832.0089	2831.7523	0.2566
0	2	1	2	1	2943.8912	2944.1997	-0.3085
0	2	1	2	1	2953.3236	2953.2243	0.0993
0	7	0	2	1	3290.5577	3290.5454	0.0123
0	3	1	2	1	3408.7124	3408.5861	0.1263
1	0	0	2	1	3661.6693	3661.1266	0.5427
0	8	0	2	1	3753.1393	3753.2415	-0.1022
0	8	0	2	1	3768.1340	3768.3799	-0.2459
0	4	1	2	1	3870.5722	3870.3323	0.2399
0	4	1	2	1	3882.0601	3881.6968	0.3633
0	0	2	2	1	4035.3364	4035.2917	0.0447
1	1	0	2	1	4101.9263	4101.8660	0.0603
0	9	0	2	1	4219.1150	4218.9207	0.1943
0	5	1	2	1	4338.3599	4338.5083	-0.1484
0	1	2	2	1	4481.5576	4481.3812	0.1764
1	2	0	2	1	4543.5357	4543.6472	-0.1115
1	2	0	2	1	4552.5567	4552.7608	-0.2041
0	6	1	2	1	4800.0823	4800.6221	-0.5398
0	6	1	2	1	4813.4035	4813.8016	-0.3981
0	2	2	2	1	4930.2494	4930.9103	-0.6609
0	2	2	2	1	4939.4163	4939.6170	-0.2007
1	3	0	2	1	4992.6269	4992.8061	-0.1792
0	3	2	2	1	5387.7617	5387.5942	0.1675
1	4	0	2	1	5438.1495	5438.4083	-0.2588
1	4	0	2	1	5449.2697	5449.6587	-0.3890
1	0	1	2	1	5673.7986	5674.2869	-0.4883
0	4	2	2	1	5842.5035	5842.4008	0.1027
0	4	2	2	1	5853.8147	5853.4939	0.3208
1	5	0	2	1	5888.8070	5888.9582	-0.1512
1	1	1	2	1	6106.6703	6106.8639	-0.1936

*Продолжение на следующей странице...*

$v_1$	$v_2$	$v_3$	$J$	$p$	э.	р.	э.-р.
1	6	0	2	1	6331.9710	6331.6478	0.3232
1	6	0	2	1	6344.9814	6344.9129	0.0685
1	2	1	2	1	6541.4206	6541.3738	0.0468
1	2	1	2	1	6550.2774	6550.0286	0.2488
1	7	0	2	1	6778.5704	6778.2483	0.3221
1	3	1	2	1	6983.8642	6983.6525	0.2117
2	0	0	2	1	7180.3524	7180.2043	0.1481
1	8	0	2	1	7214.4971	7214.4248	0.0723
1	8	0	2	1	7229.1531	7229.4878	-0.3347
1	4	1	2	1	7434.0834	7434.0141	0.0693
0	2	0	2	2	945.3126	945.2785	0.0341
0	3	0	2	2	1407.7813	1407.9595	-0.1782
0	4	0	2	2	1887.9183	1888.0160	-0.0977
0	5	0	2	2	2351.1244	2350.9556	0.1688
0	1	1	2	2	2487.5525	2487.1755	0.3770
0	6	0	2	2	2832.0075	2831.7510	0.2565
0	2	1	2	2	2953.3232	2953.2240	0.0992
0	7	0	2	2	3290.8434	3290.8252	0.0182
0	3	1	2	2	3408.8449	3408.7157	0.1292
0	8	0	2	2	3768.1318	3768.3777	-0.2459
0	4	1	2	2	3882.0593	3881.6960	0.3633
1	1	0	2	2	4101.9934	4101.9315	0.0619
0	9	0	2	2	4219.5139	4219.2894	0.2245
0	5	1	2	2	4338.8646	4338.7102	0.1544
0	1	2	2	2	4481.6228	4481.4448	0.1780
1	2	0	2	2	4552.5563	4552.7605	-0.2042
0	6	1	2	2	4813.4020	4813.8003	-0.3983
0	2	2	2	2	4939.4160	4939.6167	-0.2007
1	3	0	2	2	4992.7641	4992.9394	-0.1753
0	3	2	2	2	5387.6290	5387.7241	-0.0951
1	4	0	2	2	5449.2689	5449.6579	-0.3890
0	4	2	2	2	5853.8139	5853.4931	0.3208
1	5	0	2	2	5889.0204	5889.1708	-0.1504

*Продолжение на следующей странице...*

$v_1$	$v_2$	$v_3$	$J$	$p$	$\varepsilon.$	$p.$	$\varepsilon.-p.$
1	0	0	2	2	6106.7374	6106.9305	-0.1931
1	6	0	2	2	6344.9798	6344.9114	0.0684
1	2	1	2	2	6550.2771	6550.0283	0.2488
1	7	0	2	2	6778.8689	6778.5495	0.3194
1	3	1	2	2	6984.0014	6983.7860	0.2154
1	8	0	2	2	7229.1503	7229.4853	-0.3350
1	4	1	2	2	7434.0825	7434.0133	0.0692

## Приложение В

### Дополнительные сведения об списках линий переходов

#### В.1 Диаграммы полосы переходов: поведение и основные обозначения

Структура списка линий переходов, содержащего большое количество переходов на единицу частотного спектра и, ввиду этого, выглядящий весьма хаотично и случайно, разделяется по нескольким простым и очевидным группам переходов. На общем обзорном графике списка линий переходов 4.1, рассчитанным при комнатной температуре, подобные структуры можно различить. Указанные колебательные квантовые числа обозначают полосы переходов – группы линий переходов, объединенные по колебательной части состояний. В зависимости от того, как направлен вектор изменения дипольного момента относительно молекулярных осей, переходы полосы могут быть перпендикулярными и параллельными. На примере каждого из видов полос далее будут введены основные обозначения.

Переходы, для которых вектор изменения дипольного момента параллелен основной молекулярной оси, называются параллельными. Среди фундаментальных переходов такими считаются колебания растяжения: связи Н–С и связи С–N. Для параллельных переходов правила отбора допускают только переходы со сменой значения вращательного квантового числа:  $\Delta J = \pm 1$ , что образует две ветви, расположенные по обе стороны от центра полосы. Переходы с ростом  $J$  называются R-ветвью, с убыванием  $J$  – P-ветвью. На примере полосы колебания растяжения Н–С связи (рис. В.1) подобную диаграмму можно наблюдать наглядно. Каждый переход в ветви нумеруется в однозначной зависимости от начального значения  $J$  через неотрицательное вращательное число  $m = \Delta J(J' + J'' + 1)/2$ . К примеру, указанный на рисунке В.1 переход **P19** соответствует переходу из состояния  $(19, 0, 0, 0^0, 0) \rightarrow (18, 0, 1, 0^0, 0)$  (в полных обозначениях уровня  $(J, p, v_1, v_2^l, v_3)$ ), а переход **R0** соответствует переходу из состояния  $(0, 0, 0, 0^0, 0) \rightarrow (1, 0, 1, 0^0, 0)$ .

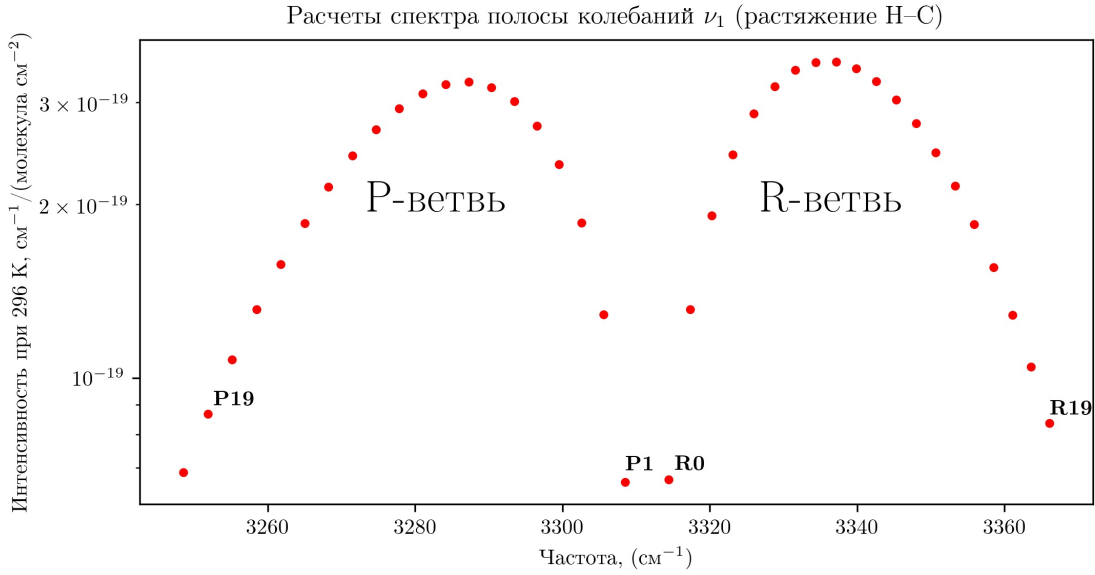


Рисунок В.1 — Рассчитанный спектр фундаментальной полосы колебания  $\nu_1$  молекулы HCN

В других ситуациях переходы, для которых вектор изменения дипольного момента перпендикулярен основной молекулярной оси, называются перпендикулярными. Переходы фундаментальных колебаний изгиба являются одним из таких переходов. В отличие от параллельных переходов, в перпендикулярных возможны переходы без изменения вращательного момента  $J$  ( $\Delta J = 0$ ), тем самым между двух ветвей образуется соответствующая третья – Q-ветвь. Как можно заметить на примере полосы колебания изгиба (рис В.2), Q-ветвь значительно уже остальных ветвей. Это связано с тем, что частоты вращательных переходов (в том числе и в возбужденных колебательных состояниях), определяемые как разница энергий в виде:

$$E(\nu, J, l) = G_\nu + B_\nu(J(J+1) - l^2) - D_\nu(J(J+1) - l^2)^2 + H_\nu(J(J+1) - l^2)^3 \quad (\text{В.1})$$

(где  $G_\nu$  есть центр колебательной полосы,  $B_\nu$  – вращательная константа,  $D_\nu$  – константа линейного центробежного растяжения, а  $H_\nu$  – константа ангармоничности силового поля молекулы) для P- и R- ветвей задаются значениями  $B_{\nu_i}$ , тогда как для Q-ветвей – разницей  $B_{\nu_i} - B_{\nu_j}$ .

Зависимость интенсивностей переходов от вращательного числа в случае слабой заселенности колебательных состояний и малых температурах, а также слабым отклонением матричного элемента  $\langle n|\mu|m \rangle$  от постоянного значения, может быть записана в простом виде (к примеру, см. книгу Третьякова



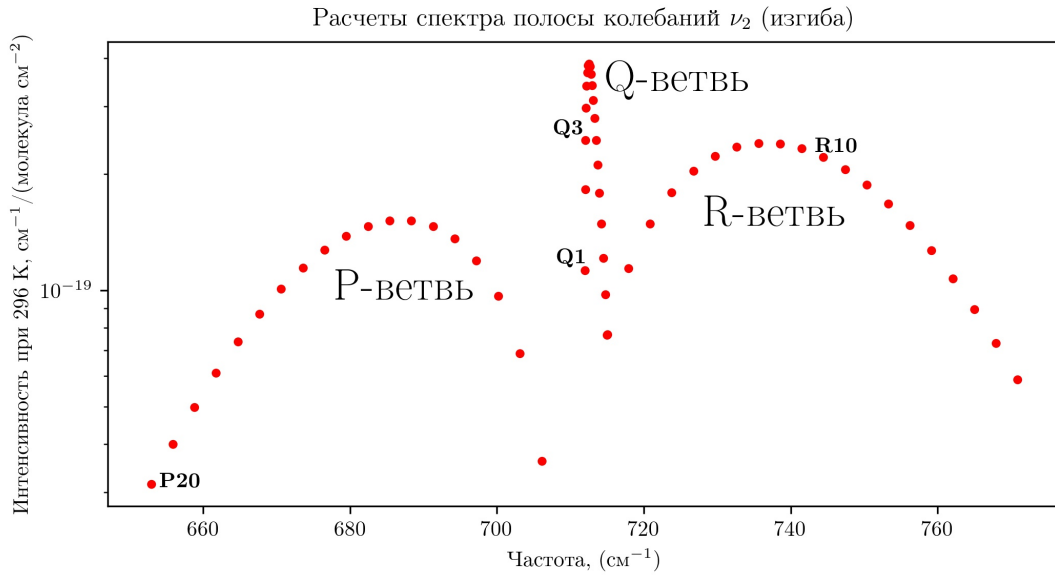


Рисунок В.2 — Рассчитанный спектр полосы колебания  $\nu_2$  молекулы HCN

*et al.* [131]):

$$I \sim |\mu|^2(J+1) \exp\left(-\frac{hBJ(J+1)}{kT}\right) \quad (\text{B.2})$$

откуда наглядно видны основные тенденции увеличения и уменьшения интенсивностей, а также их пик, зависящий от температуры.

Также отметим разделение полос переходов по исходным и финальным колебательным состояниям. Широко распространены наименования:

$\Delta v_i = 1$  – фундаментальные переходы  $i$ -моды,

$\Delta v_i = N - N - 1$  обертоны  $i$ -моды,

$\Delta v_i = N > 0, \Delta v_j = M > 0$  – комбинационные моды,

$\Delta v_i = \pm 1, \Delta v_j = \mp 1$  – разностные моды.

## В.2 Приписывание колебательных квантовых чисел в списке линий переходов

Списки линий переходов, как было сказано ранее в главе 4, есть набор пар “частота-интенсивность”. Однако в подобном виде список линий, как правило, недостаточно информативен для каких-либо практических приложений. Дополнительная информация о переходах, включаемая в список линий, увеличивает

возможности его эффективного использования. Самым простым и частым дополнением к переходам являются вращательные квантовые числа состояний перехода. В случае излагаемой работы, программный пакет DVR3D автоматически предоставляет полные моменты исходных и финальных состояний перехода также, как и их четность. В случае линейной молекулы эти два значения характеризуют всю вращательную часть перехода, тогда как для полного описания состояния требуются также квантовые числа колебательной части:  $v_1, v_2, \ell, v_3$ . Очевидно, что от них зависят другие параметры, например, формы линий.

Возможные процедуры приписывания состояниям (переходам) квантовых чисел были уже описаны в разделе 2.2.2. Однако с увеличением количества переходов в списке линий подобные способы плохо реализуемы. Причиной тому служит тот факт, что в широко-принятом определении квантовых чисел заложены приближения – жесткого волчка и гармонического осциллятора, которые нарушаются с ростом энергии. Полученный список переходов молекулы HCN, однако, обладает высокой точностью частот переходов (или, соответственно, энергий колебательно-вращательных уровней), что позволило сделать прямое сравнение экспериментальных и рассчитанных частот с дальнейшим приписыванием квантовых чисел переходов. Имея, помимо самой частоты, энергии исходных и финальных состояний перехода, можно задать соответствие при условии, что:

$$|E_{exp}(J, p, v_1, v_2^l, v_3) - E_{calc}(J, p)| < 10^{-1} \text{ см}^{-1} \quad (\text{B.3})$$

можно считать уровень  $E_{calc}$  обладающим соответствующими квантовыми числами экспериментального уровня. Ограничения подобного метода заключаются в плотности уровней на условный отрезок  $10^{-1} \text{ см}^{-1}$ , т.е. при наличии нескольких вариантов  $E_{calc}$  на один  $E_{exp}$ . Для указанных ранее диапазонов спектра ( $< 7200 \text{ см}^{-1}$ ) данное условие достаточно для однозначной идентификации значительной части спектра ввиду известной точности самих уровней энергий. В результате из 17033 колебательно-вращательных переходов в молекуле HCN 14237 переходов получили соответствующие значения квантовых чисел, что значительно упростит дальнейшую работу с полученным списком линий.