



На правах рукописи

МАХНЕВ Владимир Юрьевич

**ВЫСОКОТОЧНЫЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ
СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ HCN/HNC**

01.04.03 — радиофизика

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород — 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении “Федеральном исследовательском центре Институте прикладной физики Российской академии наук” (ИПФ РАН).

Научный руководитель:	кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Полянский Олег Львович
Официальные оппоненты:	Вигасин Андрей Алексеевич, доктор физико-математических наук, Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, ведущий научный сотрудник; Краснощеков Сергей Вадимович, доктор физико-математических наук, МГУ им. М.В. Ломоносова, ведущий научный сотрудник
Ведущая организация:	ФГБУН Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева РАН

Защита состоится 04 октября 2021 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 002.069.02 при Федеральном государственном бюджетном научном учреждении “Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук” по адресу: г. Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИПФ РАН (ipfran.ru).

Автореферат разослан 30 августа 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук



Э. Б. Абубакиров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 и др. [3]). С другой стороны, вместе с ацетиленом (C_2H_2) метаном (CH_4), 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 (≈ 2 и ≈ 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 и др. [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.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ 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 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_2O в работе Майзус и соавторов [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^{-1} .

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

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 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 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 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-я научная конференция по радиофизике (секция «Общая физика»), Нижний Новгород, 2017.
8. 22-я Сессия молодых учёных, Нижний Новгород, 2017.

9. 22-я научная конференция по радиофизике (секция «Общая физика»), Нижний Новгород, 2018.
10. 23-я 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.

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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, приводится обзор литературы по изучаемой проблеме, формулируется цель, ставятся задачи, излагается научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

Первая глава посвящена описанию основных методов квантовохимических расчетов спектров, примененных в излагаемой работе.

Раздел 1 содержит краткий обзор основного адиабатического приближения Борна-Оппенгеймера. Приведено разделение задачи по типу движения частиц в системе: “быстрых” электронных и “медленных” ядерных, где в роли параметра малости в задаче выступает отношение масс электронов к массе ядер системы $\frac{m^{el}}{m^{nucl}}$. Из решений электронной задачи в различных конфигурациях ядер создаётся поверхность потенциальной энергии, которая является потенциалом в ядерной части задачи. Отмечается наиболее распространённая ситуация, когда достаточно использование частного решения электронной части задачи – основного электронного состояния, поскольку ближайшее возбуждённое состояние расположено высоко по значению энергии и не оказывает на него заметного влияния. Показано, что это приближение основного электронного состояния в случае молекулярной системы HCN/HNC более чем обосновано. Минимум первого возбужденного электронного состояния ${}^1A''(A)$ находится значительно выше ($\approx 53200 \text{ см}^{-1}$ для HCN, $\approx 48900 \text{ см}^{-1}$ для HNC, относительно минимума потенциала основного состояния HCN, как

следует из работы Газди и др. [24]) первого предела диссоциации ($\approx 43700 \text{ см}^{-1}$) основного состояния $^1A(X)$, что снимает вопросы о применимости общего приближения.

Раздел 2 содержит описание поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) и дипольного момента (ПДМ), являющихся ключевыми объектами данной работы. Топология поверхности потенциальной энергии имеет определённый физический смысл, уходящий корнями в классическую механику. 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 молекулярные структуры, а 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. В случае работы с молекулярной системой HCN/HNC, 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 в главе 2 и 3, соответственно, по ППЭ и ПДМ.

Раздел 3 содержит описание подхода высокоточных электронных расчётов для создания *ab initio* ППЭ (“из первых принципов”). Система HCN/HNC отличается от исследованных аналогичными методами ранее систем [21; 22] в нескольких аспектах: усложнении электронных расчётов ввиду возросшего числа электронов (14 вместо 10) и наличием барьера изомеризации. Ввиду этого, было выделено 6 основных компонент подхода, обеспечивающих точность описания колебательно-вращательных уровней энергии системы менее 1 см^{-1} . Этими компонентами являются:

1. Применение метода мультиреференсного конфигурационного взаимодействия – MRCI (Multi Reference Configuration Interaction) для построения адиабатической поверхности в приближении Борна-Оппенгеймера.
2. Применение семейства базисных функций Даннинга, а именно aug-cc-pV6Z набора с его дальнейшей экстраполяцией на полный базисный набор.
3. Задействование широкого набора внутримолекулярных конфигураций для расчетов указанными выше методами.
4. Применение оптимального полного пространства взаимодействия для системы HCN/HNC.

5. Применение адиабатической поправки в виде добавочной поверхности к основной ППЭ – поверхности адиабатической поправки – с целью устранения ошибки, вызванной неидеальностью общего приближения Борна-Оппенгеймера.
6. Применение релятивистской поправки в виде добавочной поверхности к основной ППЭ – с целью устранения ошибки, вызванной использованием нерелятивистского гамильтониана в уравнении Шрёдингера вместо релятивистского аналога – гамильтониана Дирака-Кулона.

Раздел 4 содержит общую схему создания списка линий переходов из вариационных расчетов, а также краткий обзор созданных ранее списков линий молекулярной системы HCN/HNC. Расчёт 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 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. 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. Важно отметить, что этот этап применяется лишь для повышения точности расчета частот в тех областях, где имеются экспериментальные данные для рассматриваемой системы.
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 значений дипольных моментов и интенсивностей переходов, в соответствие с правилами отбора.

9. Из колебательно-вращательных уровней энергии состояний составляются частоты переходов, не запрещенных правилами отбора.
10. Список линий переходов составляется из полученных частот и интенсивностей переходов.

Общая схема расчёта списка линий молекулы схематично представлена на рисунке 1. Важно отметить, что в случае неиспользования пункта 5 указанного алгоритм является чисто *ab initio* процедурой и не использует экспериментальные данные в качестве входных данных для расчетов.

Раздел 5 подводит итоги первой главы диссертации. Изложенные в первой главе результаты опубликованы в первой части статьи [A2] и двух тезисах докладов [A5; A6].

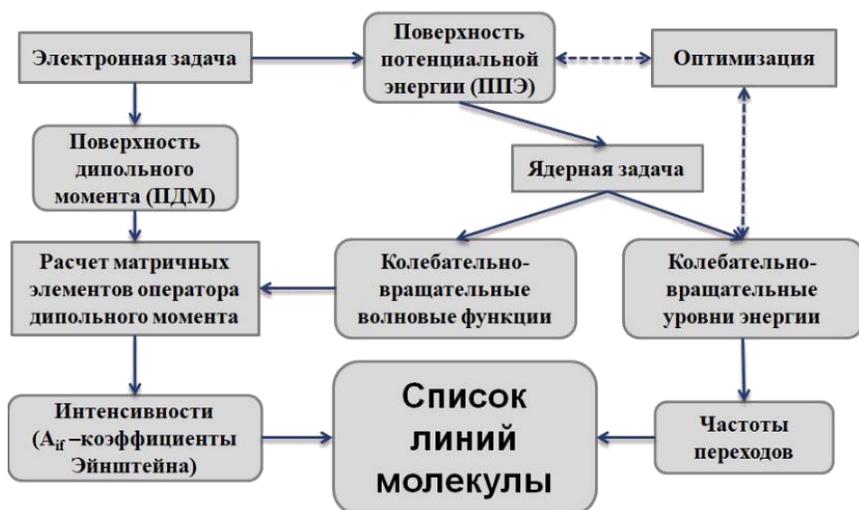


Рисунок 1. Общая схема расчетов списков линий переходов молекулы

Вторая глава посвящена расчёту частот переходов в молекулярной системе HCN/HNC.

Раздел 1 содержит описание построения поверхности потенциальной энергии системы HCN/HNC. Предоставлен расчёт электронных энергий, приведена функциональная форма, которая задействована для их интерполяции. Специфика системы заключается в наличии двух минимумов потенциала, что накладывает на функцию поверхности значительные требования. Помимо основной (адиабатической) ППЭ, проведены расчёты и построены поправочные поверхности – адиабатической поправки и релятивистской поправки. В расчёт встроены элементы учёта неадиабатической поправки (в виде модификации кинетического оператора в уравнении для ядер). Проанализировано

поведение ППЭ около особых точек системы – изомеризации и диссоциации. Энергии барьера изомеризации и диссоциации сопоставлены с имеющимися в литературе расчётными и экспериментальными значениями.

Раздел 2 содержит описание и результаты расчётов колебательно-вращательных уровней энергии системы HCN/HNC, полученных при использовании ППЭ, созданной в предыдущем разделе. Помимо уровней энергии основных изотопологов $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ и $\text{H}^{14}\text{N}^{12}\text{C}$, в работе были получены уровни изотопологов $\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$, $\text{H}^{12}\text{C}^{15}\text{N}$ и $\text{D}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$. С целью оценки точности расчетов, для всех указанных молекул проведено сравнение с экспериментальными данными. Среднеквадратичное отклонение расчётных данных от экспериментальных составило 0.37 см^{-1} для уровней с энергиями от 0 до 7200 см^{-1} . Приведены основные методы идентификации состояний (приписывании квантовых чисел) уровням энергий.

Раздел 3 посвящён оптимизации полученной ранее ППЭ с задействованием имеющихся экспериментальных данных. Оптимизация позволяет решить две задачи: уменьшение погрешности расчётов частот в пределах диапазона использованных данных, и повышение точности расчётов интенсивностей. Процедура оптимизации выполнена независимо для каждого из двух минимумов, соответствующих HCN и HNC. В обоих случаях к имеющейся ППЭ была добавлена поправочная поверхность в виде полинома, зависящего от внутренних координат системы. Результатом оптимизации для молекулы HCN стало снижение примерно на порядок величины стандартного отклонения уровней с $J = (0, 2, 5, 9, 10)$ от экспериментально-полученных по сравнению с соответственной величиной до оптимизации: $\sigma=0.0356 \text{ см}^{-1}$ вместо $\sigma=0.37 \text{ см}^{-1}$ в диапазоне энергий от 0 до 7200 см^{-1} .

Раздел 4 содержит рассмотрение правил отбора, соответствующих электродипольному приближению разложения электромагнитного излучения. Приведены два представления правил отбора, в зависимости от задействованного набора квантовых чисел системы.

Раздел 5 подводит итоги второй главы диссертации. Изложенные во второй главе результаты опубликованы во второй части статьи [A2] и тезисах конференций [A5—A7; A12; A13], а также в первой части статьи [A3].

Третья глава посвящена описанию расчётов интенсивностей переходов в молекулярной системе HCN/HNC.

Раздел 1 представляет общий подход к расчётам интенсивностей переходов “из первых принципов” (*ab initio*). Приведено сравнение двух основных методов расчетов дипольных моментов – как ожидаемое значение оператора дипольного момента и как производная электронной энергии по приложенному внешнему статическому однородному электрическому полю при нулевом значении поля. В разделе приводится функциональная форма для поверхности дипольного момента, выраженной в виде двух частей, соответствующих ненулевым проекциям дипольного момента на оси координат, связанных с

осями симметрии молекулы. Основные параметры решения задачи дипольных моментов аналогичны тем, что уже использованы для электронной задачи. Однако использование aug-cc-pV6Z базисного набора показало несоизмеримо высокую вычислительную стоимость, так как для каждого значения дипольного момента требуется 4 независимых вычисления электронной энергии. Для соблюдения баланса между временем вычислений и вычислительной точностью было принято решение об использовании aug-cc-pV5Z базисного набора, с которым было рассчитано 902 значения дипольного момента, а также соответствующие релятивистские поправки. Остальные поправки были исключены как незначительные, в соответствии с работой Хобсон и др. [25].

Раздел 2 посвящён описанию связи радиационных характеристик молекулы (или газа молекул) со значениями дипольных моментов, коэффициентов Эйнштейна и интегральных интенсивностей переходов.

Раздел 3 содержит сравнения расчётных интенсивностей молекулы HCN с экспериментальными значениями по различным полосам колебаний. Итоги сравнения приведены в Таблице 1, в которой полосы фундаментальных колебаний выделены жирным шрифтом. Помимо анализа среднеквадратичного отклонения расчётных интенсивностей от экспериментальных, в разделе приведено исследование влияния фактора числа дипольных конфигураций, использованных для создания ПДМ. В подразделах приведено описание отдельных полос с указанием влияния этого фактора на разные группы переходов.

Таблица 1. Относительное отклонение расчётных 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 [26]	ПДМ (гл. 3)	$N_{\text{линий}}$	Эксп. неопред., %	Источник эксп. дан.
ν_1	1.60	1.24	40	2-3	[27]
$\nu_1 + \nu_2^1 - \nu_2^1$, (e/f)	5.21/5.05	5.23/5.07	35/41	4-5	[27]
ν_2^1	2.40	1.48	50	2-3	[28]
$2\nu_2^0$	2.31	0.98	40	2-3	[29]
$2\nu_2^0 - \nu_2^1$	5.89	5.80	36	4-6	[28]
$2\nu_2^2 - \nu_2^1$	6.95	6.59	45	4-10	[28]
$3\nu_2^1 - \nu_2^1$, (e/f)	3.99/4.87	3.98/4.68	33/35	4-6	[29]
$2\nu_2^2$	6.30	6.74	37	[5] ^a	[30]
$3\nu_2^3$	12.32	15.39	14	[5] ^a	[30]
$2\nu_2^2 + \nu_3$	19.54	14.10	30	[5] ^a	[30]
$\nu_1 + 2\nu_2^2$	48.99	23.95	19	[5] ^a	[30]
$(\nu_3)^b$	34.42	16.58	19	5	[31]

^a В работе Маки *et al.* [30] неопределённости не представлены.

Значение 5% основано на аналогичных предыдущих работах группы Маки *et al.* [31]

с той же самой экспериментальной установкой.

^b только Р-ветвь

Раздел 4 подводит итоги третьей главы диссертации. Изложенные третьей главе результаты опубликованы во второй части статьи [A3], статье [A1] и тезисах конференций [A8; A9; A14; A15].

Четвёртая глава посвящена построению и использованию списка линий молекулярной системы HCN/HNC.

В **разделе 1** сравниваются списки линий переходов, составленные с использованием созданных в данной работе поверхностей потенциальной энергии. Одной из причин создания оптимизированной поверхности потенциальной энергии была необходимость анализа влияния используемой ППЭ на параметры волновых функций, используемых в расчётах интенсивностей переходов. В рамках работы проведена оценка влияния изменений в ППЭ на рассчитываемые интенсивности и, соответственно, их погрешности. Интенсивности рассчитаны для переходов между 550 колебательно-вращательными уровнями с значениями вращательных квантовых чисел $J \leq 5$. Расширение базисных наборов расчетов с одновременным повышением плотности *ab initio* энергий оказали значительное положительное влияние на результирующие интенсивности. Аналогичный эффект был обнаружен также для более легкой системы – молекулы воды. Для этой системы рассчитаны интенсивности между 8686 колебательно-вращательными состояниями с вращательными числами $J \leq 5$. Результаты расчётов показали заметные изменения в зависимости от используемой ППЭ молекулы воды: оптимизированной или *ab initio*. Как показали сравнения с экспериментальными интенсивностями, подобные изменения улучшают расчёты интенсивностей на величины порядка 2%. На основе анализа двух систем (H₂O и HCN) был сделан вывод о требованиях к используемой ППЭ для высокоточных расчетов интенсивностей переходов других малых трехатомных молекул. 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.

В **разделе 2** исследуется нетипичное поведение полосы ν_3 молекулы H¹²C¹⁴N. Для этой задачи введены понятия колебательной интенсивности полосы и факторы вращательного и колебательного распределения интенсивностей: Хёнл-Лондона и Германа-Уоллеса соответственно. В отличие от интенсивностей переходов полос других колебаний (например, ν_1 , рис. 2), интенсивности переходов с колебанием растяжения связи C–N значительно слабее, а также обладают нетипичной зависимостью от вращательного числа (рис. 3), причиной которой является сильное колебательно-вращательное взаимодействие. Результатом раздела работы является улучшение описания комбинации первой константы Германа-Уоллеса для полосы ν_3 , также общее двукратное уменьшение разницы интенсивностей по сравнению с экспериментальными значениями.

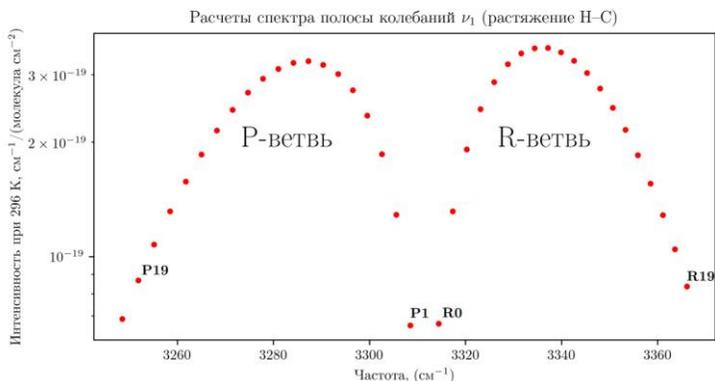


Рисунок 2. Рассчитанный спектр полосы колебания ν_1 молекулы HCN

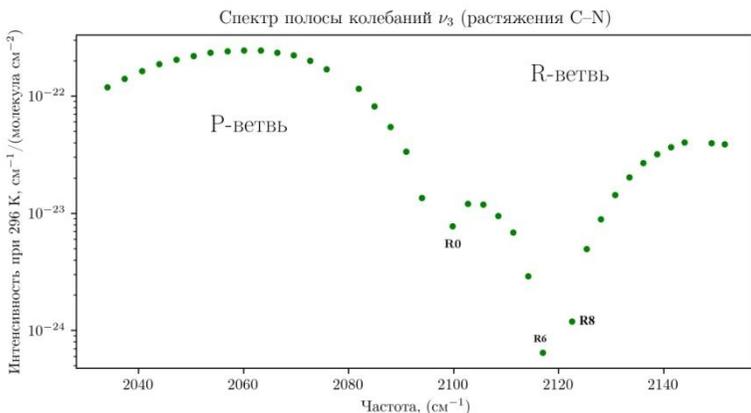


Рисунок 3. Рассчитанный спектр полосы колебания ν_3 молекулы HCN

Раздел 3 описывает применение рассчитанного списка линий переходов для анализа высокотемпературных экспериментальных спектров, полученных на спектрометре Bruker IFS 120 HR в лаборатории молекулярной спектроскопии университета Юстуса-Лиебиг в Гиссене [32]. Полученный в рамках данной работы список линий обладает высокой точностью, что позволило использовать его для идентификации слабых переходов с большими значениями изгибных квантовых чисел. Для расширения возможностей анализа дополнительно были рассчитаны волновые функции с вращательными числами $J \leq 90$. Новые *ab initio* данные позволили существенно продвинуться в анализе экспериментального спектра по двум причинам:

1. Повышение точности частот дают первичную спектральную "карту", позволяющую находить характерные паттерны спектра полос высоковольтных изгибных колебаний, которые ранее не могли быть обнаружены из-за малой интенсивности;
2. Повышение точности расчётных интенсивностей ставят в однозначное соответствие кандидатов в искомые переходы при общей высокой плотности спектра (более 3000 линий на 1 см^{-1}) при большой температуре ($T = 1423 \text{ K}$).

При анализе экспериментальных данных удалось идентифицировать полосу колебаний 19^10-09^10 (рис. 4) и определить энергии состояний 19^10 ($\approx 9950 \text{ см}^{-1}$). В общей сложности, все колебательно-вращательные состояния молекулы HCN, лежащие ниже 10300 см^{-1} , были идентифицированы. Тем самым, в рамках работы верхняя граница описания всех без исключения низколежащих состояний была поднята более чем на 45% по сравнению с предыдущей работой [33] (6880 см^{-1}).

Раздел 4 посвящен изучению возможности расширения списка линий молекул за счёт переходов неосновных изотопологов. Для диссертационного исследования был выбран наиболее распространённый изотополог – H^{13}CN . Его выбор обусловлен, в том числе, потребностью в астрофизических работах, как, например, в измерениях отношения содержания $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в гигантских углеродных звездах. Недостаточный учёт поглощения от неосновного изотополога может привести к ошибочному результату анализа всей атмосферы объекта. Стоит отметить, что измерений интенсивностей H^{13}CN до недавнего времени практически не было. Значения интенсивностей переходов из работы Смит и др. [35] имеют оценку погрешности (определенной как три стандартных отклонения от среднего значения) около 45%. Лишь недавние измерения группы из NIST (Национального Института Стандартов и Технологий, США) (Гуау и др. [36]) полосы первого обертона колебания связи $\text{H}-^{13}\text{C } 2\nu_1$, выполненные с помощью новой экспериментальной установки с лазерной гребенкой обеспечили погрешность измерений интенсивностей на уровне 3%. Расчёты хорошо согласовались с измерениями, за исключением линии P20. Разница интенсивностях для этого перехода оказалась около 12%, тогда как для остальных линий не превышали в среднем 4%. Подобная разница привела к необходимости детального анализа спектра в указанном диапазоне. Причиной подобной разницы оказалось наложение полосы перехода $2\nu_1 + \nu_2^1 \rightarrow \nu_2^1$ на $2\nu_1$ полосу, а именно P9 линии перехода на линию обертона P20. Только применение представленных в работе оптимизированной ППЭ с улучшенной точностью расчёта частот переходов с порядка 1 см^{-1} до $\approx 0.03 \text{ см}^{-1}$ позволило уверенно заявлять о подобных наложениях полос и найти истинное значение интенсивности для указанной линии.

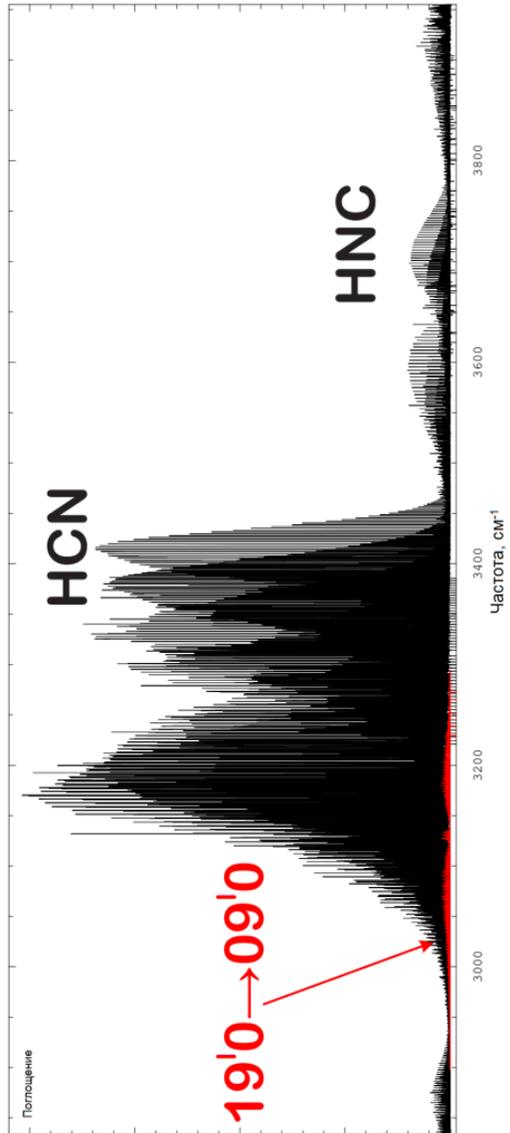


Рисунок 4. Экспериментальный спектр молекулярной системы HCN/HNC [34], измеренный при температуре $T=1423$ К, отдельно выделена идентифицированная полоса колебаний $19'0-09'0$

Раздел 5 подводит итоги четвёртой главы диссертации. Изложенные в четвёртой главе результаты опубликованы в трёх статьях [A1; A3; A4] и тезисах конференций [A10; A11; A14; A15].

В **заключении** приведены основные результаты работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

- Подход для *ab initio* расчетов колебательно-вращательных уровней энергии, разработанный в работе Полянского и др. [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 и др. [37]) и на порядок превышающей точность предыдущих *ab initio* расчетов (ван Моурик и др. [26]). Достигнутое среднеквадратичное отклонение уровней энергии HCN до 7800 см^{-1} от экспериментальных данных составляет $\approx 0.3 \text{ см}^{-1}$.
- Создана новая ППЭ, оптимизированная к экспериментальным данным (Меллау и др. [4; 33; 38; 39]) методом добавочной поверхности к полученной *ab initio* ППЭ. Уровни энергии молекул HCN и HNC в диапазоне энергий до 7800 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.
- 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 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.
- Рассчитаны списки линий молекулы HCN и её изотополога H^{13}CN в диапазоне от 0 до 8000 см^{-1} с погрешностью описания частот порядка 0.03 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 см^{-1} и провести адекватное сравнение с экспериментальными данными (Гуау и др. [36]), которое демонстрирует согласие расчётов и эксперимента.

- Применение составленного в данной работе списка линий позволило идентифицировать все экспериментально наблюдаемые переходы, соответствующие колебательно-вращательным уровням энергии вплоть до 10300 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 унимолекулярных реакций и фундаментальных исследованиях. Список линий изотополога H^{13}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 и др. [40]. 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 C–N.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1. Mizus I. I., Kyuberis A. A., Zobov N. F., Makhnev V. Y., Polyansky O. L., Tennyson J. High-accuracy water potential energy surface for the calculation of infrared spectra // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. — 2018. — v. 376, № 2115. — p. 20170149.

A2. Makhnev V. Y., Kyuberis A. A., Zobov N. F., Lodi L., Tennyson J., Polyansky O. L. High accuracy *ab initio* calculations of rotation-vibration energy levels of the HCN/HNC system // J. Phys. Chem. A. — 2018. — v. 122. — p. 1326—1343.

- A3. Makhnev V. Y., Kyuberis A. A., Polyansky O. L., Mizus I. I., Tennyson J., Zobov N. F. A new spectroscopically-determined potential energy surface and *ab initio* dipole moment surface for high accuracy HCN intensity calculations // *J. Mol. Spectrosc.* — 2018. — v. 353. — p. 40—53.
- A4. Mellau G. C., Makhnev V. Y., Gordon I. E., Zobov N. F., Tennyson J., Polyansky O. L. An experimentally-accurate and complete room-temperature infrared HCN line-list for the HITRAN database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 2021. — p. 107666.
- A5. Makhnev V. Y., Kyuberis A. A., Lodi L., Tennyson J., Zobov N. F., Polyansky O. L. Global *ab initio* potential energy surface for the isomerising HCN-HNC system // 3th ASA Conference (united with 14th HITRAN Conference), Reims, France. — 2016.
- A6. Makhnev V. Y., Kyuberis A. A., Lodi L., Tennyson J., Zobov N. F., Polyansky O. L. Global *ab initio* potential energy surface for the isomerising HCN-HNC system // The 24rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic. — 2016.
- A7. Makhnev V. Y., Kyuberis A. A., Zobov N. F., Tennyson J., Polyansky O. L. Room-temperature HCN/HNC line-list, part I: potential energy surface // The 25th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Helsinki, Finland. — 2017.
- A8. Makhnev V. Y., Kyuberis A. A., Polyansky O. L., Mizus I. I., Tennyson J., Zobov N. F. A room-temperature HCN line list with a new dipole moment surface // The 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Bilbao, Spain. — 2018.
- A9. Polyansky O. L., Tennyson J., Makhnev V. Y., Kyuberis A. A., Zobov N. F. Extra high accuracy fitting of the PES for sub-percent calculation of intensities // 74th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Illinois, USA. — 2018.
- A10. Makhnev V. Y., Zobov N. F., Polyansky O. L., Mellau G. C. The interplay of experiments and theory to improve the accuracy of variational calculations // The 26th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France. — 2019.
- A11. Mellau G. C., Makhnev V. Y., Zobov N. F., Polyansky O. L. The 19⁰ rovibrational states of HCN // The 26th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France. — 2019.
- A12. В. Ю. Махнев, О.Л. Полянский. Высокоточные *ab initio* расчеты колебательно-вращательных уровней энергии системы HCN/HNC // 21-я научная конференция по радиофизике (секция "Общая физика"), Нижний Новгород. — 2017.
- A13. В. Ю. Махнев, О.Л. Полянский. Высокоточные *ab initio* расчеты колебательно-вращательных уровней энергии системы HCN/HNC // 22-я Сессия молодых учёных, Нижний Новгород. — 2017.

- A14. В. Ю. Махнев [и др.] Особенности интенсивностей молекулы HCN: расчет и сравнение с измерениями // 22-я научная конференция по радиофизике (секция "Общая физика"), Нижний Новгород. — 2018.
- A15. В. Ю. Махнев [и др.] Расчеты интенсивностей и изучение их особенностей на примере молекулы HCN // 23-я Сессия молодых учёных, Нижний Новгород. — 2018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bergin, E. A. Cold dark clouds: the initial conditions for star formation / A. Bergin, M. Tafalla // *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* — 2007. — v. 45. — p. 339—396.
2. Pontoppidan, H. Det forjættede land: Med forord af Kristian Bang Foss / Pontoppidan. — Gyldendal A/S, 2014.
3. Walsh, G. Biopharmaceutical benchmarks 2014 / G. Walsh // *Nature biotechnology.* — 2014. — v. 32, № 10. — p. 992.
4. Mellau, G. C. Complete experimental rovibrational eigenenergies of HNC up to 3743 cm^{-1} above the ground state / G. C. Mellau // *J. Chem. Phys.* — 2010. — v. 133. — p. 164303.
5. Snyder, L. E. Observations of Radio Emission from Interstellar Hydrogen Cyanide / L. E. Snyder, D. Buhl // *Astrophys. J.* — 1971. — v. 163. — p. L47.
6. Liszt, H. Comparative chemistry of diffuse clouds-II. CN, HCN, HNC, CH_3CN & N_2H^+ / H. Liszt, R. Lucas // *Astronomy & Astrophysics.* — 2001. — v. 370, № 2. — p. 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. — v. 483, № 1. — p. 235.
8. A Study of the Physics and Chemistry of TMC-1 / P. Pratap [и др.] // *The Astrophysical Journal.* — 1997. — v. 486, № 2. — p. 862.
9. Abundances of HCN and HNC in dark cloud cores / T. Hirota [и др.] // *Astrophys. J.* — 1998. — v. 503. — p. 717—728.
10. Nitrogen chemistry and depletion in starless cores / P. Hily-Blant [и др.] // *Astronomy & Astrophysics.* — 2010. — v. 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. — v. 256. — p. 595—612.
12. HNC in Protoplanetary Disks / D. Graninger [и др.] // *The Astrophysical Journal Letters.* — 2015. — v. 807, № 1. — p. L15.
13. Bujarrabal, V. Molecular observations of O- and C-rich circumstellar envelopes / V. Bujarrabal, A. Fuente, A. Omont // *Astronomy and Astrophysics.* — 1994. — v. 285. — p. 247—271.

14. Unveiling the dust nucleation zone of IRC+ 10216 with ALMA / Cernicharo [и др.] // *The Astrophysical journal letters*. — 2013. — v. 778, № 2. — p. L25.
15. Chemical features in the circumnuclear disk of the Galactic center / Harada [и др.] // *Astronomy & Astrophysics*. — 2015. — v. 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. — v. 152, № 1. — p. 63.
17. Detection of HNC and tentative detection of CN at $z=3.9$ / M. Guélin [и др.] // *Astronomy & Astrophysics*. — 2007. — v. 462, № 3. — p. L45—L48.
18. Hydrogen isocyanide in comet 73P/Schwassmann-Wachmann (fragment B) / D. Lis [и др.] // *The Astrophysical Journal*. — 2008. — v. 675, № 1. — p. 931.
19. First detection of hydrogen isocyanide (HNC) in Titan's atmosphere / Moreno [и др.] // *Astronomy & Astrophysics*. — 2011. — v. 536. — p. L12.
20. Detection of an atmosphere around the super-Earth 55 Cancri e / Tsiaras [и др.] // *Astrophys. J.* — 2016. — v. 820. — p. 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. — v.117. — p. 9633—9643.
22. Кюберис, А. А. Колебательно-вращательные спектры малых молекул: высокоточные расчеты методами квантовой химии / А. А. Кюберис. — к.ф.-м.н. / ИПФ РАН, 2019.
23. Gordon, I. E. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database / I. E. Gordon, et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 2021.
24. An ab initio study of the ground and first excited state of HCN \leftrightarrow HNC isomerization and a calculation of the HNC A \rightarrow X fluorescence spectrum / B. Gazdy [и др.] // *Chemical Physics Letters*. — 1995. — 237, № 1. — p. 27—32.
25. 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. — v. 107, № 8—12. — p. 1153—1159.
26. 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. — v. 115. — p. 3706—3718.
27. A multispectrum analysis of the ν_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. — v. 82. — p. 319—341. — The HITRAN Molecular Spectroscopic Database: Edition of 2000 Including Updates of 2001.
28. Low-temperature measurements of HCN broadened by N₂ in the 14- μ m spectral region / M. A. H. Smith [и др.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2008. — v. 109. — p. 922—951.
 29. A multispectrum analysis of the 2v₂ spectral region of H¹²C¹⁴N: intensities, broadening and pressure-shift coefficients / V. M. Devi [и др.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2004. — v. 87. — p. 339—366.
 30. Intensity measurements of Delta l>1 transitions of several isotopomers of HCN / A. Maki [и др.] // J. Mol. Spectrosc. — 1997. — v. 185. — p. 356—369.
 31. 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. — v. 174. — p. 365—378.
 32. Maki, A. Intensities of Hot-Band Transitions: HCN Hot Bands / Maki, W. Quapp, S. Klee // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1995. — v. 171, № 2. — p. 420—434.
 33. Mellau, G. C. Complete experimental rovibrational eigenenergies of HCN up to 6880 cm⁻¹ above the ground state / G. C. Mellau // J. Chem. Phys. — 2011. — v. 134. — p. 234303.
 34. Mellau, G. C. The v₁ band system of HCN / G. C. Mellau // J. Mol. Spectrosc. — 2011. — v. 269. — p. 12—20.
 35. Fourier transform spectra of overtone bands of HCN from 5400 to 15100 cm⁻¹ / A. M. Smith [и др.] // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1989. — v. 134, № 1. — p. 134—153.
 36. Guay, P. Precision spectroscopy of H¹³CN using a free-running, all-fiber dual electro-optic frequency comb system / P. Guay, J. Genest, J. Fleisher // Opt. Lett. — 2018. — v. 43. — p. 1407—1410.
 37. 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. — v. 110. — p. 485—493.
 38. Mellau, G. C. The v₁ band system of HNC / G. C. Mellau // J. Mol. Spectrosc. — 2010. — v. 264. — p. 2—9.
 39. Mellau, G. C. Highly excited rovibrational states of HNC / G. C. Mellau // J. Mol. Spectrosc. — 2011. — v. 269. — p. 77—85.
 40. Saddle point localization of molecular wavefunctions / G. C. Mellau [и др.] // Sci. Rep. — 2016. — v. 6. — p. 33068.

МАХНЕВ Владимир Юрьевич

**ВЫСОКОТОЧНЫЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ
СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ HCN/HNC**

Автореферат

Подписано к печати 02.07.2021 г.
Формат $60 \times 90 \frac{1}{16}$. Усл. печ. л. 1,5.
Тираж 100 экз. Заказ № 26 (2021).

Отпечатано в типографии Института прикладной физики РАН
603950, г. Н. Новгород, ул. Ульянова, 46