

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

на правах рукописи

Кюберис Александра Александровна

**Колебательно-вращательные спектры малых
молекул: высокоточные расчеты методами
квантовой химии**

01.04.03 – радиофизика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук
Полянский Олег Львович

Нижний Новгород – 2019

Оглавление

Введение	5
1 Численные методы глобальных расчетов спектров молекул	14
1.1 Создание поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) и дипольного момента (ПДМ) в приближении Борна-Оппенгеймера	15
1.1.1 Численное решение уравнения Шредингера (для создания ППЭ)	15
1.1.2 Создание поверхности дипольного момента	37
1.2 Получение списка линий	39
1.3 Поправки к приближению Борна-Оппенгеймера	41
1.3.1 Адиабатическая поправка	41
1.3.2 Релятивистская поправка	42
1.3.3 Квантово-электродинамическая поправка	44
1.3.4 Неадиабатическая поправка	45
2 Новый теоретический подход к получению высокоточной поверхности потенциальной энергии на примере молекулы H_2^{16}O	46
2.1 Общие положения метода высокоточных <i>ab initio</i> расчетов	48
2.2 Применение метода	52
2.2.1 Создание ППЭ для молекулы H_2^{16}O	53
2.2.2 Расчет колебательно-вращательных уровней энергии основных изотопологов молекулы воды и их сравнение с экспериментом	55
2.3 Краткий обзор результатов по Главе 2	72
3 Расширение сферы применения нового <i>ab initio</i> метода на другие малые молекулы	74
3.1 Анализ колебательно-вращательных (КВ) энергий молекулярного иона H_2F^+	75
3.1.1 Создание ППЭ для молекулы H_2F^+	76
3.1.2 Оценка качества полученной <i>ab initio</i> ППЭ	77

3.1.3	Краткий обзор результатов раздела 3.1	82
3.2	Анализ КВ спектра молекулы NH_3	82
3.2.1	Построение ППЭ для молекулы NH_3 и ее изотопологов	82
3.2.2	Процедура расчета колебательно-вращательных уровней энергии молекулы аммиака	87
3.2.3	Оценка качества полученной <i>ab initio</i> поверхности потенциальной энергии	91
3.2.4	Краткий обзор результатов раздела 3.2	102
4	Расчет списков линий молекул H_2^{18}O и H_2^{17}O	104
4.1	Создание высокоточных полу-эмпирических ППЭ для молекул H_2^{17}O и H_2^{18}O в диапазоне 0-30000 cm^{-1}	105
4.1.1	Процедура оптимизации	105
4.1.2	Результаты оптимизации	107
4.2	Расчет псевдо-экспериментальных уровней энергии.	114
4.3	Сравнение результатов расчета с предыдущими работами	118
4.4	Краткий обзор результатов по Главе 4	120
	Заключение	123
	Список сокращений и условных обозначений	125
	Список публикаций по теме диссертации	127
	Литература	127
	Приложение	143
5.1	Функциональная форма для молекулы H_2O , полученная в Главе 2, разделе 2.2	143
5.2	Функциональная форма для молекулы H_2F^+ , полученная в Главе 3, разделе 3.1	150
5.3	Функциональная форма для молекулы NH_3 , полученная в Главе 3 разделе 3.2	157

Hartree Fock theory recovers 99 % of overall energy. But, lots of important chemistry happen in the remaining 1%.

K. Sahan Thanthiriwatte

Введение

Спектроскопия, основным предметом которой является изучение распределения интенсивности электромагнитного излучения по длинам волн или частотам, является главным инструментом для исследования уровней энергии, структуры атомов и молекул и их взаимодействия. Она отражает информацию о квантово-химических свойствах и строении молекул, о динамических процессах внутри- и межмолекулярного характера. Спектроскопия позволяет решить проблемы, связанные с идентификацией неизвестных веществ, исследованием их структурных особенностей и их различных комплексов. Анализ уровней энергии молекул позволяет точно определить молекулярные параметры, такие как характеристики равновесной конфигурации, потенциальные функции, потенциальный барьер для внутреннего вращения, для молекулярной инверсии, электродипольные моменты. Все это входит в задачи спектроскопии.

Подобного рода информация важна при решении многочисленных как чисто академических, так и прикладных задач, в частности, это задачи спектрального анализа, астрофизики, исследования свойств газов, плазмы, жидкостей и твердых тел. Важным направлением исследований, непосредственно определяющих точность интерпретации как астрофизических результатов, так и результатов дистанционного зондирования атмосферы, являются прецизионные измерения и расчеты параметров спектральных данных - частот линий, интенсивностей, параметров уширения и сдвигов линий давлением, столкновительных связей линий и их температурных зависимостей. Решить эти задачи только в рамках экспериментальных исследований не представляется возможным. Например, список линий для молекулы метана (список называется "10to10" [1]), который покрывает переходы до 18000 см^{-1} и рассчитан до вращательного квантового числа $J=39$, содержит 9.8 миллиардов переходов. Чтобы смоделировать спектр для каждого перехода, помимо частоты перехода и интенсивности, нужны еще параметры профиля линии, например, самоуширение и уширение водяным паром. Получить такой объем данных чисто экспериментально просто невозможно. Потребность в таких спектрах стимулировала быстрое и глубокое развитие теории, которая могла бы обеспечить соответствующее описание эксперимен-

тальных данных.

На данный момент теоретическая спектроскопия является фактически единственным источником данных для изучения и анализа экспериментальных данных со спутников и при моделировании поглощения в атмосферах планет. Расчеты энергетических уровней, частот центров линий поглощения и излучения позволяют проводить идентификацию спектров и рассчитывать теоретические списки линий. Это списки, состоящие из частот переходов и соответствующих им интенсивностей (коэффициенты Эйнштейна), а также квантовых чисел верхнего и нижнего состояний перехода.

Такие списки позволяют построить диаграмму спектра молекулы, на которой представлены только частоты переходов и соответствующие им интенсивности. Эти диаграммы часто, в том числе и в этой работе, называют спектрами, поскольку теоретически рассчитанная высокоточная диаграмма спектра будет выглядеть неотличимо от экспериментального спектра, зарегистрированного при низком давлении газа в диапазоне частот, ширина которого намного превышает ширину наблюдаемых линий. Приравнивание списка линий к спектру фактически означает, что вопрос формы линий исключается из рассмотрения. Это обосновано тем, что вопрос формы является общим фактором, видоизменяющим спектры молекул в зависимости от давления газа. Он является предметом совсем другой области спектроскопии, не затрагиваемой в данной работе.

Только теоретические списки линий могут предоставить необходимые данные в требуемом для моделирования спектров широком частотном и температурном диапазонах, и, например, используются для моделирования спектров поглощения планет и звезд. Для этих целей необходимы данные, описывающие все возможные переходы, в частотном диапазоне практически до диссоциации (глобальный расчет), а так как во многих случаях идет речь об высокотемпературных записях, то списки линий должны содержать и правильно описывать множество слабых по интенсивности линий. Расчетные списки линий должны быть полными. Они должны содержать всё множество существующих линий, учитывая все даже самые слабые по интенсивностям линий в определенном диапазоне.

В самом начале экспериментальных исследований технические возможности были ограничены и получаемые данные имели плохое спектральное разрешение и точность, что соответственно снижало требования к теоретическим результатам. С развитием технических возможностей, точность экспериментальных данных возрастает, что накладывает повышенные требования и к теоретическим данным, которые используются для анализа эксперимента.

Начиная с 90х годов прошлого столетия, в квантовой химии для оценки точности расчетов из первых принципов используют понятие спектроскопической точ-

ности, под которой в начале понималась погрешность (неточность) определения частот в 1 см^{-1} . Следует отметить, что обычно экспериментальная точность измерений по спектрам высокого разрешения превышает эту "спектроскопическую точность" на несколько порядков. Стандартные экспериментальные измерения колебательно-вращательных (КВ) переходов, например для молекулы воды, определяют погрешность измерения в 10^{-3} см^{-1} [2–4], однако такие оценки часто игнорируют систематические эффекты и верны лишь для одиночных сильных линий. Также измерения в различных лабораториях могут отличаться между собой на величину большую, чем заявленная погрешность измерения, в силу разности методики обработки экспериментальных данных. Опыт использования метода комбинационных разностей для анализа массива имеющихся колебательно-вращательных спектров молекул показал, что средняя экспериментальная точность составляет порядка 10^{-2} см^{-1} [5]. Подобная высокая точность экспериментальных спектральных данных предъявляет требования к точности теоретического описания, как частот переходов, так и интенсивностей.

Достижение такой высокой точности расчетов является "светлой целью" теоретической спектроскопии. Однако, надо учитывать, что линии в экспериментальных спектрах имеют конечную ширину, которая в основном определяется столкновительным и доплеровским механизмами уширения. При записи спектров высокого разрешения обычно соблюдают баланс между чувствительностью и разрешающей способностью. Амплитуды наблюдаемых линий растут с ростом давления исследуемого газа до тех пор, пока столкновительная ширина линии меньше доплеровской. Применение этого критерия, например, для регистрации спектра водяного пара вблизи диссоциации по О-Н связи при комнатной температуре дает оценку ширины линии на половине амплитуды в 0.24 см^{-1} .

Таким образом, достижение точности теоретических расчетов частот переходов в 0.1 см^{-1} будет означать, что предсказанная частота окажется в пределах контура экспериментально наблюдаемой линии. Это делает возможным детальный анализ даже весьма густых экспериментальных спектров. Поэтому в данной работе, говоря об экспериментальной точности, мы будем подразумевать согласие частот переходов в пределах 0.1 см^{-1} . Создание новой поверхности потенциальной энергии (ППЭ) из первых принципов (так называемой, *ab initio* ППЭ), на основе которой точность описания КВ уровней энергии составляет порядка 0.1 см^{-1} , является хорошим стартом для полу-эмпирической ППЭ, которая как раз и даст среднюю экспериментальную точность $\approx 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ воспроизведения уровней энергии. Прекрасным примером достижения реальной точности эксперимента на основе *ab initio* ППЭ, является полу-эмпирическая ППЭ - PES15K [6], которая создана на основе высокоточной *ab initio*

ППЭ [7].

Однако ни один из существующих методов теоретической спектроскопии не может обеспечить точность расчета частот переходов в 0.1 см^{-1} , без использования экспериментальных данных. Точность теоретических расчетов ограничена возможностями эксперимента. Подобная зависимость является слабым местом теоретических расчетов. Во-первых, потому что, несмотря на развитие возможностей эксперимента, точные измерения в широких частотных диапазонах все еще ограничены. Нет возможности гарантировать сохранение экспериментальной точности в тех диапазонах, где нет экспериментальных данных. Во-вторых, любые неточные измерения, если они использованы в теоретических расчетах, сразу влияют на экстраполяционные свойства этих расчетов. Поэтому теоретические методы, которые опираются в своих расчетах на использование экспериментальных данных, не отвечают все возрастающим требованиям к точности. Поэтому создание теоретического подхода, свободного от использования экспериментальных данных и гарантирующего достижение экспериментальной точности в любом частотном диапазоне, является актуальной и приоритетной задачей теоретической спектроскопии. Создание подобного теоретического подхода является первым шагом к созданию высокоточных, глобальных и полных КВ списков линий для большого числа молекул, что является необходимым для анализа атмосфер планет солнечной системы, экзопланет и атмосферы Земли. В частности, подобные расчеты необходимы, как для молекулы воды, так и для молекулы аммиака. Последние утверждения определяют **актуальность настоящей диссертационной работы**. Она посвящена теоретическим исследованиям и разработке метода расчета частот переходов из первых принципов с точностью, сравнимой с экспериментальной.

Целью настоящей диссертационной работы является повышение точности вариационных расчетов КВ уровней энергии малых молекул, находящихся в основных электронных состояниях, до значений, необходимых для полноценного теоретического описания спектров высокого разрешения рассматриваемых молекул. В основе этой задачи стоит получение высокоточных *ab initio* ППЭ. Для достижения этой цели необходимо решение ряда задач: прежде всего это - усовершенствование теоретического подхода к созданию *ab initio* ППЭ.

Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и приложения. Общий объем работы - 165 страницы, включая 15 рисунков, 27 таблиц. Список литературы состоит из 171 наименования.

Положения, выносимые на защиту

1. Расчет электронных энергий методом MRCI с дальнейшим учетом поправок к приближению Борна-Оппенгеймера: адиабатической и релятивистской, а также таких тонких эффектов, как квантово-электродинамическая и неадиабатическая поправки, позволяет повысить точность *ab initio* расчетов КВ уровней энергии малых молекул без использования экспериментальных данных. Применение представленного в работе подхода позволяет определять КВ уровни энергии молекул с числом атомов 3-5 и электронов до 20 со стандартным отклонением порядка 0.1 см^{-1} .
2. Применение представленного *ab initio* подхода для расчета уровней энергии молекулы воды позволяет определять КВ уровни основного изотополога H_2^{16}O в диапазоне от 0 до 15000 см^{-1} со стандартным отклонением порядка 0.1 см^{-1} . Сравнимая точность описания КВ уровней энергии достижима и для других изотопологов молекулы воды, в частности для H_2^{18}O , D_2^{16}O , HD^{16}O , T_2^{16}O .
3. Применение представленного *ab initio* подхода для расчета КВ уровней энергии иона H_2F^+ позволяет определять фундаментальные частоты этой молекулы со стандартным отклонением $\sigma=0.15 \text{ см}^{-1}$, что является самым точным результатом для существующих *ab initio* ППЭ.
4. Применение укороченной версии нового *ab initio* подхода для расчета КВ уровней молекулы NH_3 позволяет получить для энергий до 7000 см^{-1} стандартное отклонение $\sigma = 1.1 \text{ см}^{-1}$. Для энергий до 18000 см^{-1} и состояний с $\nu_2=0$ стандартное отклонение составляет $\sigma \approx 3 \text{ см}^{-1}$.
5. Оптимизация ППЭ молекулы воды позволяет рассчитать наиболее точные на данный момент (с сохранением полноты, присущей *ab initio* расчетам) списки линий для двух изотопологов: H_2^{17}O и H_2^{18}O в диапазоне от 0 до 30000 см^{-1} . Эти списки линий совместно с результатами вариационных расчетов для основного изотополога молекулы воды делают возможным предсказание с высокой точностью уровней энергии молекул H_2^{17}O и H_2^{18}O , еще не полученных из экспериментальных данных.

Научная новизна.

Проведенные в работе расчеты важны для фундаментальных исследований, объясняющих структуру уровней энергии молекул. Улучшение метода расчётов молекулярных уровней энергии приводит к увеличению точности расчета, что повышает достоверность полученных результатов.

1. Разработан новый теоретический подход для создания *ab initio* ППЭ для малоатомных молекул, с числом атомов от 3 до 5 и числом электронов до 20. Использование нового подхода позволяет определять КВ уровни энергии с точностью сравнимой с экспериментальной.
2. Создана новая *ab initio* ППЭ для молекулы воды H_2O . В диапазоне до 15000 см^{-1} впервые достигнута близкая к экспериментальной точность расчета КВ уровней энергии для пяти основных изотопологов молекулы воды (H_2^{16}O , H_2^{18}O , D_2^{16}O , HD^{16}O , T_2^{16}O) из первых принципов.
3. Получена новая *ab initio* ППЭ для молекулы H_2F^+ . Точность описания фундаментальных частот иона H_2F^+ сравнима с экспериментальной, что в 30 раз превышает результат всех предшествующих *ab initio* расчетов.
4. Сконструирована наиболее точная на настоящий момент *ab initio* ППЭ для молекулы аммиака. Новая *ab initio* ППЭ для NH_3 и его изотопологов позволяет производить предсказания КВ переходов с недостижимой ранее точностью для *ab initio* расчетов.
5. Впервые рассчитаны наиболее полные (по энергии до 30000 см^{-1} и для J до $J=50$) и точные списки КВ линий для молекул H_2^{17}O и H_2^{18}O . Точность новых расчетов хорошо экстраполируется в область высоких энергий, что позволит в дальнейшем легко интерпретировать новые экспериментальные данные. Побочным результатом расчетов является создание псевдо-экспериментальных КВ уровней энергии, дополняющих имеющийся к настоящему времени набор уровней, известных из экспериментальных данных.

Практическая ценность. Важным достижением этой работы является продвижение в развитии теоретической спектроскопии малых молекул. Разработан новый метод создания *ab initio* ППЭ, на основе которого становится возможным расчет КВ уровней энергии с точностью близкой к экспериментальной. Это значительное продвижение для достижения рекордной точности определения частот переходов, что является необходимым, как для интерпретации экспериментальных данных, так и для атмосферных приложений. Рассчитанные уровни энергии молекул H_2O , H_2F^+ , NH_3 и спектры молекул H_2^{17}O и H_2^{18}O открывают новые возможности для идентификации экспериментально полученных молекулярных спектров. Также расчетные молекулярные спектры можно использовать в большом количестве приложений: моделирование поглощения солнечного излучения в атмосфере, исследование спектра солнечных пятен, расчет прозрачности звездных атмосфер, астрофизические приложения и для анализа экспериментальных спектров. Определенные

спектроскопические характеристики молекул можно использовать при исследовании процессов горения, в лазерной физике и производстве сверхчистых материалов. Новые расчеты для H_2^{17}O и H_2^{18}O использованы в обновлении базы данных EXOMOL (<http://exomol.com>).

Личный вклад автора. Автором лично сделана систематизация и обобщение изложенного в Главе 1 материала многочисленных оригинальных статей и монографий по теме работы. Совместно с научным руководителем О.Л. Полянским автор участвовала в постановке задачи и дальнейшей разработке нового теоретического подхода для высокоточных *ab initio* расчетов уровней энергии малых молекул, представленного в Главе 2. Совместно с коллективом лаборатории участвовала в апробации нового подхода на примере молекулы воды, результаты представлены в разделе 2.2. Также основной объем результатов, сформулированных в главах 3, 4 данной диссертационной работы, получен либо самим автором, либо при его непосредственном активном участии. Автор также внес значительный вклад в получение теоретических данных, расчет *ab initio* точек и написание статей.

Краткое содержание диссертации

Во *введении* обоснована актуальность выбранной темы исследований, отмечена научная новизна, кратко изложено содержание каждой главы, приведены положения, выносимые на защиту.

Глава 1 посвящена обзору основных методов, применяемых в современной теоретической молекулярной спектроскопии. Описываются методы решения уравнения Шредингера для мало-атомных молекул, в частности для тех, которые представляют интерес в рамках данной работы. Описывается основное приближение - приближение Борна-Оппенгеймера, которое приводит к разделению переменных в уравнении Шредингера. Уравнение Шредингера для молекулы разделяется на два уравнения: электронное и ядерное уравнения Шредингера. Представлены различные методы решения электронного уравнения Шредингера, подход для решения ядерной задачи, который используется для расчетов в рамках данной диссертационной работы. В подразделе 1.1.2 кратко представлена процедура создания поверхности дипольного момента (ПДМ) с последующим расчетом интенсивностей. Раздел 1.2 посвящен созданию списков линий на основе уже рассчитанных частот переходов, из уровней энергии молекулы, и рассчитанных интенсивностей. В разделе 1.3 рассматриваются основные поправки к приближению Борна-Оппенгеймера, которые влияют на точность определения частот переходов (уровней энергии).

В *главе 2* в разделе 2.1 описан теоретический подход, состоящий из 8 компонент, использование которых позволит значительно продвинуться в достижении экспериментальной точности для расчетов КВ уровней энергии малых молекул. В разделе

2.2 описано первое применение метода на примере молекулы H_2^{16}O . В рамках работы создана *ab initio* ППЭ для молекулы воды, расчеты уровней энергии проведены до 15000 см^{-1} и стандартное отклонение составило 0.1 см^{-1} для основного изотополога молекулы воды. Новая *ab initio* ППЭ использована для расчетов уровней энергии 4 изотопологов, помимо основного. Точность определения уровней энергии сохраняется. Подобная точность расчета уровней достигнута без использования экспериментальных данных и является беспрецедентной.

В главе 3 приведена дальнейшая апробация подхода. Описывается расширение метода на другие малые молекулы. В разделе 3.1 и подразделе 3.1.1 описано применение подхода для создания высокоточной *ab initio* ППЭ для молекулярного иона H_2F^+ . В подразделе 3.1.2 представлено сравнение рассчитанных уровней энергии на основе новой ППЭ с результатами из предшествующих работ. В разделе 3.1.3 кратко сформулированы результаты расчетов для иона H_2F^+ на основе нового теоретического подхода. В разделе 3.2 изложена дальнейшая апробация подхода на примере молекулы NH_3 . В подразделе 3.2.1 описана процедура создания *ab initio* ППЭ для молекулы NH_3 . Увеличение размерности задачи, а именно увеличение числа внутренних координат, приводит к усложнению расчетов электронных энергий, поэтому использовать метод, представленный в разделе 2.1 Главы 2 полностью не представляется возможным. Для молекулы аммиака используется укороченная версия подхода и стандартное отклонение для расчетных КВ уровней энергии молекулы аммиака составляет 1 см^{-1} . В подразделе 3.2.3 приводятся оценки возможности достижения точности в 0.1 см^{-1} , при использовании полной версии подхода. Создана ППЭ для молекулы воды на том же уровне теории, что была использована для молекулы аммиака. Точность КВ уровней энергии молекулы воды с данным уровнем теории составляет 1 см^{-1} . В разделе 3.2.4 кратко сформулированы итоги расчетов для молекулы NH_3 с использованием нового подхода.

В главе 4 представлен пример расчета КВ списка линий молекулы. Рассчитаны аналоги списка линий ВТ2 (список линий для основного изотополога молекулы воды H_2^{16}O) в плане предела по частотам переходов и вращательному числу, для двух изотопологов молекулы воды H_2^{17}O и H_2^{18}O . Раздел 4.1.1 посвящен методике создания высокоточных полу-эмпирических ППЭ для обоих изотопологов. Представлены две разных процедуры создания полу-эмпирических ППЭ и приведено сравнение с существующими расчетами. В разделе 4.2 изложена процедура создания псевдо-экспериментальных уровней энергии, которые позволят создать точные списки линий, способные практически предсказывать уровни энергии, еще не измеренные экспериментально. Для широкого температурного диапазона от 0 до 6000К рассчитаны функции статистических сумм для обоих изотопологов. В разделе 4.3 продемонстри-

ровано сравнение новых списков линий с данными из базы данных HITRAN и с уже существующими списками линий. Показано, что на данный момент списки линий, полученные в рамках этой работы, являются самыми полными из существующих. Рассчитано множество слабых линий, отсутствие которых в старых списках линий становится заметным лишь для высоких температур.

В *заключении* сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Апробация результатов.

По тематике диссертации опубликовано 13 работ [7–19], включая 4 статьи в реферируемых журналах. Результаты диссертационной работы были доложены на 23 и 24 международных коллоквиумах по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Будапешт, Венгрия, 2013 и Дижон, Франция, 2015), 23 международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Болонья, Италия, 2014), на 69, 71 международных симпозиумах по молекулярной спектроскопии (Шампейн-Урбана, США, 2014 и 2016), на 13 и 14 конференциях по базе данных HITRAN (Кэмбридж, США, 2014 и Реймс, Франция, 2016), а также на 18 симпозиуме по спектроскопии высокого разрешения (Томск, Россия, 2015).

Степень достоверности работы. Достоверность полученных в диссертации результатов обуславливается высокой точностью воспроизведения с их помощью больших массивов экспериментальных данных, а также их хорошим согласованием с предшествовавшими настоящей работе расчетами других исследователей. Проведенная работа опирается на известные и апробированные методы, применяемые в теоретической молекулярной спектроскопии. Полученные результаты известны специалистам как в России, так и за рубежом; они неоднократно обсуждались на российских и международных конференциях, а также опубликованы в ведущих реферируемых научных журналах и в трудах конференций.

Автор считает своим приятным долгом выразить огромную благодарность своему научному руководителю О.Л. Полянскому за поддержку, большое количество плодотворных идей и стимулирующую роль на протяжении всей работы. Отдельно автор хочет выразить признательность Н.Ф. Зобову, своему второму научному руководителю, за постоянное внимание, участие и понимание. Хочется выразить особую благодарность М.Ю. Третьякову за обсуждение результатов диссертации и за неоценимую помощь на всех этапах работы над диссертацией. Отдельно хотелось бы поблагодарить своих родителей за их безграничное терпение, моральную поддержку и веру в автора.

Глава 1

Численные методы глобальных расчетов спектров молекул

Глобальный расчет спектров подразумевает вычисление всех энергетических состояний системы, т.е. требует решить уравнение Шредингера для системы. Стоит отметить, что в настоящее время существует лишь весьма ограниченный набор задач квантовой механики, которые можно отнести к числу решенных, а аналитическое решение уравнения Шредингера возможно лишь для ограниченного ряда систем. Для таких молекулярных систем, как вода, NH_3 или ион H_2F^+ , аналитически решить уравнение Шредингера невозможно, единственный вариант - это приближенное решение.

Общую схему численного расчета полного списка линий молекулы можно разбить на несколько последовательных этапов. Первоначально необходимо рассчитать уровни энергии молекулы. Этот процесс состоит из нескольких последовательных шагов. Сначала конструируют поверхность потенциальной энергии (ППЭ), используя эту ППЭ рассчитывают КВ уровни энергии молекулы, а также получают волновые функции. Расчеты уровней могут проводиться с помощью различных программ. В рамках данной работы для расчета КВ уровней энергии используются программы на основе вариационного принципа. Кратко вариационный принцип состоит в минимизации функционала энергии системы с использованием пробной волновой функции [20]. Это позволяет определить первое из собственных значений (энергию нормального состояния) как минимальное значение интеграла:

$$\delta \int \Psi \hat{H} \Psi^* dq = 0. \quad (1.1)$$

Интегрирование проводится по всему координатному пространству, а Ψ - пробная волновая функция. Соответственно чем ближе к реальной выбрана пробная функция,

тем точнее будет решение. Для получения собственных функций и энергий следующих состояний (после нормального) необходимо, чтобы искомые собственные функции были ортогональны волновой функции нормального состояния и соответствовали правилу нормировки:

$$\int \Psi \Psi^* dq = 1. \quad (1.2)$$

Чем точнее будут рассчитаны уровни энергии, тем точнее будут определены разности между ними, т.е. частоты переходов в списке линий. Следующий шаг - это расчет матричных элементов дипольных переходов. Процедура состоит из создания поверхности дипольного момента (ПДМ), с последующим расчетом матричных элементов, используя соответствующий программный код. Точность рассчитанных интенсивностей зависит как от точности и качества ПДМ, так и точности и качества ППЭ, фактически, чем точнее ППЭ и ПДМ, тем точнее будут финальные расчеты интенсивностей для большинства (стабильных, с точки зрения изменения интенсивностей при малых изменениях ППЭ или ПДМ, процедура представлена в работе [21]) линий. Соответственно для достижения высокой точности и полноты необходимо создать очень точные ППЭ и ПДМ, покрывающие широкий частотный и энергетический диапазоны.

В данной главе, носящей обзорный характер, приводится описание основных методов и подходов, применяемых в настоящей работе: приближение Борна-Оппенгеймера, методы решения электронного уравнения, в частности, метод MRСI, методы решения ядерного уравнения, поправки к приближению Борна-Оппенгеймера. Представлено описание процедуры создания поверхности дипольного момента с последующим расчетом интенсивностей на ее основе.

1.1 Создание поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) и дипольного момента (ПДМ) в приближении Борна-Оппенгеймера

1.1.1 Численное решение уравнения Шредингера (для создания ППЭ)

Уравнение Шредингера для молекулы имеет вид (1.3) [22]:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{r=2}^l \frac{\nabla_r^2}{m_r} + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{r,s=2}^l \nabla_r \cdot \nabla_s + V - E_{rve} \right\} \times \Phi_{rve}(X_2, \dots, Z_l) = 0. \quad (1.3)$$

Предполагается, что в молекуле l частиц (ядер и электронов), а E_{rve} и Φ_{rve} - энергии и волновые функции, соответственно. Здесь первый член отвечает внутримолекулярной кинетической энергии, а второй - это перекрестные члены, входящие во внутримолекулярную кинетическую энергию, где m_r - масса частицы (для электронов $m_r=m_e$), M - суммарная масса всех электронов и ядер молекулы, ∇_r, ∇_s - операторы Гамильтона, а V - потенциальная энергия. Уравнение Шредингера в виде 1.3 трансформируется из бесспинового колебательно-вращательного уравнения Шредингера. В уравнении 1.3 оператор внутримолекулярной кинетической энергии выражен первыми двумя членами, а третий член в получившемся уравнении отвечает электростатическому потенциалу. Схематично ход решения уравнения Шредингера численными методами можно разбить на три этапа, а именно:

1. Введение приближений, упрощающих решение. Основное приближение, допускающее разделение переменных, относящихся к ядрам и к электронам, это приближение Борна-Оппенгеймера. Получается два уравнения, одно описывает движение электронов, второе отвечает за движение ядер.
2. Решение полученных приближенных уравнений Шредингера с разделенными переменными.
 - (a) Решение задачи электронного движения
 - (b) Решение задачи ядерного движения

В обоих случаях существуют различные методы, которые будут рассмотрены подробнее ниже.

3. Корректировка полученного приближенного решения, путем внесения поправок к приближению БО. Рассматриваются как основные, наиболее значимые поправки по величине вклада в значения КВ уровней энергии: это адиабатическая (учет скоррелированности движения ядер и электронов) и релятивистская (учет конечности скорости света) поправки, так и более тонкие эффекты, как неадиабатическая, квантово-электродинамическая поправки и спин-орбитальные эффекты.

Рассмотрим эти этапы подробнее.

1.1.1.1 Введение приближений и разделение переменных.

Есть два возможных подхода к решению уравнения Шредингера: "прямой" и "непрямой". "Прямой" метод является численным и не использует каких-либо апри-

орных сведений или интуитивных представлений о молекуле. Однако у подобного метода есть недостаток. В таком подходе решить уравнение с точностью эксперимента не представляется возможным, поскольку, это требует слишком больших вычислительных мощностей и возможно лишь для самых простейших систем, таких как H_2^+ или H_2 [23, 24]. В данной работе будет использоваться "непрямой" метод. В таком подходе собственные волновые функции системы (Φ_{rve}) представляются линейными комбинациями базисных функций. Базисные функции выбираются таким образом, чтобы они максимально напоминали собственные функции в той мере, в какой это возможно. Определение стартовых базисных функций осуществляется с помощью приближений, упрощающих гамильтониан молекулы. Гамильтониан молекулы можно всегда упростить до такой степени, что отвечающее ему уравнение Шредингера решается аналитически, соответственно стартовые базисные функции являются результатом аналитического решения.

Основное приближение, которое используется при таком подходе к решению уравнения Шредингера — это приближение Борна-Оппенгеймера. Оно основано на том, что масса ядра значительно превышает массу электрона, вследствие чего скорость движения ядер мала по отношению к скорости движения электронов. В результате медленно движущиеся ядра образуют электростатическое поле, в котором с намного большей скоростью движутся электроны, успевающие „мгновенно“ подстроиться к любому изменению координат ядер. В рамках приближения БО уравнение Шредингера разделяется на 2: электронное и ядерное. Соответственно полная волновая функция молекулы может быть выражена в виде произведения электронной и ядерной волновых функций:

$$\Phi_{rve} = \Phi_{elec}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_{elec})\Phi_{rv}(\mathbf{R}_N), \quad (1.4)$$

где колебательно-вращательная волновая функция Φ_{rve} выражается через приближенно разделенные $\Phi_{elec}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_{elec})$ - электронную и $\Phi_{rv}(\mathbf{R}_N)$ - ядерную волновые функции. \mathbf{R}_N - ядерные координаты, \mathbf{r}_{elec} - электронные координаты.

1.1.1.2 Решение приближенных уравнений Шредингера.

Полученные уравнения, электронное и ядерное, решаются последовательно следующим образом. Сначала для множества фиксированных геометрических конфигураций ядер (относительное расположение ядер в пространстве) решается электронное уравнение. Т.е. для каждой выбранной конфигурации ядер решается электронное уравнение, считая что электроны движутся в поле, созданном ядрами и остальными электронами, рассчитывается энергия основного электронного состояния. Электронные энергии и волновые функции зависят от выбранной конфигурации, т.е. зависят

от координат ядер как от параметров. С точки зрения колебательно-вращательного (ядерного) уравнения Шредингера энергия, полученная из решения электронного уравнения, выступает в роли потенциала. В этом поле и происходит движение ядер. Решения электронного уравнения, зависящие от координат ядер, как от параметров, называют функцией потенциальной энергии или поверхностью потенциальной энергии (ППЭ, англ. PES). Когда ППЭ сконструирована, решается ядерное уравнение и рассчитываются КВ уровни энергии молекулы.

1.1.1.2.1 Решение электронного уравнения Шредингера. Электронное уравнение Шредингера имеет вид (1.5):

$$[\hat{T}_e^0 + V(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_{elec})]\Phi_{elec}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_{elec}) = V_{elec}(\mathbf{R}_R)\Phi_{elec}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_{elec}). \quad (1.5)$$

Подробно различные методы решения электронного уравнения Шредингера описываются в [25, 26]. Решение электронного уравнения Шредингера, а фактически построение ППЭ, возможно двумя способами: *ab initio* (из первых принципов) или полу-эмпирическим. Полу-эмпирические ППЭ конструируются на основе *ab initio* ППЭ с использованием экспериментальных данных, тогда как для создания *ab initio* поверхности сведения, полученные из наблюдаемых спектров, не используются. Создание полу-эмпирической ППЭ заключается в задании потенциальной поверхности в форме некоторой многомерной аналитической функции, параметры (численные коэффициенты) которой определяются из критерия наилучшего описания значений энергий, полученных из экспериментальных данных. Экспериментально определяются именно частоты переходов в спектрах, но анализ этих экспериментальных спектров позволяет получить уровни энергии для разных J (вращательное квантовое число). Полу-эмпирический метод позволяет рассчитывать спектры молекул с лучшей точностью, но в ограниченном диапазоне, определяемом экспериментальными данными, использованными для получения ППЭ, это существенно ограничивает экстраполяционные свойства таких расчетов. *Ab initio* расчеты лишены этого недостатка, поэтому для анализа новых данных, лежащих в новых энергетических диапазонах, предпочтительнее использовать *ab initio* ППЭ.

Существует множество методов для создания *ab initio* ППЭ. Стоит уточнить, что в приближении БО считается, что за время, характерное для периодических движений электронов, смещение ядер не оказывает какого-либо влияния на движение электронов, определяемое лишь положением (конфигурацией) ядер. Следует учесть, что если электронные состояния расположены близко друг к другу по сравнению с разницей между энергиями колебательных состояний, то приближение Борна-Оппенгеймера может нарушаться, т.е. приближение приемлемо лишь для изо-

лированных электронных состояний молекулы. Кроме того, в электронном уравнении Шредингера отсутствуют слагаемые, которые отвечают за кинетическую энергию ядер, поскольку масса ядер значительно превышает массу электронов, так что можно считать, что ядра покоятся.

Если стоит задача повышения точности расчета КВ уровней энергии молекулы до экспериментальной - необходимо учесть взаимосвязь электронных движений, конечность скорости света, а также более тонкие эффекты, как одноэлектронный сдвиг Лэмба и влияние возбужденных электронных состояний. Это делается с помощью поправок к приближению Борна-Оппенгеймера, которым посвящен раздел 1.3. Теперь рассмотрим различные способы решения электронного уравнения Шредингера. В зависимости от выбранного способа точность решения будет значительно отличаться.

1. Метод независимых частиц

Это - самый простой вариант. Метод является основополагающим [27, 28] и используется как стартовая точка для множества других методов, в частности для метода Хатри-Фока. В рамках метода независимых частиц считается, что все электроны полностью независимы друг от друга. Отдельные уравнения Шредингера решаются для каждого электрона, а многоэлектронная волновая функция выражается через произведение одноэлектронных волновых функций ($\psi_\alpha(\mathbf{r})$, $\psi_\beta(\mathbf{r})$), которые называются молекулярными орбиталями.

Для учета наличия спина нужно скомбинировать орбитальные функции электронов с электронными спиновыми функциями, это позволит уточнить решение электронного уравнения. Электрон имеет спин $\frac{1}{2}$, соответственно квантовое число, определяющее проекцию спина на ось, может принимать два значения: $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$, это дает две возможные спиновые функции ($\alpha(\omega)$, $\beta(\omega)$, где ω - спиновая координата электрона). Чтобы обеспечить выполнение принципа Паули, используют базис из многоэлектронных волновых функций, представленных в виде определителя Слэтера (1.6). Перестановка двух строк определителя эквивалентна перестановке пространственных координат и спиновых координат двух электронов. Подобная перестановка приводит к изменению знака всей функции, что и обеспечивает выполнение принципа. Любая молекулярная орбиталь в определителе представлена не более двух раз. Если это произошло дважды, она один раз умножается на спиновую функцию α и один раз - на β . Но если молекулярная орбиталь будет использована, например, трижды, она окажется дважды умноженной на одну из спиновых функций, тогда в определителе Слэтера будет два одинаковых столбца, а такой определитель будет

равен нулю, что автоматически означает отсутствие таких решений. Определитель Слэтера (детерминант) можно использовать как нулевое приближение для многоэлектронных волновых функций. Одноэлектронные произведения молекулярных орбиталей и спиновых функций называются спин-орбиталями - $\psi_\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega)$ и $\psi_\beta(\mathbf{r})\beta(\omega)$.

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N) = \Psi_{HF} = \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{X}_1) & \chi_2(\mathbf{X}_1) & \chi_N(\mathbf{X}_1) \\ \chi_1(\mathbf{X}_2) & \chi_2(\mathbf{X}_2) & \chi_N(\mathbf{X}_2) \\ \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(\mathbf{X}_N) & \chi_2(\mathbf{X}_N) & \chi_N(\mathbf{X}_N) \end{vmatrix} \quad (1.6)$$

Здесь $X = (\mathbf{r}, \omega)$, а N - число электронов. Каждая χ_i в формуле 1.6- это спин-орбиталь, которую в самом общем случае можно также записать как комбинацию одноэлектронных спин-орбиталей следующим образом: $\chi(\mathbf{X}) = \psi_\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega) + \psi_\beta(\mathbf{r})\beta(\omega)$.

Улучшить описание электронных движений можно при учете взаимодействий между электронами. Один из способов - это метод самосогласованного поля (ССП, англ. Self Consistent Field approximation, SCF) или его также называют метод Хартри-Фока (англ. Hartree-Fock method, HF).

2. Метод самосогласованного поля (еще называется методом Хартри-Фока-Рутана)

В рамках приближении СПП считается, что каждый из электронов движется в поле ядер и в поле, создаваемом всеми остальными электронами. Электронная волновая функция представляется одним определителем Слэтера (см. формулу (1.6)). Молекулярные орбитали ($\psi(\mathbf{r})$), которые используются для построения определителя, представляются в виде линейной комбинации базисных функций: $\psi_k(\mathbf{X}) = \sum_{\mu=1}^{N_b} C_{\mu k} \chi_\mu(\mathbf{X})$, где N_b - это число базисных функций. Коэффициенты этого разложения как раз и необходимо определить в рамках приближения метода СПП. Это называют представлением молекулярной орбитали в форме ЛКАО (линейная комбинация атомных орбиталей). В качестве базисных функций можно выбрать т.н. орбитали слэтеровского типа. Они близки к собственным функциям одноэлектронного атома и имеют то же обозначение $1s$, $2s$, $2p_x$ и т.д. Например, функция $1s$ орбитали:

$$\chi_{1s}(r^{(\alpha)}) = \sqrt{\frac{\zeta_1^3}{\pi}} \exp(-\zeta_1 r^{(\alpha)}). \quad (1.7)$$

Индекс α отмечает на каком ядре системы расположен центр системы координат, в которых записана орбиталь. Параметр ζ_1 - имеет фиксированное значение [29], которое изначально оптимизируется путем расчетов свободных атомов заданных элементов методом ССП. В подобных расчетах $\chi_\mu(\mathbf{X})$ рассматриваются как атомные орбитали, из которых строится определитель Слэтера.

Чаще используются орбитали гауссова типа:

$$g_{n_x n_y n_z}(r^\alpha, \zeta_{GTO}) = N_{n_x n_y n_z} (x^{(\alpha)})^{n_x} (y^{(\alpha)})^{n_y} (z^{(\alpha)})^{n_z} \exp \left[-\zeta_{GTO} (r^{(\alpha)})^2 \right], \quad (1.8)$$

где n_x, n_y, n_z - неотрицательные целые числа, комбинация которых определяет, какой это тип орбитали. Например при $n_x=n_y=n_z$ - это s-орбиталь, $n_x+n_y+n_z=1$ - p-орбиталь, $n_x+n_y+n_z=2$ - d-орбиталь и т.д. $N_{n_x n_y n_z}$ - нормировочный множитель, а ζ_{GTO} - параметр, аналогичный параметру ζ_i для орбиталей слэтеровского типа. Орбитали гауссова типа также центрированы на заданном ядре α , т.е. центр масс расположен на заданном ядре α ($r^{(\alpha)} = \sqrt{(x^{(\alpha)})^2 + (y^{(\alpha)})^2 + (z^{(\alpha)})^2}$).

Использование орбиталей гауссова типа обусловлено удобством расчетов. Сами расчеты методом ССП основаны на вариационном принципе. На его основе вводится система уравнений (уравнения Рутана), из решения которых и определяются самосогласованные коэффициенты $C_{\mu k}$. Система уравнений Рутана имеет следующий вид:

$$\sum_{\nu=1}^{N_b} (F_{\mu\nu} - \epsilon_k S_{\mu\nu}) c_{\nu k} = 0. \quad (1.9)$$

Здесь $F_{\mu\nu}$ - элементы $N_b \times N_b$ матрицы Фока, $\mu = 1, \dots, N_b$, $S_{\mu\nu}$ - интегралы перекрытия атомных орбиталей, ϵ_k - орбитальная энергия. Элементы матрицы Фока проще рассчитываются, если использовать в качестве базисных функций орбитали гауссова типа. Значения коэффициентов разложения $C_{\mu k}$ первоначально выбираются произвольно, затем на основе итерационной процедуры они пересчитываются с каждой новой итерацией до тех пор, пока не достигают таких значений, которые не изменяются при последующих итерациях. Это и есть самосогласованные коэффициенты.

По сравнению с моделью независимых частиц метод ССП в какой-то мере учитывает вклад электрон-электронного взаимодействия, поскольку учтена потенциальная энергия, возникающая из-за электростатического взаимодействия между электронами. Для уточнения модели ССП необходимо учесть скоррелированное (совместное) движение электронов - это позволяют сделать методы конфигурационного взаимодействия (КВ, англ. CI). На основе метода ССП вво-

дится понятие энергии корреляции, которая записывается в виде:

$$E_{corr} = E - E_{HF}. \quad (1.10)$$

Т.е. это разница между энергией точного решения электронного уравнения и энергией на основе метода HF.

1.1.1.2.1.1 Наборы базисных функций Выбор набора базисных функций так же важен, как и выбор метода для решения электронного уравнения Шредингера. Минимально возможный базисный набор включает в себя по одной базисной функции для каждого типа орбиталей, которые заняты в атоме, составляющем изучаемую молекулу. Таким образом, если в атоме занята хоть часть p орбитали, необходимо включить 3 функции p -типа (угловой момент $L = 1$, у него три компоненты $m_L = -1, 0, 1$, что соответствует p_x, p_y, p_z), если занята d орбиталь, то 5 функций d -типа.

Как пример, атом углерода - C. Его электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^2$, соответственно минимальный базисный набор включает в себя $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ ($2p(3)$) орбитали, в итоге 5 орбиталей. Все последующие базисные наборы принимают минимальный базисный набор за основу. Для приближения к точному решению на основе вариационного принципа можно увеличить размер базисного набора. Базисный набор Dz (Double Zeta) формируется как удвоение базисных функций каждого типа для орбиталей каждого атома (для атома углерода - это $1s, 1s', 2s, 2s', 2p(3), 2p(3)'$, где базисные функции со штрихом отличаются от базисных функций без штриха значением орбитальной экспоненты - ζ), а Tz (Triple Zeta) - утроение базисных функций и так далее. Существует множество различных базисных наборов, например есть базисные наборы которые точнее учитывают орбитали валентных электронов (символ - "V" в базисных наборах), игнорируя электроны на самых низких орбиталях, используя для их описания минимальный базисный набор. Есть классы базисных наборов, учитывающие дополнительные орбитали более высоких угловых моментов (символ "p" в базисных наборах), которые обычно не заняты или же базисные наборы, включающие особенности распределения электронной плотности. Возможны различные комбинации базисных наборов.

На данный момент наиболее широкое распространение получили скомбинированные базисные наборы, создание которых рассматривалось в работе [30]. Эти базисные наборы обозначаются aug-cc-pVNZ (aug-cc-pwCVNZ), где N=D, T, Q, 5, 6 и т.д. (Double Zeta, Triple Zeta и т.д.). Префикс "aug" - обозначает до-

бавление дополнительных орбиталей, которые учитывают особенности распределения электронной плотности, их еще называют диффузными. "сс-р" - это добавление дополнительных орбиталей, с учетом более высоких угловых моментов, которые должны уменьшать энергию корреляции (correlation-consistent polarized). "V" - учет только орбиталей валентных электронов, "CV" - учет взаимодействия валентных и не валентных электронов (core valence). "wCV" - акцентирует внимание лишь на взаимодействии между не валентными и валентными электронами, игнорируя взаимодействие не валентных электронов между собой (weighted core valence). Основная идея, в том, что добавление дополнительных орбиталей должно, как уменьшать энергию корреляции, так и приближать создаваемый базисный набор к пределу полного базисного набора (CBS - complete basis set). Максимальный базисный набор, вставленный в программные коды квантовохимических программ - это aug-сс-рCV6z. Используемый базисный набор выбирается в зависимости от целей задачи, необходимой точности расчетов и имеющихся компьютерных ресурсов.

3. Методы конфигурационного взаимодействия

Методы CI учитывают возможные конфигурации электронов (распределение электронов по молекулярным орбиталям). В результате применения метода ССП создается множество молекулярных орбиталей, причем не все они участвуют в построении определителя Слэтера, описывающего основное состояние молекулы. Те из орбиталей, что нужны для построения детерминанта в методе ССП, называются "занятыми" а остальные, не участвующие, в построении для основного состояния, называют "виртуальными" . Эти орбитали тоже можно использовать для построения определителя Слэтера, однако они уже не будут отвечать основному состоянию, а будут возбужденными по отношению к однодетерминантной функции основного состояния. Из определителя Слэтера для основного состояния они получаются замещением некоторого числа занятых орбиталей на то же число виртуальных орбиталей. Возможны 1-,2-,3-,... - кратно возбужденный определитель, в зависимости от числа занятых орбиталей замещенных на виртуальные.

Это продемонстрировано на рисунке 1.1, где представлены различные возможные комбинации возбужденных детерминантов, в зависимости от спина электрона. S - однократно возбужденный детерминант, D - двукратно возбужденный детерминант и т.д.. На этом рисунке представлены два различных однократных возбуждения (S-type), они соответствуют возбуждениям электронов с различными спинами (α , β), аналогично это выглядит и для 2-, 3- и т.д. кратно

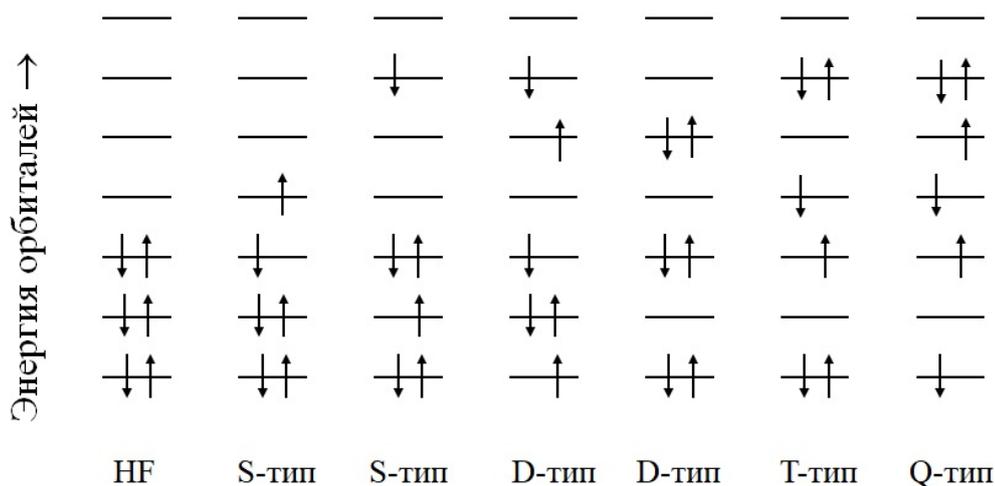


Рис. 1.1: Возбужденные определители Слэтера на основе ССП метода.

возбужденных детерминантов.

Волновая функция в методе CI - это линейная комбинация определителей Слэтера. В общем случае решение электронного уравнения Шредингера можно записать следующим образом (1.11):

$$\Psi = a_0 \Phi_{HF} + \sum_{i=1} a_i \Phi_i, \quad (1.11)$$

где a_0 обычно примерно равно единице. При конечном числе молекулярных орбиталей, можно построить лишь конечное число определителей Слэтера. Если для построения матричного представления используются все возможные определители, то говорят, что расчет проведен в приближении полного конфигурационного взаимодействия и получено "точное решение" уравнения Шредингера. Однако это слишком затратно по времени и для систем с большим числом электронов представляется практически невозможным. На число используемых определителей накладывают ограничения и говорят, что в таком случае расчет проведен в приближении ограниченного CI. Отметим, что "точное решение" здесь понимается только в том смысле, что учтены все молекулярные орбитали, а неточности связаны с ограничениями приближения Борна-Оппенгеймера (не учтены релятивистские эффекты и ядра считаются бесконечно тяжелыми).

Метод CI "двумерный", т.е. чем больше базисный набор и чем больше определителей используется - тем точнее решение. Под базисным набором здесь стоит

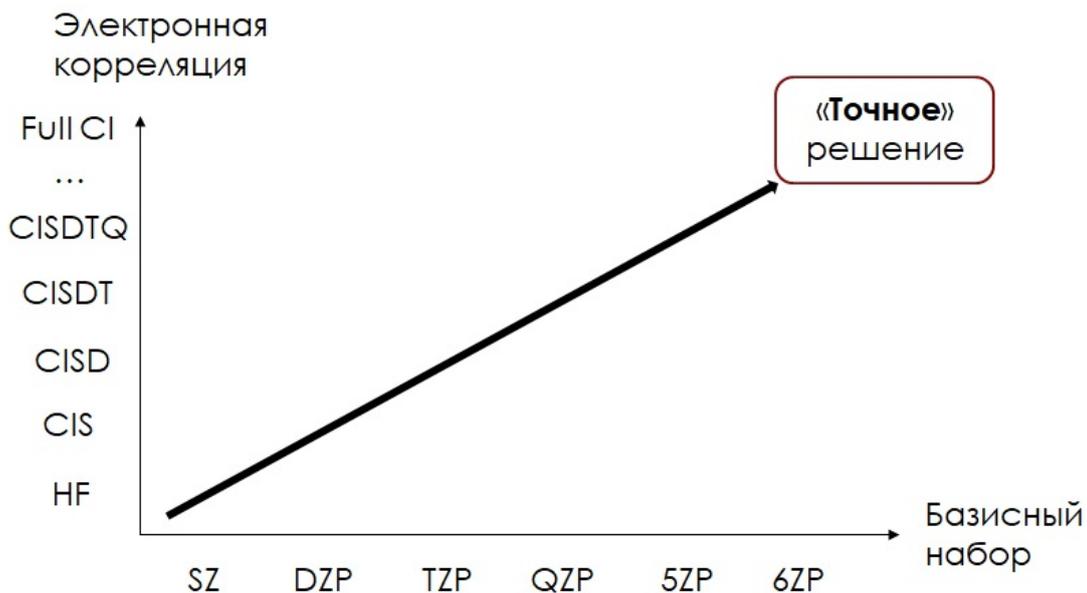


Рис. 1.2: Сходимость к точному решению электронного уравнения Шредингера.

понимать число молекулярных орбиталей, а точнее число атомных орбиталей, которые формируют молекулярные орбитали. Это продемонстрировано на рисунке 1.2. По оси абсцисс отложен базисный набор атомных орбиталей, а по оси ординат модель метода CI, с учетом только 1-кратных возбуждений определителя Слэтера (CIS - CI Single), 2-кратных возбуждений определителя Слэтера (CISD - CI Single Double) и т.д.. Соответственно чем больше атомных орбиталей используется, тем больше молекулярных орбиталей возможно составить и чем больше возможных возбуждений учтено, тем ближе полученное решение к "точному" .

Существует множество способов отбора "наиболее важных" определителей Слэтера, которые должны участвовать в формировании волновых функций. В частности, можно ограничиться только теми, которые отвечают возбуждениям валентных электронов, это называется "frozen-core" (замороженное ядро) приближением. Такой подход не дает точного решения, но в ряде случаев является достаточным. Метод CI имеет определенные ограничения, в частности это проблема медленной сходимости разложения по числу определителей. Другая проблема возникает с описанием областей конфигурационного пространства в окрестности точек, где два электрона имеют близкие пространственные координаты. Вблизи подобных точек точная волновая функция имеет специфическую

форму с изломом, а метод CI неточно воспроизводит подобное поведение.

Следует сказать несколько слов об электронной корреляции. Она делится на статическую и динамическую. Динамическая составляющая отвечает внутренней корреляции электронов, например, между спаренными электронами, располагающимися на одной орбитали. Статическая часть определяется электронами, которые "избегают" друг друга или теми, что находятся на разных орбиталях. Статическая корреляция существенна в случаях, когда наблюдаются эффекты вырождения, например, когда различные орбитали имеют близкие энергии. К сожалению, не существует однозначного способа разделить оба типа корреляции. Однако эти понятия являются удобными для описания эффектов корреляции. Далее представлены два наиболее точных метода, на основе CI подхода.

- (а) Метод мульти-конфигурационного самосогласованного поля (англ. Multi-Configuration Self-Consistent Field, MCSCF)

Фактически это тот же метод CI, но в нем оптимизируются не только коэффициенты перед детерминантами, но и сами молекулярные орбитали, на основе вариационного принципа. Процедура оптимизации так же итерационна, как и в методе ССП. Из-за увеличения числа варьируемых параметров расчеты методом MCSCF имеют тенденцию медленно сходиться, так как правильному решению отвечает значение, соответствующее глобальному минимуму. Как во всех методах типа CI, выбор конфигураций, которые необходимо учесть в расчетах, является важной задачей. В случае MCSCF молекулярные орбитали делятся на "активные" и "неактивные". Активные - это орбитали, наиболее высокие энергетически, полностью занятые, и самые энергетически низкие из незанятых орбиталей. Неактивные орбитали - это все остальные. Те орбитали, что считаются активными выбираются вручную, их набор называется полным активным пространством (англ. Complete Active Space, CAS), как это представлено на рисунке 1.3. Выбор CAS - это серьезная творческая задача, во многом определяющая последующую точность расчетов. Этот выбор ограничивает число орбиталей и электронов, которые будут задействованы в расчетах. В пределах выбранных орбиталей реализуется FCI (англ. Full Configuration Interaction, Полное Конфигурационное Взаимодействие), т.е. учитываются все возбуждения.

Данный подход склонен завышать энергии. Наилучшая реализация дан-

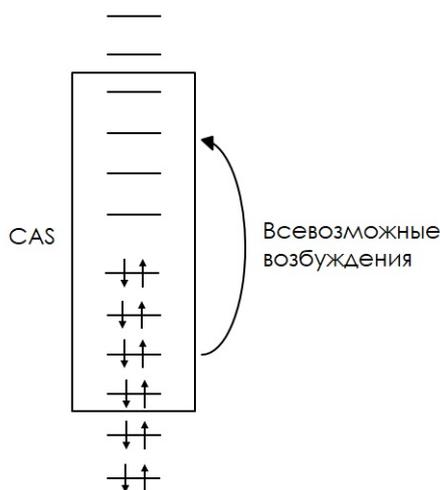


Рис. 1.3: Иллюстрация выбора CAS.

ного типа методов - это метод CASSCF (англ. Complete Active Space Self-Consistent Field, Полное Активное Пространство Самосогласованного Поля). Стоит отметить, что разделение на статическую и динамическую энергии корреляции несколько отличается от тех, что были даны в рамках метода CI. Здесь статическая корреляция отвечает возможности иметь частично занятые орбитали, в тех случаях, когда можно принудительно полностью заполнить орбитали, а также когда одна или несколько конфигураций имеют близкие энергии (эффекты вырождения). Остальная часть энергии отвечает динамической части энергии корреляции.

- (b) Метод мульти-референсного конфигурационного взаимодействия (англ. Multi Reference Configuration Interaction, MRCI)

В упоминавшихся ранее CI методах, как стартовые используются молекулярные орбитали из метода ССП. Именно на их основе учитываются все возможные возбуждения. В методе MRCI, вместо молекулярных орбиталей метода ССП, используются волновые функции метода MCSCF. В таком случае вариация метода MRCI, например, MR-CISD (англ. Multi Reference Configuration Interaction Single Double) включает возбуждение одного или двух электронов из всех детерминантов, что участвуют в формировании MCSCF. Если волновую функцию, например, в методе CASSCF записать следующим образом:

$$\Psi_{CAS-SCF} = \sum_{R=1}^{N_c} C_R \Phi_R, \quad (1.12)$$

где N_c - число возможных конфигураций, то волновая функция в методе MR-CI с учетом только однократных и двукратных возбуждений (MR-CISD) будет выглядеть так:

$$\Psi_{MR-CISD} = \sum_{R=1}^{N_c} c(R) \Phi_R + \sum_{R=1}^{N_c} \sum_{ix} c_i^x(R) \Phi_i^x(R) + \sum_{R=1}^{N_c} \sum_{ijxy} c_{ij}^{xy}(R) \Phi_{ij}^{xy}(R). \quad (1.13)$$

Здесь $\Phi_i^x(R)$ - однократно возбужденный детерминант, $\Phi_{ij}^{xy}(R)$ - двукратно возбужденный детерминант. Индексы i, j - пробегают по всем занятым орбиталиям, а x, y - по всем незанятым орбиталиям. Волновые функции метода MR-CI точны, но с точки зрения компьютерных ресурсов - это очень затратный метод. Существует несколько подходов к уточнению MR-CISD, часть из них влияет только на величину энергии, другие непосредственно меняют сами волновые функции. Соответственно в первом случае рассчитываются MR-CISD энергии, а затем их уже корректируют. Для методов второго типа характерно внесение изменений уже на этапе расчета MR-CISD энергий.

Здесь будут рассмотрены только методы корректирующие рассчитанную энергию. Главная идея коррекции состоит в учете, а точнее в более правильном описании возбуждений, выше двукратного.

$$E_{corr} = E_{corr}(CISD) + \Delta E. \quad (1.14)$$

Методов коррекции всего два:

- Коррекция - Davidson

В 1974 в работе [31] представлена эмпирическая формула для описания высоких возбуждений, полученная на основе расчетов для N_2 :

$$\Delta E_{Davidson} = (1 - C_0^2) \times E_{corr}(CISD), \quad (1.15)$$

где C_0 - коэффициент, который берется из расчетов методом HF. В дальнейшем эта формула использовалась в множестве расчетов и давала хорошие результаты. Однако, в 1977 в работе [32] указано, что в 1955 г. уже была представлена более корректная формула для учета высоких корреляций:

$$\Delta E_{Ren.-Davidson} = \frac{(1 - C_0^2)}{C_0^2} \times E_{corr}(CISD). \quad (1.16)$$

В данной форме поправка вставлена в квантовохимические программы, типа MOLPRO [33].

- Коррекция - Pople

В работе [34] была представлена еще более совершенная форма поправки, она носит название одного из авторов - Pople и записывается следующим образом:

$$\Delta E_{Pople} = \left(\frac{\sqrt{n^2 + 2n \tan(2\theta)^2} - n}{2(\sec 2\theta - 1)} - 1 \right) \times E_{corr}(CISD). \quad (1.17)$$

Здесь n - это число скоррелированных электронов, а $\theta = \arccos(C_0)$.

Стоит отметить, что уже для систем с числом электронов порядка 10 эти три поправки (1.15-1.17) имеют примерно одинаковые величины.

4. Метод связанных кластеров (англ. Coupled Cluster, CC)

Существует еще один класс методов решения электронного уравнения, дающих очень хорошие результаты расчетов, - это метод связанных кластеров. Одна из его версий, а точнее CCSD(T) (Coupled-Cluster Singles and Doubles plus perturbative Triples) - считается "золотым стандартом" квантовой химии, который в сочетании с экстраполяцией к бесконечному базисному набору дает лучшие результаты при расчетах ППЭ. В статье [35] исследуется вопрос точности этого метода на основе расчетов для 24-х малых молекулярных систем, со слабыми взаимодействиями между составляющими, например, димер воды или димер метана. Класс этих методов исходит из предположения, что приближение HF является хорошей стартовой точкой для дальнейших расчетов.

Основная идея метода — это включить все поправки заданного типа. Т.е. если записать оператор возбуждения и использовать волновую функцию из приближения HF, то получим,

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_{N_{elec}}, \quad (1.18)$$

где индекс характеризует кратность возбуждения.

$$\Psi_{CC} = e^T \Phi_0, \quad (1.19)$$

где Φ_0 - волновая функция из приближения HF.

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{K!} T^k. \quad (1.20)$$

Используя уравнения (1.18) и (1.20) получим выражение для экспоненциального оператора e^T :

$$e^T = 1 + T_1 + (T_2 + \frac{1}{2}T_1^2) + (T_3 + T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3) + (T_4 + T_3T_1 + \frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_2T_1^2 + \frac{1}{24}T_1^4) + \dots \quad (1.21)$$

Фактически данный метод дает возможность разделить все вклады от различных типов возбуждений. За двукратное возбуждение отвечают два члена $T_2 + \frac{1}{2}T_1^2$, трехкратное возбуждение описывается суммой трех членов $T_3 + T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3$ и т.д.. Однако если мы используем орбитали из приближения HF, то член T_1 обычно не равен нулю, но он очень мал и им можно пренебречь, особенно когда он возводится в квадрат или куб. При таком выборе орбиталей члены содержащие T_2 , T_3 и их различные вариации, например, T_2^2 , обычно доминируют. Члены более высокого порядка T_n , $n > 4$ очевидно пренебрежимо малы, так как фактически описывают ситуацию, когда n электронов взаимодействуют друг с другом одновременно. Однако при росте числа электронов в системе учет членов более высоких порядков, например, $n = 4, 5$ становятся существенным фактором для достижения заданной точности расчетов.

Основной проблемой метода CC является то, что учесть все члены разложения невозможно. Степень разложения необходимо ограничить. Реализации метода CC различаются именно порядком максимально учтенного возбуждения. Если используются только первые два члена разложения $T = T_1 + T_2$ - это метод CCSD (Coupled Cluster Single Double - Связанные кластеры, однократные и двукратные возбуждения). Экспоненциальный оператор из уравнения (1.21) для метода CCSD записывается следующим образом:

$$e^{T_1+T_2} = 1 + T_1 + (T_2 + \frac{1}{2}T_1^2) + (T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3) + (\frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_2T_1^2 + \frac{1}{24}T_1^4) + \dots \quad (1.22)$$

К главному недостатку метода CCSD можно отнести не полный учет двукратного возбуждения, форма записи экспоненциального оператора не включает все возможные члены с T_2^2 .

Следующий уровень - это учет трехкратных возбуждений, а именно T_3 , $T = T_1 + T_2 + T_3$, метод CCSDT (англ. Coupled Cluster Single Double Triple- Связанные кластеры, однократные, двукратные и трехкратные возбуждения). Возможен учет и более высоких возбуждений, однако с точки зрения компьютерных ресурсов - это очень затратные реализации.

Отметим, что чаще всего именно расчеты ППЭ на основе метода связанных кластеров (CCSD) используют, как стартовые для последующей оптимизации. Помимо этого, с точки зрения компьютерных затрат - это экономичный подход, что во многом и определяет его популярность. Однако его применение подразумевает ряд приближений, например, не учитываются электронные корреляции более высоких порядков или релятивистские эффекты. При росте энергий точность расчета снижается, уже в районе 10000 см^{-1} становится неудовлетворительной. Этот метод не подходит для расчета энергии диссоциации молекул. Поэтому если стоит задача расчета очень высоких уровней энергии, энергий вблизи или выше порога диссоциации, то следует использовать метод MRСI.

Кроме перечисленных основных методов решения электронного уравнения Шредингера за последние десятилетия было предложено множество других. В частности это теория функционала плотности (англ. Density Functional Theory, DFT) [36–39], методы МР (англ. Moller-Plesset) [40]. Класс методов DFT используется в основном при работе с большими молекулярными системами, где использование других методов является слишком технически затратным. DFT не дает возможности проводить расчеты со спектроскопической точностью. Методы типа МР, исходят из того, что метод HF является хорошей стартовой точкой для последующих расчетов. На данный момент реализации метода МР ограничиваются вторым порядком теории возмущения - МР2.

1.1.1.2.1.2 Процедура создания ППЭ Отдельно стоит описать процедуру конструирования *ab initio* ППЭ. Вычисленные *ab initio* электронные энергии молекулы на некотором множестве наборов внутренних ядерных координат (геометрий), нормируются на величину электронной энергии в равновесной молекулярной конфигурации (r_e, θ_e) , затем аппроксимируются специальной функцией, которая отдельно выбирается под критерии задачи. Под нормировкой понимается, что из всех *ab initio* электронных энергий вычитается *ab initio* энергия, рассчитанная для равновесной молекулярной конфигурации. Выбор внутренних координат определяется молекулой, например, для молекулы воды такими координатами являются валентные координаты r_1, r_2 - расстояния между атомами Н и О, r_e - равновесное значение этого расстояния, θ - угол между связями $\angle(\text{H}_i\text{--O--H}_j)$, θ_e - равновесное значение этого угла. Равновесные величины параметров (r_e, θ_e) обычно определяются как значения конфигурации (r, θ) с минимальной *ab initio* энергией. И если *ab initio* расчеты проведены правильно, то равновесные параметры, определенные из минимума *ab initio* энергии, очень близки к данным из литературы.

Например, в данной работе, для молекулы воды равновесные параметры определены как $r_e = 0.95865 \text{ \AA}$, $\theta_e = 104.35^\circ$, для сравнения в работе [41] получены следующие значения для равновесных параметров $r_e = 0.95782 \text{ \AA}$, $\theta_e = 104.48^\circ$ (равновесный угол отличается на 0.12 %, а r_e на 0.1 %). Для молекулярного иона H_2F^+ в данной работе получены и используются следующие равновесные параметры $r_e = 0.9601 \text{ \AA}$, $\theta_e = 112.6^\circ$, эти значения хорошо согласуются с экспериментально полученными величинами $r_e = 0.9608(6) \text{ \AA}$, $\theta_e = 112.2(2)^\circ$ [42]. Для молекулы аммиака в данной работе равновесные параметры определены, как $r_e = 1.0106 \text{ \AA}$, $\theta_e = 106.696^\circ$. Для сравнения в статье [43] в Таблице 1 показана динамика оценки значения равновесных параметров молекулы аммиака, в Таблице 2 приведены *ab initio* значения для равновесных параметров $r_e = 1.0110 \text{ \AA}$, $\theta_e = 106.7^\circ$ (значения, полученные в данной работе, отличаются на 0.04% для r_e и на 0.004% для θ_e). В рамках данной работы для молекулы аммиака для расчета КВ уровней энергии используется эмпирическая коррекция - варьирование равновесных параметров. В частности равновесный угол изменяется на 0.02 % и равен $\theta_e = 106.719^\circ$, а r_e изменяется на 0.1 % и составляет $r_e = 1.0116 \text{ \AA}$. Опираясь на динамику оценки равновесных параметров молекулы аммиака (Таблица 1 [43]), подобное небольшое изменение равновесных параметров попадает в погрешность их определения.

На основе отнормированных величин электронных энергий в выбранных геометриях, которые фактически являются точками на создаваемой поверхности, строится поверхность потенциальной энергии, ее основой является функциональная форма, специальная функция в ядерных координатах (r_1, r_2, θ) . В случае молекулы воды, как и иона H_2F^+ , в качестве функциональной формы, выбирается полином по ядерным координатам:

$$V(r_1, r_2, \theta) = C_{000} + \sum_{ijk} C_{ijk} \left(\frac{r_1 + r_2}{r_e}\right)^i \left(\frac{r_1 - r_2}{r_e}\right)^j (\cos(\theta) - \cos(\theta_e))^k. \quad (1.23)$$

Здесь C_{ijk} - коэффициенты, которые определяются в процессе оптимизации функции к рассчитанным *ab initio* точкам поверхности. Найденная таким образом функция считается *ab initio* ППЭ. Функциональная форма выбирается и трансформируется в зависимости от задачи. В случае молекул с одним минимумом потенциальной поверхности, таких как, например, молекула воды, выбирается именно полиномиальная функциональная форма. Точность полученной ППЭ определяется среднеквадратичным отклонением (σ) величины энергии, рассчитанных точек, от величины, которую воспроизводит функция ППЭ. Всегда есть *ab initio* точки, которые рассчитаны с ошибкой. Расчеты *ab initio* точек методом MRCI зависят от последовательного расчета энергий методами HF и MCSCF. Сначала ищется решение электронного

уравнения Шредингера методом RHF, полученная энергия затем используется в методе MCSCF. Метод MCSCF итерационен, полученная в его рамках энергия берется как стартовая в методе MRCI. Однако в методе MCSCF для ряда ядерных геометрий (например, в случае молекулы воды такое возможно, когда угол θ близок либо к 0° , либо к 180°) расчеты могут не сойтись, минимальное значение энергии не получено. В этом случае энергия, которая используется, как стартовая в методе MRCI, неправильная, соответственно энергия, полученная как решение методом MRCI (если расчет в итоге сошелся) может быть ошибочной.

Те *ab initio* точки, которые воспроизводятся новой ППЭ с точностью хуже, чем 3σ , исключаются из дальнейшей оптимизации, исходя из соображений высказанных выше. Такая процедура соответственно улучшает новую σ . Таким образом, точность финальной ППЭ итерационно улучшается за счет точек, которые исключаются из процедуры оптимизации. Другим критерием точности созданной ППЭ, является величина средней разности между экспериментальными и расчетными значениями энергии уровней молекулы. Чем ниже эта величина, тем точнее ППЭ.

Стоит отдельно отметить, что те поправки к приближению БО (см. раздел 1.3), которые корректируют потенциальную энергию (адиабатическая, релятивистская, квантово-электродинамическая поправочные поверхности), описываются отдельно специальной функцией по аналогии с ППЭ в приближении БО. Вычисленные энергии поправок на некотором множестве наборов внутренних ядерных координат (геометрий) также нормируются энергией поправки в равновесной конфигурации и аппроксимируются отдельной функцией в ядерных координатах.

Для этих поправок в качестве функциональной формы обычно выбирается полином по ядерным координатам (см. уравнение 1.23). Выбор системы координат для поправочных поверхностей чаще всего аналогичен системе координат для конструирования ППЭ. Для молекулы воды и иона H_2F^+ это валентные координаты. Аппроксимированная электронная энергия, получаемая в приближении БО, суммируется с энергиями поправок, и суммарная энергия используется в качестве потенциальной энергии (потенциал) для решения ядерного УШ.

1.1.1.2.2 Решение ядерного уравнения Шредингера В приближении БО общее уравнение Шредингера (1.3) разделяется на два отдельных уравнения: электронное уравнение и ядерное. Ядерное уравнение Шредингера имеет следующий вид:

$$[\hat{T}_N + V_{elec}(\mathbf{R}_N)]\Phi_{rv}(\mathbf{R}_N) = E_{rve}^0 \Phi_{rv}(\mathbf{R}_N), \quad (1.24)$$

где $V_{elec}(\mathbf{R}_N)$ - это функция потенциальной энергии, полученная из решения электронной задачи.

Решение этого уравнения Шредингера называется *ab initio* расчетом энергетических уровней. В результате расчета получаются значения энергий и соответствующие им волновые функции различных КВ состояний системы и, в конечном итоге, колебательно-вращательный спектр системы в том электронном состоянии, для которого была рассчитана используемая ППЭ. При этом подразумевается, что метод решения ядерного уравнения известен.

Исторически традиционным для спектроскопии молекулярных систем является метод эффективных гамильтонианов, основанный на теории возмущений (ТВ) с используемыми в качестве нулевого приближения простейшими моделями гармонического осциллятора и жесткого волчка [44]. Его применение, например, для мономера воды позволяет достигать описания спектра в пределах КВ полосы с точностью до погрешности измерений. Учет взаимодействия между колебательными состояниями позволяет распространить описание спектра на несколько полос, соответствующих небольшим колебательным возбуждениям. Предсказательная способность такого метода при экстраполяции в диапазоны спектра, где экспериментальные данные отсутствуют, дает результаты, точность которых сильно уступает экспериментальной; нежесткость (легкость и квазилинейность) этой молекулы приводят к медленной сходимости записанных для нее рядов теории возмущения, либо к отсутствию сходимости как таковой. Глобальное описание спектра не представляется возможным [45, 46].

Благодаря бурному развитию компьютерных технологий за последние десятилетия были разработаны альтернативные методы и разнообразные алгоритмы расчета спектров молекул, основанные на прямом численном решении уравнения Шредингера для движения ядер с использованием вариационных расчетов. Самым перспективным для расчета колебательно-вращательных спектров считается подход, использующий специальные внутренние молекулярные координаты, точное выражение для оператора кинетической энергии ядер и поверхность потенциальной энергии [47]. Как один из вариантов для подобных расчетов используется метод представления дискретной переменной (ПДП, англ. Discrete Variable Representation, DVR).

В данной работе ядерное уравнение Шредингера решается с помощью пакетов вариационных программ DVR3D (DVR 3 Dimensional) [48] и TROVE (англ. Theoretical ROVibrational Energies) [49]. Для трехатомных молекул используется DVR3D, а в случае молекул с большим числом атомов используется программный пакет TROVE. TROVE можно использовать и для трехатомных молекул, за исключением молекул с барьером линейности (т.е. энергии, при которой молекула принимает линейную конфигурацию), в частности, это касается молекулы воды и иона H_2F^+ . Чисто теоретически использование TROVE возможно и для подобных молекул, но уровни энергии вблизи и выше барьера линейности не воспроизводятся, что не позволяет рассчи-

тывать КВ уровни энергии до диссоциации, таким образом делает невозможными глобальные расчеты.

Программный пакет DVR3D основан на методе ПДП в трехмерном пространстве, он позволяет решать ядерное уравнение Шредингера с необходимой точностью. Точность решения ядерного уравнения Шредингера и соответственно КВ уровней энергии, определяется, в основном, точностью ППЭ. Вариационные расчеты при этом используют операторы кинетической энергии движения ядер, которые получены аналитически в приближении БО, и учитывают взаимодействие между колебательным и вращательным движениями.

Метод ПДП можно условно разделить на несколько этапов: переход от декартовых координат к внутренним, с выбором наиболее подходящих для задачи внутренних координат, выбор и определение базисных функций, в которых и будет проводиться представление переменных, фактическое представление матричных элементов оператора кинетической энергии через базисные функции, с последующим использованием вариационного метода, для приближения к точному решению уравнения Шредингера. Гамильтониан для трехатомной молекулы в декартовых координатах записывается следующим образом (1.25):

$$\hat{H} = \hat{K} + V = -\frac{\nabla_1^2}{2m_1} - \frac{\nabla_2^2}{2m_2} - \frac{\nabla_3^2}{2m_3} + V(x_1, x_2, x_3), \quad (1.25)$$

где $V(x_1, x_2, x_3)$ - ППЭ. Наиболее удобными являются внутренние координаты: длины связей или другие межъядерные расстояния, валентные, торсионные углы. Общее число независимых координат молекулы равно $3N-6$, где N - число атомных ядер, для линейной молекулы составляет $3N-5$. При переходе к использованию внутренних координат возникает существенная проблема, когда внутренние координаты отвечают таким геометриям ядер, которые приводят к сингулярности гамильтониана. Одно из возможных решений этой проблемы, это выбор таких внутренних координат, которые дают сингулярности гамильтониана, в области очень высоких значений потенциальной энергии (выше энергий, требующихся для расчета спектра) и этими геометриями можно пренебречь. Один из общепринятых способов решения ядерного уравнения Шредингера - это получение матричного представления гамильтониана в выбранном базисном наборе и затем диагонализация полученной матрицы $N \times N$ гамильтониана ***H***.

Метод ПДП сочетает преимущества обычного разложения по базисным функциям с возможностями последовательных диагонализаций и обрезаний матриц, что впоследствии приводит к уравнению значительно меньшей размерности, чем изначально. Для систем со значительным внутренним кориолисовым взаимодействием

(т.е. взаимодействием между колебанием молекулы и ее вращением) невозможно полностью разделить колебательное и вращательное движения. В результате, смешивание колебательных и вращательных базисных функций, обычно через угловые функции колебательных координат, приводит к быстрому росту размерности секулярного уравнения с ростом полного углового момента J . Способ решения этой проблемы предложен в работе [50]. Он состоит в том, что базисные функции полной колебательно-вращательной задачи раскладываются по решениям некоторой подходящей КВ задачи без учета кориолисова взаимодействия. Это позволяет значительно уменьшить размерность диагоналируемых матриц и дает возможность вычислять вращательные уровни с большими значениями J . Решение возможно с различными наборами базисных функций, выбор которых так же определяется целями и особенностями задачи.

Отдельно стоит упомянуть программный пакет TROVE для многоатомных молекул [49]. В нем заложено множество операторов кинетической энергии ядер для различных типов молекул. Каждая подобная теоретическая модель должна сопровождаться отдельным программным кодом, который ограничен выбором внутренних координат. По этой причине до создания TROVE не существовало программы, которая бы подходила для расчета КВ уровней энергии для молекул практически любого типа, без серьезных переделок кода.

Программный пакет TROVE позволяет осуществлять выбор колебательных координат, посредством включения численной процедуры трансформации координат. TROVE построен по аналогии с методом ПДП. Однако в отличие от методов ПДП, в TROVE операторы кинетической энергии представлены через разложение в ряд Тейлора во внутренних координатах и собственные значения получены методом представления конечного базиса (англ. FBR, Finite Basis Representation), на основе базисных функций, также выбранных в зависимости от задачи. Соответственно, аналогично DVR3D, координаты и базисные функции выбираются под цели каждой конкретной задачи.

Оба программных пакета (TROVE и DVR3D) позволяют на основе ППЭ (неважно, полу-эмпирической или *ab initio*), созданной для основного изотополога, рассчитывать КВ уровни энергии для разных изотопологов. Необходимо лишь указать параметры рассчитываемого изотополога, в частности, массы атомов.

Для расчетов КВ уровней энергии в обеих программах (DVR и TROVE) важным является достижение "сходимости расчета" означающее в данном случае, что дальнейшее увеличение параметров расчета, например, числа полиад (для TROVE) или числа базисных функций (для DVR), практически не влияет на величины рассчитываемых уровней энергии. Т.е. параметры расчета увеличиваются до тех пор, пока

значения уровней не перестают меняться (например, для молекулы воды, $\Delta E < 0.001 \text{ см}^{-1}$) и в этом случае считается, что расчеты достигли сходимости и нет необходимости в дальнейшем изменении параметров. Подобранные таким образом параметры используют затем в расчетах.

1.1.2 Создание поверхности дипольного момента

Естественным применением вычисленных КВ волновых функций является их использование для изучения свойств системы. Как упоминалось во введении, наиболее важными характеристиками молекул, необходимыми для представления спектра молекул с точки зрения спектроскопии, являются частоты и интенсивности переходов. Именно интенсивности определяют, будет ли заметен переход в экспериментальном спектре. И наоборот, имея экспериментально измеренную интенсивность перехода и зная ее расчетную величину (так называемую, "силу линии") можно получить важную физическую информацию об исследуемой молекуле.

После получения КВ уровней энергии и соответствующих волновых функций, интенсивности рассчитываются на основе матричных элементов дипольного момента между двумя состояниями с характеризующими их волновыми функциями. Сами дипольные моменты могут быть рассчитаны несколькими способами. Самый простой способ - это использовать величину оператора дипольного момента, который можно получить, например, с помощью программы Molpro [51]. Второй, более надежный способ (как было показано в работе [52]), основанный на теореме Гельмана-Фейнмана - это расчет дипольного момента как производной от энергии ($E(\lambda)$) при $\lambda = 0$ возмущенного Гамильтониана.

$$\hat{H}' = \hat{H} + \lambda \hat{\mu}. \quad (1.26)$$

Возмущенный гамильтониан в формуле 1.26 отвечает молекуле в слабом внешнем электрическом поле, с напряженностью поля λ . И тогда дипольный момент можно рассчитать следующим образом:

$$\mu_\alpha = \frac{E(\lambda_\alpha) - E(-\lambda_\alpha)}{2\lambda_\alpha} + O(\lambda_\alpha^2), \quad (1.27)$$

где λ_α - напряженность внешнего поля (α - обозначает оси системы координат, в случае молекулы воды - $\alpha=x$ или y , расположение молекулы воды представлено на рисунке 1.4), а $O(\lambda_\alpha^2)$ - бесконечно малая.

Напряженность внешнего поля выбирается вручную и должна составлять по порядку величины примерно 10^{-4} а.у. [53] (1 ат.ед. (а.у.) электрического дипольного момента $=e_0a_0= 2.54174623(6)$ Дебая, где a_0 - радиус Бора), для молекулы воды эта величина равна $\lambda_\alpha = 3 \times 10^{-4} \text{ а.у.}$. Выбор величины поля является важным аспектом,

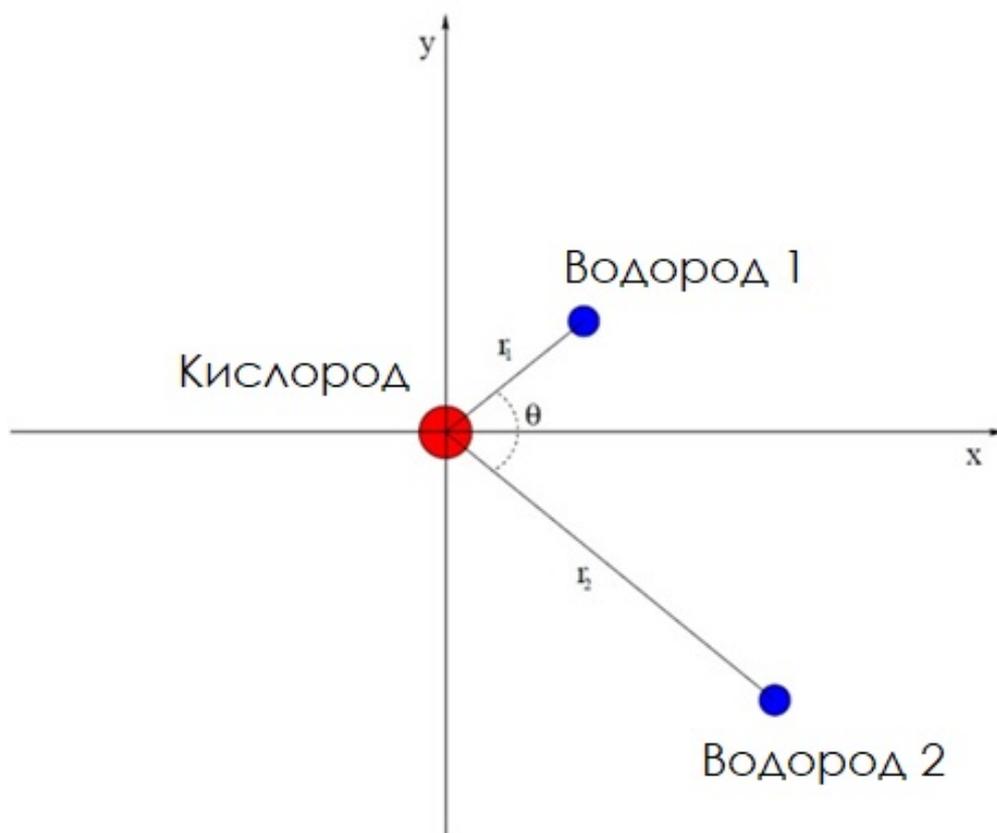


Рис. 1.4: Молекулярная система координат и расположение молекулы воды в ней. Ось X выбирается по биссектрисе угла θ .

его величина должна гарантировать, что ошибка определения производной (цифровой шум) должна быть меньше или равной 10^{-5} Debye для всех ядерных геометрий. Молекулярный дипольный момент - это вектор, который раскладывается по компонентам в молекулярной системе координат (XYZ). Например, у двухатомных молекул - дипольный момент имеет одну компоненту (μ_z), в случае трехатомных молекул (например, молекулы воды или иона H_2F^+) дипольный момент имеет две компоненты, параллельные осям X и Y (μ_x, μ_y) (смотри рис. 1.4). Поверхность дипольного момента строится по аналогии с ППЭ, отдельно для каждой компоненты дипольного момента. При создании ПДМ можно учесть и релятивистские эффекты.

1.2 Получение списка линий

Список линий, в том виде, в каком это понимается в рамках данной работы, состоит из частот переходов, квантовых чисел этих переходов и соответствующих им, интенсивностей. Подобный формат удобен, но недостаточен для описания, например, реального спектра поглощения молекулы. В этом случае необходим ряд других параметров, в частности, форма линии, параметры самоуширения и уширения водяным паром.

Рассчитанный список линий должен удовлетворять двум свойствам - это полнота и точность. На основе рассчитанных КВ уровней энергии молекулы формируется список переходов. Частоты переходов получаются из значений энергий уровней как простая разница:

$$\nu_{ij} = E_j - E_i, \quad (1.28)$$

где энергии и частота перехода выражены см^{-1} . Перебираются все возможные комбинации из КВ уровней энергии, в качестве нижнего и верхнего уровней перехода. Возможные комбинации ограничиваются правилами отбора. Правила отбора определяют допустимые квантовые переходы между уровнями энергии квантовой системы при наложении на нее внешнего возмущения. Математически правила отбора определяют отличные от нуля матричные элементы гамильтониана возмущенной системы в базисе собственных функций невозмущенной системы и являются следствием инвариантности гамильтониана (или лагранжиана) относительно преобразований группы симметрии системы и соответствующих законов сохранения [54, 55].

Правила отбора определяются симметрией молекулы и налагают запреты на квантовые числа комбинирующих состояний, в частности, на полный угловой момент J молекулы. Например, для молекулы воды переходы возможны только для состояний с $\Delta J = 0, \pm 1$. С учетом симметрии молекулы воды, возможны переходы

только из состояний типа A_1 в состояния A_2 (переходы типа А) или из состояний типа B_1 в состояние типа B_2 (переходы типа В), где A_1, A_2, B_1, B_2 - условные обозначения симметрии состояний (см. Таблицу 1.1).

Таблица 1.1: Типы симметрии (Γ) КВ волновых функций молекул типа X_2Y . Здесь е-четное число, о-нечетное. ν_3 - колебательное квантовое число, K_a, K_c - вращательные квантовые числа. K_c - проекция полного момента импульса молекулы на ось ее симметрии, K_a - на ось, перпендикулярную оси симметрии.

ν_3	K_a	K_c	Γ
е	е	е	A_1
о	о	е	
е	о	о	A_2
о	е	о	
е	е	о	B_1
о	о	о	
е	о	е	B_2
о	е	е	

Из вращательных квантовых чисел только J -является точным, K_a и K_c - приближенные.

Процедура расчета интенсивностей для трехатомных молекул представлена в рамках пакета вариационных программ DVR3D [48] - программы *Dipole*, *Spectra*. В программе *Dipole* рассчитываются матричные элементы дипольного момента перехода, используя для этого волновые функции, которые были получены в рамках расчета КВ уровней энергии молекулы. Программа *Spectra* из матричных элементов дипольного момента перехода рассчитывает интенсивность $I(\omega_{if})$ (см на молекулу) перехода с уровня i на уровень f с частотой перехода ω_{if} следующим образом:

$$I(\omega_{if}) = \frac{C\omega_{if}g_i[\exp(E^f/KT) - \exp(-E^i/kT)]}{Q(T)} \times \left| \sum_{\alpha} \langle i | \mu_{\alpha} | f \rangle \right|^2, \quad (1.29)$$

где C - это константа, принимающая значение 4.16203410^{-19} (если интенсивность рассматривается в единицах см/молекула), а E^f и E^i - энергии верхнего и нижнего состояния перехода, g_i - фактор вырождения. $\langle i | \mu_{\alpha} | f \rangle$ - это матричный элемент α дипольного момента перехода между состояниями i, f в Дебаях, которая была получена, с помощью программы *Dipole*. $Q(T)$ - величина колебательно-вращательной

статистической суммы, рассчитанная для конкретной температуры T . Колебательно-вращательная статистическая сумма $Q(T)$, характеризует статистические свойства газов в состоянии термодинамического равновесия, необходима для определения населенности квантовых состояний, рассчитывается по следующей формуле:

$$Q(T) = \sum_k (2J_k + 1)g_k \exp\left(-\frac{E_k}{k_b T}\right), \quad (1.30)$$

J_k - вращательное квантовое число, g_k - статистический вес соответствующего состояния, k_b - постоянная Больцмана, T - температура, E_k - энергия колебательно-вращательного уровня. Рассчитанные таким образом интенсивности приписываются к соответствующим частотам и квантовым числам переходов. Получающиеся в результате этого списки линий называются вариационными списками. Обычно списки линий рассчитываются для $T = 296K$, что соответствует стандарту базы данных HITRAN [56] и называются комнатно-температурными вариационными списками линий. В случае молекулы воды статистический вес g_k равен 1 и 3 для пара- и орто-состояний (зависимость от суммарного спина ядер водорода в молекуле) соответственно.

1.3 Поправки к приближению Борна-Оппенгеймера

Как уже говорилось, приближение БО не учитывает часть эффектов, которые необходимо включить в расчет, если речь идет о достижении точности *ab initio* расчетов КВ спектров, сравнимой с экспериментальной. В частности, необходимо учитывать взаимосвязь ядерных и электронных движений, релятивистские эффекты. Финальная *ab initio* ППЭ получается в результате суммирования ППЭ - VBO, полученной в приближении БО, с поправочными поверхностями для учета релятивистской, адиабатической и квантово-электродинамической поправок:

$$V_{elec}(\mathbf{R}_N) = V_{BO} + V_{REL} + V_{QED} + V_{BODC}, \quad (1.31)$$

где V_{REL} , V_{QED} , V_{BODC} - поправочные поверхности, учитывающие релятивистские, квантово-электродинамические, адиабатические эффекты, которые подробнее будут описаны в данном разделе. Полученная таким образом $V_{elec}(\mathbf{R}_N)$ считается потенциальной энергией и используется в ядерном уравнении Шредингера.

1.3.1 Адиабатическая поправка

До сих пор мы действовали в рамках приближения БО предполагая, что электроны мгновенно реагируют на изменение положения ядер. Однако расчет спектров

с высокой точностью требует учета взаимодействия между этими движениями. Оказывается, что существенное влияние на точность расчета КВ уровней оказывает диагональная поправка первого порядка к приближению БО (англ. Born-Oppenheimer diagonal correction (BODC)), которая учитывает действие оператора кинетической энергии движения ядер на волновые функции основного электронного состояния и дает зависящую от масс ядер поправочную поверхность к ППЭ.

Адиабатическая поправка в потенциальной энергии записывается следующим образом:

$$E_{BODC} = \langle \Psi_e(\mathbf{r} | \mathbf{R}) | \hat{T}_n | \Psi_e(\mathbf{r} | \mathbf{R}) \rangle, \quad (1.32)$$

где \hat{T}_n - оператор кинетической энергии ядер. В соответствии с работами [57, 58] адиабатическая поправка рассчитывается по формуле (1.33):

$$E_{BODC} = \sum_I^{N_{coord}} \langle \Psi_e | -\frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 | \Psi_e \rangle = \sum_I^{N_{coord}} \frac{1}{2M_I} \langle \frac{\partial \Psi_e}{\partial \mathbf{R}_I} | \frac{\partial \Psi_e}{\partial \mathbf{R}_I} \rangle. \quad (1.33)$$

Суммирование идет по ядерным координатам в декартовой системе координат. Для расчета адиабатической поправки используется программный пакет C-Four [59]. В общем случае, адиабатическая поправка считается отдельно для каждого изотополога.

1.3.2 Релятивистская поправка

Следующая поправка к электронным энергиям следует из конечности скорости света, не учитываемой в нерелятивистских подходах к движению электронов. Формальный учет эффектов теории относительности можно осуществить при использовании гамильтониана Дирака, что дает возможность включить в рассмотрение несколько факторов, основной из них - высокая скорость движения электронов.

Одноэлектронный гамильтониан Дирака для электрона в Кулоновском поле с зарядом Ze с учетом релятивистских поправок второго порядка по v/c , где v - скорость движения электронов, а c - скорость света, записывается следующим образом [60] :

$$H_{MVD} = \frac{P^2}{2m_e} + \varphi e - \frac{p^4}{8m_e^3 c^2} + \frac{\pi Z e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} \delta(r), \quad (1.34)$$

где \vec{p} - импульс электрона, m_e и e - его масса и заряд, Z и φ - зарядовое число и потенциал ядра, в поле которого находится электрон, $\delta(r)$ - дельта-функция.

В формуле (1.34) первый и второй члены соответствуют кинетической и потенциальной энергии, третий член является поправкой, учитывающей зависимость массы электрона от его скорости, четвертый член - это, так называемая, "Дарвиновская

поправка" . Комбинация 3 и 4 слагаемых, т.е. одноэлектронной поправки зависимости массы от скорости электрона (англ. Mass-Velocity) и "Дарвиновской член" (англ. one electron Darwin term) составляет основную часть релятивистской поправки для энергии легких молекул с закрытыми оболочками и обозначается - MVD1. Меньший по величине, двух-электронный вклад в "Дарвиновский член" (D2), который служит для коррекции точечного распределения заряда, также может быть учтен [61].

Многоэлектронный гамильтониан Дирака с учетом кулоновских взаимодействий для n электронов записывается в виде [62]:

$$H_{DC} = \sum_{i=1}^n (-e\varphi(r_i) + c\hat{\alpha}_i \vec{p}_i + mc^2 \hat{\beta}) + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1.35)$$

где i, j нумеруют электроны, \vec{r}_i - радиус вектор i -го электрона, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| = |\vec{r}_{ij}|$ $\hat{\alpha}_i$ - вектор, компоненты $(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ которого представляют собой матрицы для i -ого электрона :

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0_2 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0_2 \end{pmatrix} \quad (1.36)$$

где $0_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$, а σ_i выражается через матрицы Паули: $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$, где $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, $\hat{\beta}$ - диагональная матрица 4×4 :

$$\hat{\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.37)$$

Последний член в гамильтониане Дирака отвечает электрон-электронному взаимодействию ($\hat{g}_c(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}$). Выбор \hat{g} определяет точность описания электрон-электронных взаимодействий. Кулоновское взаимодействие из-за его мгновенности несовместимо со специальной теорией относительности и, чтобы оно было релятивистски инвариантным, необходимо добавление, так называемого, "Брейтовского члена" который обеспечивает наиболее точный учет взаимодействия и записывается в виде [60]:

$$\hat{g}_{ij}^B = -\frac{1}{r_{ij}} \left(\hat{\alpha}_i \hat{\alpha}_j + \frac{(\hat{\alpha}_i, \vec{r}_{ij})(\hat{\alpha}_j, \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right). \quad (1.38)$$

На практике часто используют лишь его первое слагаемое, называемое оператором Гонта [62].

$$g_{ij}^G = -\frac{\hat{\alpha}_i \hat{\alpha}_j}{r_{ij}}. \quad (1.39)$$

Масс-зависимую часть (MVD1) можно рассчитать, используя программный пакет Molpro [51]. Для учета релятивистских эффектов следующих порядков, в частности расчета Брейтовского члена, можно использовать программный пакет Dirac [63].

1.3.3 Квантово-электродинамическая поправка

В ППЭ должен быть учтен и одноэлектронный "Лэмбовский сдвиг" представляющий собой основной квантово-электродинамический эффект для легких молекул. Для химических элементов вплоть до конца третьей строки Таблицы Менделеева для учета квантово-электродинамической поправки достаточно Гамильтониана Дирака-Паули:

$$H_{Pauli} = -\frac{\alpha^2}{8}\mathbf{p}^4 - \frac{\alpha^2}{8}\nabla^2V - \frac{\alpha^2}{4}\boldsymbol{\sigma}(\nabla V) \times \mathbf{p}, \quad (1.40)$$

где члены правой части уравнения - это масс-зависимая часть, Дарвиновский член и спин-орбитальный член, соответственно, V - эффективный потенциал (например, Кулоновское поле записывается следующим образом - $\nabla^2V = -4Z\pi\delta(r)$), а α - постоянная тонкой структуры. Влияние релятивистских эффектов на валентные свойства различных молекул хорошо изучено [64] и растет пропорционально Z^2 , где Z - полное ядерное зарядовое число.

В рамках данной работы для оценки QED поправки для s электронов используется формула [65]:

$$E_{lamb} = \frac{4\alpha^3 Z}{3}[-2 \ln(\alpha Z) - \ln X + \frac{19}{30}]\langle\delta(r).\rangle \quad (1.41)$$

Для атома водорода $X=11.77, 16.64, 15.93$ и т.д. для $1s, 2s, 3s$, соответственно. Для оценки величины сдвига Лэмба можно воспользоваться соотношением:

$$E_1^{Lamb}/E_1^{Darwin} = \frac{8\alpha}{3\pi}[-2 \ln(\alpha Z) - \ln X + \frac{19}{30}]. \quad (1.42)$$

Отношение E_1^{Lamb}/E_1^{Darwin} было получено независимо в работе [66] и выглядит следующим образом:

$$E_1^{Lamb}/E_1^{Darwin} = \frac{8\alpha}{3\pi} \ln(1/Z\alpha) \quad (1.43)$$

или

$$E_1^{Lamb}/E_1^{Darwin} = \frac{2\alpha F(Z\alpha)}{\pi} - \frac{8\alpha}{15\pi}, \quad (1.44)$$

где функция $F(Z\alpha)$ взята из работ [67–69]. Для полноты описания можно также оценить величину двух-электронного сдвига Лэмба [70]:

$$E_2^{Lamb}/E_2^{Darwin} = -\frac{14\alpha}{3\pi} \ln \alpha. \quad (1.45)$$

Величина этого вклада в уровни энергии очень мала, обычно она не достигает даже 0.1 см^{-1} и ею обычно пренебрегают. В *ab initio* расчетах для оценки QED поправки обычно используется соотношение (1.44). Дарвиновский член рассчитывается программой Molpro.

1.3.4 Неадиабатическая поправка

В приближении БО учет неадиабатической поправки - это учет взаимодействия между движением ядер и перестройкой электронов, следующих за этим движением. В отличие от адиабатической поправки, где учет этого взаимодействия ведет к расчету масс-зависимой поверхности, которая вносит вклад в ППЭ, неадиабатическая поправка - это вклад в кинетическую энергию движения ядер.

В приближении БО при разделении переменных обычно пренебрегают неадиабатическими матричными элементами $\hat{\Lambda}_{ij}$, которые задаются формулой [71]:

$$\hat{\Lambda}_{ij}(\mathbf{R}) = \int \psi_i^*(\mathbf{r} | \mathbf{R}) \hat{T}_N(\mathbf{R}) \psi_j(\mathbf{r} | \mathbf{R}) d\mathbf{r} - \frac{1}{M} \left(\int \psi_i^*(\mathbf{r} | \mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}} \psi_j(\mathbf{r} | \mathbf{R}) d\mathbf{r} \right) \cdot \nabla_{\mathbf{R}}, \quad (1.46)$$

где $\hat{T}_N(\mathbf{R})$ - это кинетическая энергия ядер, \mathbf{R} - координаты ядер. Диагональные члены выражения (1.46) Λ_{ii} являются адиабатической поправкой. Второй член выражения 1.46 не влияет на адиабатическую поправку. В случае неадиабатической поправки Λ_{ij} ($i \neq j$) основной вклад вносит именно второй член формулы (1.46), расчет которого представляется неоднозначной задачей. Номинально неадиабатическую поправку можно разделить на колебательную и вращательную компоненты. Стоит отметить, что неадиабатическая поправка к настоящему времени была рассчитана *ab initio* всего для счетного числа молекул, например, для молекулы воды [72] и молекулы аммиака [73]. Во всех других случаях, когда требуется учет неадиабатической поправки, используют полу-эмпирические поверхности или кривые, параметры которых подбираются из условия лучшего согласия с экспериментом. В работе [72] даны оценки вклада неадиабатической поправки к КВ уровням энергии молекул H_2 и H_2O . В частности, для молекулы воды для энергий до $10\,000 \text{ см}^{-1}$ ($J=0$) максимальный вклад достигает 1.7 см^{-1} . В работе [73] оценен вклад неадиабатической поправки в уровни энергии молекулы аммиака. Для энергий до $10\,000 \text{ см}^{-1}$ вклад достигает $4\text{-}5 \text{ см}^{-1}$.

Глава 2

Новый теоретический подход к получению высокоточной поверхности потенциальной энергии на примере молекулы H_2^{16}O

Точность расчета списков линий однозначно связана с точностью определения энергий колебательно-вращательных состояний молекул и соответствующих волновых функций, что напрямую зависит от точности ППЭ, используемой для вычислений. Высокоточные расчеты требуют создания очень точных ППЭ. Долгое время считалось, что расчеты на основе *ab initio* ППЭ не могут дать достаточной точности, например, для анализа данных эксперимента, и их нужно эмпирически улучшать, пользуясь имеющимися экспериментальными данными. Процедура улучшения (оптимизации ППЭ, а любая оптимизация - это деформация изначальной ППЭ) состоит в подгонке формы поверхности, за счет варьирования параметров описывающей ее функции, к такому виду, который в результате выдает расчетные уровни энергии, наиболее близко соответствующие значениям найденным на основе экспериментальных данных (т.н. "экспериментальные уровни"). Пример процедуры оптимизации ППЭ представлен в подразделе 4.1.1.

Существенный недостаток такого подхода в том, что в тех диапазонах энергий, где экспериментальные уровни отсутствуют, ППЭ становится плохо определенной, ее качество значительно снижается. Экстраполяционные свойства таких ППЭ определяется тем, насколько точна была изначальная *ab initio* ППЭ и насколько она была деформирована в процессе оптимизации. Когда в одной области ППЭ "подтягивается" до экспериментальных энергий, то в пределах этого диапазона энергий (диапазон

оптимизации) точность описания КВ уровней повышается, а вне диапазона экспериментальных данных ППЭ может сдвигаться непредсказуемо, приводя к ухудшению точности воспроизведения уровней энергии и частот переходов.

Создать точный список линий таким методом можно только в тех диапазонах энергий, в которых есть экспериментальные данные. Экстраполяционные свойства оптимизированных ППЭ сильно зависят от точности изначальных *ab initio* ППЭ. Поэтому создание *ab initio* ППЭ, обеспечивающих точность расчета КВ уровней энергии, сравнимую с экспериментальной, является необходимым шагом к созданию высокоточных оптимизированных ППЭ и затем к расчету точных списков линий. С другой стороны, для таких задач квантовой химии, как создание глобальных ППЭ, для расчетов КВ уровней энергии молекул вплоть до диссоциации, использование оптимизированных ППЭ является практически нерешаемой задачей, поскольку для таких высоких энергий экспериментальных данных чаще всего не существует. Поэтому решение таких задач зависит от качества глобальной *ab initio* ППЭ, что является нетривиальной задачей.

В предыдущей главе были кратко представлены различные методы решения электронного уравнения Шредингера. Выбор метода во многом определяет точность расчета КВ уровней. Необходимо выбрать наиболее точный метод решения, с учетом доступных компьютерных ресурсов.

Когда стоит задача создания глобальной ППЭ, с последующим расчетом энергии диссоциации молекулы, использование наиболее распространенного метода СС не представляется возможным, поскольку точность этого метода падает с ростом энергии (см. параграф 4 Главы 1). Необходимо использовать метод, который гарантирует сравнимую точность как для низких энергий, так и для высоких энергий, и правильное физическое поведение в районе диссоциации. В частности, таким методом может служить метод MRCI (см. параграф 3b Главы 1), существенным недостатком которого является, как уже упоминалось, его затратность с точки зрения компьютерных ресурсов.

Ряд молекул для которых существует единая глобальная *ab initio* ППЭ довольно ограничен. На данный момент существует единая глобальная *ab initio* ППЭ для такой простейшей 3-х атомной молекулы, как ион H_3^+ (всего два электрона) [74]. Но уже для более сложных объектов, например, для молекулы воды H_2O (10 электронов), таких поверхностей не существует. С развитием возможностей эксперимента растут требования как к точности теоретических данных, так и к широте частотных диапазонов расчетного спектра. Эксперимент позволяет получать все более точные данные, в том числе на более высоких частотах. Построение ППЭ и ПДМ лишь с использованием максимально точного метода из всех доступных в стандартных

программных пакетах, с учетом ограниченных компьютерных ресурсов даже в наиболее оснащенных современных вычислительных центрах, не позволяет сопоставить экспериментальные и расчетные данные, соответствующие высоким энергиям, и, в частности, вблизи диссоциации. Это привело к необходимости разработки новых методов, позволяющих создавать *ab initio* ППЭ вплоть до энергии диссоциации, что даст возможность рассчитывать уровни энергии молекул с точностью близкой к экспериментальной.

В этой главе представлен метод, разработанный в рамках данной работы на примере молекулы воды H_2O , который впервые позволил рассчитывать КВ уровни энергии малых молекул (3-,4-,5- атомные молекулы с числом электронов до 20) с точностью порядка 0.1 см^{-1} . Разработанный метод включает в себя 8 компонент, которые подробно представлены в разделе 2.1. Практическое применение метода для расчета КВ уровней энергии на примере молекулы воды рассматривается в разделе 2.2.

2.1 Общие положения метода высокоточных *ab initio* расчетов

1. Применение метода MRCI для решения электронного уравнения Шредингера.

Выбор метода решения электронного уравнения во-многом определяет точность решения. Основной пункт нового подхода - это использование метода MRCI. В работе [52] была показана существенная зависимость точности расчета от метода решения электронного уравнения, и что наиболее точным на данный момент является метод MRCI.

2. Экстраполяция к полному базисному набору

Как уже упоминалось выше, выбор базисного набора существенно влияет на точность расчетов. На данный момент максимальный базисный набор вставленный в коды квантовохимических программ, типа MOLPRO, это aug-cc-pCV6z. Более полные (высокие) базисные наборы типа 7z, 8z, 9z существуют только для отдельных атомов, например, для углерода и кислорода, они не используются в программе Molpro (наиболее полной и универсальной программе), так как для их формирования необходимы расчеты интегралов для угловых функций $\ell = 7$ (k - орбитали), учет которых не вставлен к последнюю версию программы Molpro.

Поэтому единственный пока вариант повышения точности - это применение метода экстраполяции к полному базисному набору (англ. cbs, complete basis

set), фактически приближение к бесконечному базисному набору. Для экстраполяции используются расчеты на основе базисных наборов aug-cc-pwCV5z и aug-cc-pCV6z. Одной из самых распространенных схем экстраполяции является следующая формула [75], с одним варьируемым параметром(A):

$$E_{\infty} = E_n + \frac{A}{n^3}, \quad (2.1)$$

где E_{∞} - это энергия в приближении cbs, E_5 и E_6 - электронные энергии, рассчитанные в базисных наборах aug-cc-pwCV5z и aug-cc-pCV6z, соответственно ($n = 5$ и $n = 6$, соответствуют базисным наборам aug-cc-pwCV5z и aug-cc-pCV6z). Это выражение получено из работ по сходимости "энергии корреляции" атомов, в частности атома гелия. Из системы двух уравнений для E_5 , E_6 (см. формулы (2.1)) определяется значения неизвестных A и E_{∞} . Найденные таким образом энергии оптимистично называют "энергиями, полученными в приближении полного базисного набора". Известно множество подобных формул для экстраполяции энергии. Это могут быть формулы с несколькими параметрами (A, d, B), например:

$$E_{\infty} = E_n + \frac{A}{(n + d)^3} \quad (2.2)$$

или

$$E_{\infty} = E_n + \frac{A}{n^3} + \frac{B}{n^5}. \quad (2.3)$$

Параметры экстраполяции формул (2.2), (2.3) определяются так же, как параметр A из 2.1, но требуют трех расчетов для трех различных базисных наборов. Разница между энергиями, рассчитанными при использовании различных формул для экстраполяции, гораздо меньше, чем разница между экстраполированным значением энергии и не экстраполированным. Поэтому выбор конкретной формулы фактически определяется вкусом автора и компьютерными ресурсами для проведения необходимых расчетов.

3. Плотная сетка *ab initio* точек

Под сеткой точек понимается набор ядерных конфигураций в которых рассчитываются *ab initio* энергии для построения ППЭ. В ранних теоретических работах для трехатомных молекул использовались небольшие сетки *ab initio* точек (от нескольких десятков до нескольких сотен *ab initio* точек), которые покрывают лишь самые важные геометрии, и находятся друг от друга далеко (нескольких сотен точек на всю ППЭ). Однако, как было показано для иона H_3^+

в работах [76, 77] использование подобных редких сеток существенно сказывается на точности расчетов. Фактически если для создания ППЭ используется подобная сетка точек, даже если *ab initio* точки хорошо описываются функциональной формой, то нет уверенности, что в промежутках между *ab initio* точками, ППЭ ведет себя физично, например не осциллирует. Поэтому для создания точной ППЭ необходимо использовать густую сетку *ab initio* точек, учитывающую все возможные атомные конфигурации, попадающие в заданный энергетический диапазон.

4. Полное активное пространство (CAS)

Для компенсации неточности описания электронной корреляции необходимо корректировать выбор активного пространства. Для наилучшего выбора CAS, с точки зрения точности расчетов, необходимо провести тестовые расчеты, потому что выбор просто максимально возможного активного пространства не гарантирует наилучших результатов. Первоначально влияние выбора CAS (при использовании метода MRCI) на точность расчетов было отмечено в работе [52]. Остальные 4 компоненты метода компенсируют неточность приближения БО и приводят к повышению точности описания уровней энергии.

5. Адиабатическая поправка (BODC)

Необходимо учесть адиабатическую поправку, как описывалось в разделе 1.3.1. Предыдущий опыт работ [78, 79] показывает, что адиабатическая поправка сдвигает уровни энергии на величины порядка нескольких см^{-1} .

6. Релятивистская поправка

Как описывалось в разделе 1.3.2, приближение БО не учитывает конечность скорости света. Релятивистские эффекты можно разделить по величине их влияния на расчетные уровни энергии:

(a) Релятивистская поправка первого порядка малости (MVD1)

Для учета релятивистских эффектов первого порядка малости необходимо рассчитать релятивистскую поправочную поверхность (спин-независимую часть) на основе гамильтониана Брейта-Паули (который сводится к одноэлектронному оператору Дарвина для спин синглетных состояний, D1) [80, 81]. Поправка MVD1 покрывает наиболее существенную часть релятивистских эффектов, ее учет сдвигает уровни энергии на величины порядка десятка см^{-1} .

(b) Релятивистская поправка второго порядка малости ("Dirac")

Для полноты учета релятивистских эффектов необходимо учесть и малые компоненты (раздел 1.3.2), в частности, "Брейтовский член" и двух-электронную Дарвиновскую поправку (D2). Величина их вклада в уровни энергии существенно меньше, чем MVD1, он составляет величины меньше 1 см^{-1} . Для учета релятивистских эффектов более высокого порядка малости должны использоваться расчеты на основе Гамильтонианов Дирака-Кулона-Гонта или Дирака-Кулона-Брейта [82–84]. В рамках данной работы используется Гамильтониан Дирака-Кулона-Гонта, в частности, для молекулярного иона H_2F^+ .

7. Квантово-электродинамическая поправка (QED)

Для лучшего описания электронных энергий необходимо учесть квантово-электродинамические эффекты, наиболее существенным из которых является одноэлектронный сдвиг Лэмба (подраздел 1.3.3). Для молекулы воды QED поправка сдвигает расчетные уровни энергии на энергии порядка 1 см^{-1} . Для легких молекул ($Z < 50$, где Z - полный ядерный заряд) моделировать вклад квантово-электродинамической поправки достаточно просто. В работе [65] представлена простая модель оценки Лэмбовского сдвига. Сдвиг Лэмба пропорционален энергии одноэлектронного Дарвиновского члена [65, 85, 86] и может быть рассчитан в соответствии с формулами (1.44, 1.43). Например, для молекулы воды E_1^{Lamb} выражается через одноэлектронный Дарвиновский член как :

$$E_1^{Lamb} = 0.02380 \times E_1^{Darwin}. \quad (2.4)$$

Множитель 0.02380 взят из Таблицы II статьи [65], в которой представлены множители для различных атомов для моделирования сдвига Лэмба. Для молекул, содержащих более тяжелые атомы, простым масштабированием Дарвиновского члена уже не обойтись, так как погрешность подобного моделирования непредсказуема.

8. Неадиабатическая поправка

Для полного описания электронных энергий необходимо учесть влияние движение ядер на движение электронов (неадиабатические эффекты, см. подраздел 1.3.4). Описание неадиабатических эффектов является нетривиальной задачей. Аналитически подобные эффекты были посчитаны лишь для нескольких молекул: для молекулы воды [72], молекулы аммиака [73]. В остальных случаях возможно использование лишь качественных подходов. Грубо неадиабатические эффекты можно разделить на две части:

(a) Вращательная часть

Учет вращательной неадиабатической поправки напрямую связан с так называемыми вращательными g -факторами [87, 88], пропорциональными отношению магнитного дипольного момента и молекулярного вращательного углового момента, что соответствует степени расщепления вращательных уровней энергии. Экспериментально определяются реакцией молекулы на магнитное поле. Вращательный g -фактор является мерой неадиабатических эффектов, в частности, характеризует запаздывание электронов в перестройке за движением ядер. Соответствующий вклад в энергии уровней может быть рассчитан *ab initio* методами [89].

(b) Колебательная часть

Простейшим способом учета неадиабатической колебательной поправки является использование для вариационных расчетов эффективных масс атомов вместо ядерных масс. Это было проделано для иона H_3^+ в работе [90] на основе подхода Bunker-Moss [91]. Стоит уточнить, что варьирование массы атомов достаточно незначительно, например, для атома водорода, отличие эффективной массы от ядерной составляет 0.03 %. Более полная версия представлена в работе Schwenke [72] и была использована в работе [7] для расчетов уровней энергии молекулы воды.

2.2 Применение метода

Выбор молекулы H_2O в качестве первого тестового объекта для нового метода объясняется ее особой ролью в эволюции цивилизации, переоценить которую невозможно. Вода - это уникальный объект природы, она составляет большую часть живых организмов и определяет многие жизненные процессы в экосфере Земли. Климат, экология, ослабление жесткого ультрафиолетового излучения Солнца - все это связано с содержанием паров воды в атмосфере. Концентрация молекулы воды составляет менее 1 % от общей массы атмосферы, но несмотря на такую незначительную концентрацию она является основным поглотителем излучения, и участвуя в физических и химических процессах, существенно влияет на радиационный баланс атмосферы. Молекула воды обнаружена в пятнах на Солнце и в атмосферах холодных звезд. Исследованию спектра молекулы воды и ее изотопологов посвящены тысячи работ, определены экспериментальные значения тысяч колебательно-вращательных уровней энергии.

В основном, поглощение излучения в атмосфере носит резонансный характер (по-

глощение в линиях КВ переходов молекул). Сильные линии поглощения излучения молекулами воды хорошо изучены и экспериментально и теоретически. Но существует огромное количество неизвестных слабых линий, вклад в суммарное поглощение от которых невозможно измерить экспериментально. Для правильного описания поглощения, для создания адекватной модели радиационного баланса необходимо иметь возможность учитывать все это множество слабых линий. Для этого должны быть созданы подходы, которые позволят рассчитать полный список линий для молекул, имеющих первостепенный интерес.

Процедура создания полного списка линий состоит из двух этапов: создание ППЭ и ПДМ. В разделе 2.1 представлен новый теоретический подход, позволяющий создавать ППЭ из первых принципов с точностью, сравнимой с экспериментальной. Для создания точной *ab initio* ППЭ молекулы воды (с одной стороны, это жесткая система, имеющая всего 10 электронов и 3 ядра, а, с другой стороны, по этой молекуле накоплено огромное количество экспериментального материала во многих областях спектра) требуется учет очень тонких эффектов, например, учет взаимодействия электронных состояний. Поэтому использование молекулы воды, как стартового объекта является, с одной стороны, серьезной проверкой работоспособности метода, а с другой, в случае успеха, позволит получить новую информацию востребованную обществом. Расчеты электронной структуры для молекулы воды проводились уже в нескольких работах и влияние параметров активного пространства для молекулы воды уже неплохо изучено [92–96]. Для построения новой высокоточной ППЭ требуется рассчитать всего несколько тысяч новых *ab initio* точек (исходя из представления, что для каждой координаты необходимо порядка десятка точек), что представляется доступным с точки зрения компьютерных ресурсов.

2.2.1 Создание ППЭ для молекулы H_2^{16}O

Для создания новой ППЭ для молекулы воды используется весь метод, представленный в разделе 2.1. Основные пункты метода - это использование метода MRCI (шаг 1) для широкого набора всевозможных пространственных конфигураций ядер (шаг 3). Набор конфигураций должен учитывать, как качественное описание равновесной конфигурации, так и разнообразные комбинации для трех фундаментальных колебаний (частоты, отвечающие основным колебаниям молекулы). Помимо этого, сетка *ab initio* точек должна содержать много конфигураций для колебаний, теоретическое описание которых вызывает сложности, например, изгибная мода. Расчеты должны проводиться так же с использованием максимально возможного базисного набора и активного пространства. В работе Császár *et al.* [97] было сосчитано 1260

ab initio точек для энергий меньше $25\,000\text{ см}^{-1}$ с помощью программы квантово-химических расчетов MOLPRO [51], они использовались для создания ППЭ в рамках данной работы. В конструировании ППЭ используются энергии, полученные как поправка Davidson к энергиям MRCI, при расчетах в базисных наборах aug-cc-pCVnZ ($n=Q, 5, 6$) [30, 98, 99] с последующей экстраполяцией к полному базисному набору (шаг 2) (2.1, подраздел 2) (энергию MRCI, с поправкой Davidson, в приближении к полному базисному набору обозначим, как E_Q).

В соответствии с методом, представленным в рамках данной работы, нужно учесть корреляцию электронов, а также оптимизировать CAS (шаг 4). Для расчетов молекулы воды учтена корреляция всех 10 электронов для уровня теории MRCI. Активное пространство сформировано как распределение 8 валентных электронов по 10 активным орбиталям. Динамическая корреляция получена, как разность между CASSCF и MRCI энергиями (энергия корреляции - $E_{corr} = E_{MRCI} - E_{CASSCF}$). В соответствии с представленным методом, обе энергии (CASSCF и MRCI) экстраполированы в приближении полного базисного набора (шаг 2) (раздел 2.1, подраздел 2). MRCI энергии экстраполированы по формуле (2.1) для $n = 5$ и $n = 6$. CASSCF энергии экстраполированы по формуле $E_n = E_\infty + Ae^{-an}$, для $n = Q, 5, 6$.

$$E_{BO} = E_Q + E_{corr}. \quad (2.5)$$

На основе энергии (E_{BO}), полученной как сумма энергий в приближении полного базисного набора (E_Q) с учетом электронной корреляции (E_{corr}) (см. формулу 2.5), была сконструирована *ab initio* ППЭ, которая воспроизводит исходные энергии, рассчитанных *ab initio* точек, со стандартным отклонением порядка 0.3 см^{-1} . Из общего числа точек было исключено примерно 250 точек. В качестве функциональной формы для построения ППЭ используется полиномиальная форма, которая была описана в разделе 1.1, параграфе 1.1.1.2.1.2 (см. уравнение (1.23)), там же представлена и процедура создания ППЭ. Эта ППЭ получена в приближении БО и в дальнейшем будет обозначена, как V_{BO} . Как описывалось в представленном в данной работе методе, для достижения высокой точности расчетов КВ уровней энергии необходимо рассчитать поправочные поверхности (поправки) к приближению БО. Поправочные поверхности, вносящие максимальный вклад в расчет КВ уровней: адиабатическая и релятивистская поправки. Адиабатическая поправочная поверхность (шаг 5) - V_{BODC} , взята из работ [79, 92]. В качестве релятивистской поправочной поверхности (шаг 6 а и б) - V_{REL} (как было представлено в разделе 1.3, в параграфе 6а) использовалась поправка MVD1 на основе базисного набора aug-cc-pCV6Z. Были учтены также и меньшие, по вкладу в величины уровней энергии, эффекты, такие как квантово-электродинамическая поправочная поверхность (шаг 7) - V_{QED} и неадиабатические

эффекты (шаг 8). Квантово-электродинамическая поправочная поверхность для новой ППЭ была рассчитана с помощью одно-электронного Дарвиновского члена [65], в соответствии с тем, как это описывалось в разделе 1.3. Финальная *ab initio* ППЭ (V_{final}), которую мы будем в дальнейшем использовать, является суммой из ППЭ, полученной в приближении БО, с учетом поправочных поверхностей : V_{REL} , V_{QED} , V_{BODC} .

$$V_{final} = V_{BO} + V_{REL} + V_{QED} + V_{BODC}.$$

2.2.2 Расчет колебательно-вращательных уровней энергии основных изотопологов молекулы воды и их сравнение с экспериментом

Финальная *ab initio* ППЭ (V_{final} , она называется тут финальной, в том смысле, что все остальные поправки либо эмпирические, либо вносят вклад не в ППЭ, а в оператор кинетической энергии ядер) была использована для расчета колебательных уровней энергии ($J=0$) для H_2^{16}O до 15000 см^{-1} . В Таблице 2.2 представлено сравнение экспериментальных данных в см^{-1} с рассчитанными данными $J = 0$ для основного изотополога с учетом различных поправок. Экспериментальные уровни энергии взяты из работы Tennyson *et al.* [100]; рассчитанные уровни энергии представлены в виде разностей (эксп.-расч.). Колонка 3 представляет результаты расчета на основе БО с учетом релятивистской, адиабатической и QED поправок ($V_{BO} + V_{REL} + V_{QED} + V_{BODC}$). Как можно заметить, в основном величины в колонке 3 растут с ростом колебательного возбуждения в диапазоне от 0.3 до 3.5 см^{-1} . Стандартное отклонение составляет 1.5 см^{-1} .

Следующий этап - это учет неадиабатических эффектов: включение колебательной и вращательной неадиабатических поправок. Неадиабатические эффекты, в отличие от остальных поправок (BODC, REL, QED), вносят вклад не в потенциальную энергию (ППЭ), а изменяют оператор кинетической энергии. Соответственно неадиабатические поправки встроены не как отдельная поправочная поверхность, а непосредственно в процедуру расчета КВ уровней энергии, в этап решения ядерного уравнения Шредингера.

Неадиабатические эффекты растут линейно с ростом энергии, соответственно для высоких энергий их влияние будет существенно, однако затем ближе к диссоциации относительный вклад неадиабатических эффектов стремится к нулю и ими можно пренебречь. В данной работе представлена ППЭ до 15000 см^{-1} , влияние неадиабатики не столь существенно, как влияние релятивистских эффектов, однако пренебречь ею невозможно. В данной работе использовались расчеты неадиабатической поправ-

ки из статьи Schwenke [72].

Сначала рассчитывается колебательная неадиабатическая поправка для энергии $J = 0$, а затем вращательная неадиабатика для $J > 0$. Ниже приведена процедура учета колебательной неадиабатики, а учет вращательной неадиабатики будет представлен при описании распространения точности ППЭ на расчеты для высоких J , в частности будет приведен, как пример, расчет КВ уровней энергии для $J=20$.

В статье Schwenke [72] представлены различные способы моделирования неадиабатических эффектов. Было продемонстрировано, что для H_2 расчеты покрывают от 80% до 90% реальной величины неадиабатических эффектов, которые рассчитывались для H_2 очень точно, причем независимо [101, 102].

Нерелятивистский оператор кинетической энергии системы представлен в виде суммы:

$$T = T^{nuc} + T^{enclm} + T^{mp} + T^{cm}, \quad (2.6)$$

где T^{nuc} - оператор кинетической энергии ядер, T^{enclm} - оператор кинетической энергии электронов (с переносом центра масс электронных координат в центр масс ядер), T^{mp} - масс-поляризационная часть оператора кинетической энергии, T^{cm} - оператор кинетической энергии центра масс системы.

$$T^{nuc} = \sum_{l,m} \tilde{G}_{lm} \hat{O}_l \hat{O}_m, \quad (2.7)$$

где \tilde{G}_{lm} - коэффициенты разложения, зависящие от выбора системы координат. $\hat{O}_{m,l}$ - операторы для колебаний, если l изменяется от 1 до $3N-6$, для вращений для l от $3N-5$ до $3N-3$. Для трехатомных молекул операторы $\hat{O}_{m,l}$ выглядят следующим образом: $\hat{O}_1 = \frac{\partial}{\partial r_1}$, $\hat{O}_2 = \frac{\partial}{\partial r_2}$, $\hat{O}_3 = \frac{\partial}{\partial x}$, $\hat{O}_4 = \hat{R}_x = \hat{J}_x - \hat{L}_x$, $\hat{O}_5 = \hat{R}_y = \hat{J}_y - \hat{L}_y$, $\hat{O}_6 = \hat{R}_z = \hat{J}_z - \hat{L}_z$, $\hat{O}_7 = 1$. Здесь r_i - длина связей (r_1, r_2), $x = \cos(\theta)$, θ - угол между связями r_1 и r_2 . \hat{R}_α - оператор вращательного углового момента ядер относительно центра масс. Коэффициенты разложения (\tilde{G}_{lm}) для молекулы воды рассчитаны в работе [103].

Расчеты неадиабатической поправки в работе [72] основаны на работе [104] для двухатомных молекул. В работе [104] неадиабатическая поправка выражается через поправку к Гамильтониану (см. формулу (23) в работе [72]), в виде поправочных поверхностей (представлены для молекулы воды в тех же координатах, что используются для построения ППЭ - r_1, r_2, θ) к операторам кинетической энергии ядер T^{nuc} (см. формулу (2.7)). В работе [72] получены аналитические выражения для этих поправочных поверхностей (см. формулы (19), (25), (26), (27), (28)) через коэффициенты разложения оператора кинетической энергии ядер \tilde{G}_{lm} .

В работе [72] также представлена более простая модель учета, вместо поправочных поверхностей используется величина поправочного множителя в усредненной

по колебаниям геометрии. Следующий этап упрощения это использование поправочных множителей только для диагональных операторов. В работе [72] в Таблице 5 в последних трех колонках (для наглядности они приведены в данной работе (см. Таблицу 2.1)) представлены значения сдвига уровней энергии молекулы H_2^{16}O для $J=0$ с использованием разных моделей учета неадиабатических эффектов. По этим сдвигам видно, что все три способа дают примерно одинаковые результаты. Результат, представленный в колонке 2 Таблицы 2.1, основан на точном учете неадиабатической поправки, где использованы трехмерные поправочные поверхности для операторов кинетической энергии. В колонке 3 для операторов кинетической энергии использованы константы, вместо поправочных поверхностей. Поправочные коэффициенты дополнительно домножены на коэффициент 1.10. Результат из колонки 4, получен с использованием поправочных множителей только к диагональным операторам, коэффициенты также домножены на 1.10. Дополнительный множитель (1.10) получен из лучшего согласия с расчетами, на основе точного учета неадиабатической поправки.

Таблица 2.1: Неадиабатические поправки к колебательным уровням энергии молекулы H_2^{16}O ($J = 0$) из работы [72].

Состояние ($v_1v_2v_3$)	Эксп. - Расч.		
	точный	константы	диагональные
1	2	3	4
σ	0.89	0.87	0.87
(010)	-0.07	-0.07	-0.07
(020)	-0.15	-0.14	-0.14
(100)	-0.70	-0.69	-0.72
(001)	-0.79	-0.77	-0.74
(030)	-0.23	-0.20	-0.20
(110)	-0.76	-0.75	-0.78
(011)	-0.87	-0.84	-0.81
(040)	-0.30	-0.27	-0.26
(120)	-0.84	-0.82	-0.85
(021)	-0.94	-0.90	-0.87
(200)	-1.37	-1.35	-1.39
(101)	-1.43	-1.40	-1.40
(050)	-0.37	-0.32	-0.32
(130)	-0.91	-0.89	-0.91
(031)	-1.02	-0.97	-0.94

(111)	-1.50	-1.45	-1.45
(041)	-1.09	-1.03	-1.00

В рамках данной работы будет использоваться третий способ, а именно поправочные константы к диагональным операторам. Значения поправочных констант для операторов кинетической энергии приведены в Таблице 4 работы [72] и приведены здесь в формулах (2.8,2.9). Соответственно в данной работе для воспроизведения неадиабатической поправки используется 5 параметров.

Колебательные поправки контролируются двумя константами, одна для растяжений, другая для изгибных колебаний связей (2.8).

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_1} \dagger 1.0275212 \times 10^{-7} \frac{\partial}{\partial r_1} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \dagger 1.4062589 \times 10^{-8} \frac{\partial}{\partial \theta} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Оператор $\frac{\partial}{\partial r_1} \dagger$ соответствует растяжениям, а оператор $\frac{\partial}{\partial \theta} \dagger$ - изгибным колебаниям.

Для учета вращательной неадиабатики используются 3 поправочных константы (см. формулу 2.9):

$$\begin{aligned} -J_x \dagger 9.8205515 \times 10^{-9} J_x \\ -J_y \dagger 7.3757478 \times 10^{-9} J_y \\ -J_z \dagger 1.7082113 \times 10^{-9} J_z. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Колонка 4 в Таблице 2.2 включает в себя неадиабатическую колебательную поправку, которая была учтена способом, представленным ранее, и иллюстрирует *ab initio* расчет, со стандартным отклонением $\sigma \approx 0.5 \text{ см}^{-1}$. Это на данный момент лучший результат для основе расчетов из первых принципов, без использования любых полу-эмпирических поправок.

Таблица 2.2: Сравнение экспериментальных данных с расчетами на основе новой *ab initio* ППЭ, $J = 0$ для H_2^{16}O .

Состояние ($v_1 v_2 v_3$)	Эксп.	Эксп. - Расч.	
		BODC	+ неадиабатика
1	2	3	4
σ		2.07	0.52
(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
(022)	10521.76	-1.92	-0.32
(300)	10599.68	-2.43	-0.44
(102)	10868.87	-2.37	-0.27
(230)	11767.38	-2.37	-0.67
(032)	12007.77	-2.28	-0.62
(310)	12139.31	-2.51	-0.39
(112)	12407.66	-2.58	-0.38
(400)	13828.27	-3.14	-0.63
(122)	13910.89	-2.90	-0.61
(202)	14221.15	-3.40	-0.77
(004)	14537.50	-2.59	0.20
(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
(201)	10613.35	-2.36	-0.33
(003)	11032.40	-1.93	0.24
(051)	11242.77	-2.23	-1.16
(131)	11813.20	-2.42	-0.76
(211)	12151.25	-2.51	-0.37
(013)	12565.00	-2.24	-0.02

(221)	13652.65	-2.71	-0.49
(301)	13830.93	-3.10	-0.58
(023)	14066.19	-2.61	-0.34
(103)	14318.81	-2.85	-0.10

Полученная таким образом *ab initio* ППЭ с адиабатической, релятивистской, квантово-электродинамической и неадиабатической поправками, была модифицирована путем учета трех эмпирических поправок. Как видно из Таблицы 2.2, хуже всего новая *ab initio* ППЭ описывает изгибные и асимметричные колебания. Поэтому вводятся эмпирические поправки, которые улучшат описания этих колебаний.

Форма учета неадиабатической поправки, примененная в данной работе, а также проявления эффекта монодромии являются возможными причинами ухудшения описания высоколежащих уровней изгибных и асимметричных колебаний. С попыткой скорректировать описания этих колебаний и связаны эмпирические поправки, которые последовательно введены в рамках данной работы.

Первая эмпирическая коррекция возникает из-за неидеальной модели учета неадиабатических эффектов, примененной в данной работе. Способ учета неадиабатической поправки покрывает $\approx 90\%$ неадиабатического эффекта, и поэтому возможно ее масштабирование, простым умножением на константу. Эта поправка отвечает за введение дополнительного множителя к оператору, отвечающему за изгибные колебания ($\frac{\partial}{\partial \theta} \dagger 1.4062589 \times 10^{-8} \frac{\partial}{\partial \theta}$). Он подбирается на основе наилучшего описания экспериментальных данных, и по итогам подбора его величина составляет 4.5. Введение этого множителя сразу снижает стандартное отклонение (σ) в два раза. Результаты с его использованием представлены в колонке 3 Таблицы 2.3 и помечены как "П.1". В статье [72] допускалось введение подобного поправочного множителя, он составлял 1.10, величина поправочного множителя, полученная в рамках данной работы, значительно выше, чем в статье [72]. Позднее, будет объяснена причина такого отличия масштабирующих множителей.

Следующая эмпирическая поправка также вводится для улучшения описания высоколежащих уровней изгибных колебаний и отвечает учету влияния эффекта монодромии [105–107]. Эффект монодромии - это изменение структуры уровней изгибных колебаний, что характерно для энергий выше барьера линейности.

Молекулы типа воды H_2O или иона H_2F^+ имеют так называемый барьер линейности, когда молекула переходит в линейную конфигурацию. Для энергий выше барьера линейности структура уровней изгибных колебаний меняется, они начинают демонстрировать характерное для монодромии линейное поведение, как показано на рисунке 2.1 из статьи [106].

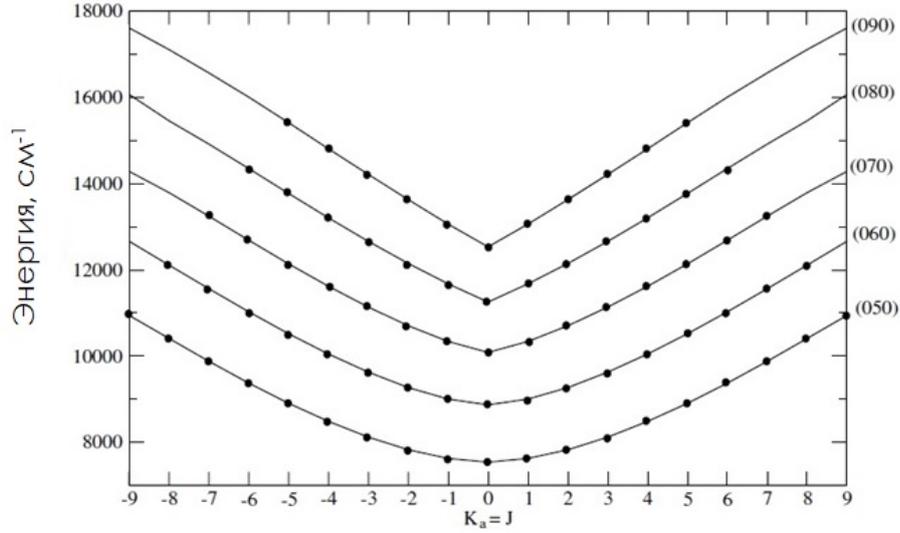


Рис. 2.1: Иллюстрация поведения изгибных уровней энергии молекулы H_2^{16}O с ростом v_2 для $J = K_a$.

Точное определение величины барьера линейности для молекулы воды является непростой задачей, из-за чего точность описания изгибных колебаний (v_2 -колебательное квантовое число, отвечающее возбужденным модам фундаментального изгибного колебания (ν_2)) высоковозбужденных уровней энергии уже значительно уступает точности описания растяжений (v_1, v_3 -колебательные квантовые числа, отвечающие симметричным и асимметричным растяжениям (ν_1, ν_3) соответственно) [108]. В качестве примера решения подобной проблемы в работе [108] было показано, что устранить проблему можно введением корректирующей потенциальной кривой, которая скомпенсирует нерегулярные отклонения расчетных энергий изгибных колебаний от экспериментальных значений и скорректирует величину барьера линейности.

В работе [108] была представлена одномерная кривая, которая снижает стандартное отклонение КВ уровней энергии с 10 до 2 см^{-1} для ППЭ из работы [93]. Было показано, что такая коррекция значительно исправляет угловое поведение, но почти не влияет на радиальные компоненты. Одномерная кривая представляет зависимость энергии от угла (θ) и определяется влиянием этой корректирующей кривой на высоту барьера линейности. В работе [108] было рассмотрено несколько таких кривых и была выбрана следующая форма:

$$\Delta V(\theta) = F \frac{\theta^3 - \theta_e^3}{\theta_e^3 - \pi^3} + G \frac{\theta^5 - \theta_e^5}{\theta_e^5 - \pi^5} - (\Delta B + F + G) \frac{\theta^2 - \theta_e^2}{\theta_e^2 - \pi^2}, \quad (2.10)$$

где $\Delta V(\theta)$ - это корректирующий потенциал, который прибавляется в основной ППЭ (как релятивистская, адиабатическая, квантово-электродинамическая поправочные поверхности). Параметры F , G определяется из уравнения:

$$\frac{\partial \Delta V(\theta)}{\partial \theta} = 0(\theta = \pi), \quad (2.11)$$

где θ - угол в валентных координатах, а $\theta_e = 104.33^\circ$ - равновесное значение этого угла.

Найденные значения параметров равны: $F = 879.7 \text{ см}^{-1}$, $G = -381.1 \text{ см}^{-1}$. $\Delta B = -87.5 \text{ см}^{-1}$ - величина сдвига барьера линейности, которая определяется, как

$$\Delta B = \Delta V(\theta_\pi) - \Delta V(\theta_e), \quad (2.12)$$

где $\theta_\pi = \pi$.

В работе [93] использовался базисный набор - aug-cc-pV5Z с последующей экстраполяцией к полному базисному набору, однако в [79] показано, что энергии изгибных колебаний существенно меняются при расчете на основе aug-cc-pV6Z с последующей экстраполяцией к CBS. Это означает, что изгибные колебания гораздо более чувствительны к сходимости по базисному набору, чем растяжения, и применение процедуры экстраполяции с базисного набора aug-cc-pV5Z не помогает. Поэтому для дальнейшего улучшения описания изгибных колебаний необходимо увеличить базисный набор расчетов хотя бы до 7z. Однако, как упоминалось выше, на данный момент это невозможно. Максимальный базисный набор, который можно использовать - это aug-cc-pV6z. Таким образом, вклад вносимый более высокими базисными наборами пока можно только смоделировать. Поэтому, в данной работе, как и в работе Kain *et al.* [108], для повышения точности расчетов изгибных колебаний используется функция 2.10 домноженная на фактор 0.06.

Использование этой коррекции улучшает поведение изгибных колебаний для $v_2 > 5$. Оба введенных эмпирических параметра регулируют изгибные колебания, поэтому вероятно, что одна из поправок включает в себя другую. Выше упоминалось, что величина дополнительного множителя для оператора, отвечающего изгибным колебаниям, значительно превышает величину, полученную в рамках *ab initio* расчетов. Поэтому было проверено, не скорректирует ли поправка к барьеру линейности, поправочный множитель для оператора, отвечающего изгибным колебаниям. Учет коррекции величины барьера линейности, позволяет приблизить значение поправочного множителя к его *ab initio* значению из статьи [72], соответственно вместо 4.5 поправочный множитель становится равным 1.25, что существенно ближе к 1.10. В дальнейшем будет использоваться величина дополнительного множителя - 1.25. Расчеты уровней энергии основного изотополога H_2O с учетом обеих коррекций для

изгибных колебаний: в виде одномерной кривой, форма которой представлена выше (см. 2.10), а также с использованием коррекции к оператору, отвечающему изгибным колебаниям, с уже скорректированным множителем (1.25)), представлены в колонке 4 Таблицы 2.3 и помечены, как "П2" .

Применение всего лишь этих двух полу-эмпирических поправок улучшает стандартное отклонение до 0.2 см^{-1} , но для асимметричных растяжений (ν_3) 'эксп.-расч.' достигает 0.4 см^{-1} . Видно, что σ для "П.2" несколько больше, чем для "П.1" , т.е. учет монодромии, заметно улучшает описание изгибных колебаний по сравнению с начальной поверхностью, но несколько ухудшает описание колебаний растяжений, как в чистом виде, так и в комбинации с изгибными колебаниями.

Для улучшения описания колебаний растяжений добавлена еще одна эмпирическая поправка, с функциональной формой, регулирующей асимметричную радиальную часть ППЭ. *Ab initio* ППЭ, полученная в приближении БО, без учета поправочных поверхностей, домножается на дополнительную функцию, которая представлена следующей формулой (2.13):

$$R = 1 + \varepsilon(r_1 - r_2)e^{-\beta(r_1+r_2-2r_e)^4}, \quad (2.13)$$

где r_1 и r_2 - длины связей, пробегающие все возможные значения, $\varepsilon = 0.00012$, $r_e = 1.81 a_0$ и $\beta=2$. Величины параметров ε и β подбирались вручную. Затем к скорректированной таким образом ППЭ прибавляются все остальные поправочные поверхности, в соответствии с тем, как было описано выше. Результаты в колонке 5 Таблицы 2.3 даны с учетом всех трех дополнительных эмпирических поправок и помечены, как "П.3" .

Таблица 2.3: Сравнение экспериментальных данных с расчетами на основе новой ППЭ, $J = 0 \text{ Н}_2^{16}\text{О}$.

Состояние ($\nu_1\nu_2\nu_3$)	Эксп. (см^{-1})	Эксп. - Расч. (см^{-1})		
	Эксп.	П.1	П.2	П.3
1	2	3	4	5
σ		0.23	0.27	0.13
(010)	1594.74	0.00	-0.02	-0.03
(020)	3151.63	0.03	0.02	-0.01
(100)	3657.05	-0.13	0.04	0.03
(030)	4666.78	0.01	0.02	-0.02
(110)	5234.97	0.00	0.15	0.13
(040)	6134.01	-0.09	-0.02	-0.07
(120)	6775.09	-0.01	0.13	0.10

(200)	7201.54	-0.31	0.00	-0.02
(002)	7445.04	0.15	0.43	0.19
(050)	7542.43	-0.29	-0.10	-0.17
(130)	8273.97	-0.08	0.07	0.04
(210)	8761.58	-0.06	0.22	0.19
(012)	9000.13	0.18	0.41	0.16
(220)	10284.36	-0.01	0.26	0.22
(022)	10521.76	0.15	0.35	0.07
(300)	10599.68	-0.43	-0.01	-0.07
(102)	10868.87	-0.26	0.18	0.06
(230)	11767.38	-0.02	0.25	0.20
(032)	12007.77	0.07	0.24	-0.06
(310)	12139.31	-0.15	0.24	0.17
(112)	12407.66	-0.13	0.27	0.14
(400)	13828.27	-0.61	-0.09	-0.17
(122)	13910.89	-0.15	0.22	0.08
(202)	14221.15	-0.76	-0.16	-0.24
(004)	14537.50	0.22	0.74	0.26
(001)	3755.92	0.05	0.17	0.04
(011)	5331.26	0.12	0.19	0.04
(021)	6871.52	0.19	0.21	0.04
(101)	7249.81	-0.18	0.09	-0.02
(031)	8373.85	0.20	0.21	0.01
(111)	8806.99	-0.05	0.16	0.03
(041)	9833.58	0.15	0.16	-0.06
(121)	10328.72	-0.01	0.15	0.01
(201)	10613.35	-0.31	0.09	-0.01
(003)	11032.40	0.25	0.64	0.27
(051)	11242.77	0.00	0.07	-0.18
(131)	11813.20	-0.01	0.13	-0.03
(211)	12151.25	-0.09	0.24	0.13
(013)	12565.00	0.26	0.58	0.17
(221)	13652.65	0.02	0.31	0.18
(301)	13830.93	-0.53	-0.03	-0.12
(023)	14066.19	0.18	0.44	0.02
(103)	14318.81	-0.08	0.45	0.20

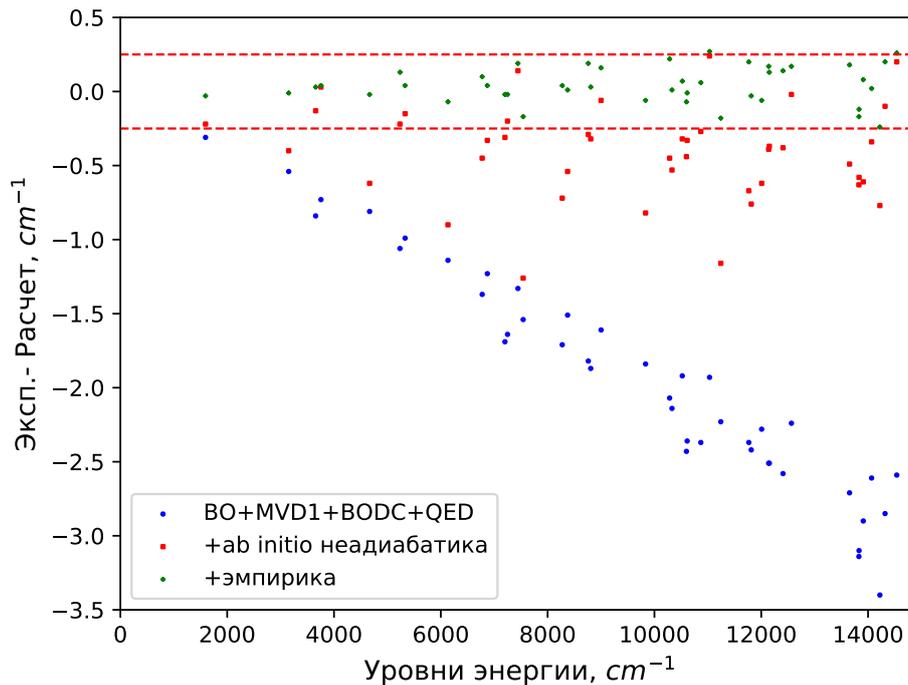


Рис. 2.2: График отклонений (эксп. – расч.) уровней энергии H_2^{16}O $J = 0$.

На рисунке 2.2 представлены разности между экспериментальными данными и результатами расчета для основного изотополога, с использованием данных из колонок 3 и 4 Таблицы 2.2 и колонки 5 Таблицы 2.3. Синим отмечены расчеты на основе приближения БО с учетом адиабатической, релятивистской и квантово-электродинамической поправок (колонка BODC Таблицы 2.2). Красным - расчеты с учетом неадиабатических параметров (колонка неадиабатика Таблицы 2.2), а зеленым расчеты с учетом всех трех эмпирических факторов (колонка "П.3" Таблицы 2.3).

В Таблице 2.3 представлены расчеты $J = 0$ для основного изотополога. Созданная ППЭ, позволяет перенести точность расчетов КВ уровней энергии основного изотополога молекулы воды и на остальные изотопологи.

Результаты расчета для 5 основных изотопологов (H_2^{16}O , H_2^{18}O , D_2^{16}O , HD^{16}O , T_2^{16}O) представлены в Таблицах 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, уровни энергии рассчитаны до 15 000 cm^{-1} . Видно, что точность расчета и тенденция ее повышения с введением поправок сохраняется и для остальных изотопологов. Стандартное отклонение для уровней энергии до 15000 cm^{-1} составляет $\sigma = 0.13, 0.13, 0.08, 0.08, 0.1 \text{ cm}^{-1}$ для H_2^{16}O , H_2^{18}O , D_2^{16}O , HD^{16}O , T_2^{16}O соответственно. В данной работе представлены расчеты только до 15000 cm^{-1} , потому что описание энергий выше 15000 cm^{-1} , требует более сложных

манипуляций с полу-эмпирическими параметрами, в частности с неадиабатическими поправками.

Расчеты во всех Таблицах 2.4, 2.5, 2.6, 2.7 даны в том же формате что и в Таблице 2.3. В третьей колонке приведены результаты на основе БО с учетом адиабатической, релятивистской и квантово-электродинамической поправок, в колонке 4 учитывается колебательная неадиабатическая поправка. Колонки 5, 6, 7 демонстрируют расчеты с учетом одной, двух и трех упоминавшихся выше полу-эмпирических поправок соответственно.

Таблица 2.4: Сравнение рассчитанных и экспериментальных уровней энергии в см^{-1} , $J = 0$ H_2^{18}O .

Состояние ($\nu_1\nu_2\nu_3$)	Эксп.	Эксп. - Расч.				
		BODC	+неадиабатика	П.1	П.2	П.3
σ		1.93	0.35	0.23	0.26	0.13
(010)	1588.28	-0.25	-0.19	0.02	0.01	0.00
(020)	3139.05	-0.50	-0.37	0.05	0.04	0.01
(100)	3649.69	-0.84	-0.05	-0.12	0.04	0.04
(030)	4648.48	-0.77	-0.58	0.03	0.04	0.00
(110)	5221.24	-0.98	-0.13	0.01	0.16	0.14
(040)	6110.42	-1.12	-0.87	-0.09	-0.02	-0.07
(120)	6755.51	-1.26	-0.35	0.01	0.14	0.12
(200)	7185.88	-1.70	-0.17	-0.30	0.01	-0.02
(002)	7418.72	-1.31	0.30	0.16	0.43	0.21
(130)	8249.04	-1.58	-0.61	-0.06	0.09	0.05
(210)	8739.53	-1.71	-0.13	-0.04	0.24	0.20
(012)	8967.57	-1.54	0.12	0.22	0.45	0.20
(220)	10256.58	-1.91	-0.27	0.02	0.29	0.24
(022)	10483.22	-1.90	-0.17	0.14	0.34	0.06
(300)	10573.92	-2.41	-0.22	-0.41	0.01	-0.06
(102)	10839.96	-2.36	-0.06	-0.26	0.19	0.07
(230)	11734.53	-2.20	-0.50	0.00	0.26	0.21
(032)	11963.54	-2.23	-0.44	0.09	0.27	-0.03
(310)	12106.98	-2.40	-0.17	-0.13	0.25	0.17
(112)	12372.71	-2.49	-0.14	-0.11	0.29	0.16
(202)	14187.98	-3.45	-0.49	-0.75	-0.16	-0.23
(001)	3741.57	-0.71	0.11	0.06	0.18	0.06
(011)	5310.46	-0.93	-0.04	0.15	0.22	0.07

(021)	6844.60	-1.18	-0.22	0.21	0.24	0.06
(101)	7228.88	-1.58	-0.05	-0.17	0.11	-0.01
(031)	8341.11	-1.47	-0.44	0.22	0.23	0.03
(111)	8779.72	-1.75	-0.16	-0.02	0.19	0.06
(041)	9795.33	-1.81	-0.71	0.16	0.18	-0.05
(121)	10295.63	-2.02	-0.36	0.01	0.18	0.03
(201)	10585.29	-2.34	-0.15	-0.32	0.08	-0.02
(003)	10993.68	-1.90	0.45	0.26	0.65	0.28
(131)	11774.71	-2.32	-0.58	0.01	0.15	-0.01
(211)	12116.80	-2.41	-0.17	-0.09	0.24	0.13
(113)	12520.12	-2.18	0.22	0.28	0.61	0.21
(221)	13612.71	-2.61	-0.30	0.02	0.30	0.17
(301)	13795.40	-3.18	-0.42	-0.64	-0.13	-0.22
(103)	14276.34	-2.83	0.14	-0.10	0.44	0.19

Таблица 2.5: Сравнение рассчитанных и экспериментальных уровней энергии в см^{-1} , для $J = 0$ D_2^{16}O .

Состояние ($\nu_1\nu_2\nu_3$)	Эксп.	Эксп. - Расч.				
		BODC	+неадиабатика	П.1	П.2	П.3
σ		0.88	0.23	0.13	0.14	0.08
(010)	1178.38	-0.32	-0.28	-0.12	-0.13	-0.14
(020)	2336.84	-0.49	-0.40	-0.09	-0.10	-0.12
(100)	2671.65	-0.26	0.00	0.01	0.07	0.06
(030)	3474.32	-0.60	-0.46	0.00	-0.01	-0.04
(120)	4990.83	-0.62	-0.26	0.05	0.09	0.07
(200)	5291.72	-0.59	-0.07	-0.07	0.05	0.03
(002)	5529.44	-0.41	0.15	0.15	0.21	0.03
(210)	6452.98	-0.69	-0.13	0.04	0.14	0.12
(012)	6686.99	-0.67	-0.07	0.10	0.13	-0.06
(300)	7852.93	-0.96	-0.20	-0.19	-0.03	-0.06
(112)	9202.72	-0.95	-0.12	0.06	0.15	-0.02
(410)	11483.64	-1.26	-0.25	-0.05	0.11	0.05
(212)	11679.39	-1.24	-0.19	0.00	0.16	0.05
(001)	2787.72	-0.25	0.04	0.04	0.07	-0.02
(011)	3956.01	-0.53	-0.20	-0.01	-0.02	-0.12
(021)	5105.39	-0.69	-0.31	0.05	0.02	-0.10

(101)	5373.90	-0.60	-0.07	-0.06	0.02	-0.08
(031)	6235.08	-0.81	-0.38	0.15	0.10	-0.04
(111)	6533.24	-0.79	-0.21	-0.02	0.02	-0.09
(201)	7899.83	-0.92	-0.15	-0.14	-0.01	-0.10
(003)	8220.18	-0.55	0.26	0.27	0.36	0.07
(211)	9050.35	-1.03	-0.22	-0.02	0.07	-0.03
(013)	9366.31	-0.81	0.05	0.24	0.28	-0.02
(221)	10180.12	-1.15	-0.29	0.08	0.14	0.03
(301)	10358.56	-1.19	-0.21	-0.19	-0.02	-0.11
(311)	11500.25	-1.25	-0.23	-0.01	0.11	0.02
(113)	11816.64	-1.11	-0.04	0.17	0.26	0.02
(321)	12618.91	-1.31	-0.24	0.13	0.23	0.13
(401)	12743.02	-1.51	-0.33	-0.29	-0.09	-0.18

Таблица 2.6: Сравнение рассчитанных и экспериментальных уровней энергии в см^{-1} , для $J = 0$ HD¹⁶O.

Состояние ($\nu_1\nu_2\nu_3$)	Эксп.	Эксп. - Расч.				
		BODC	+неадиабатика	П.1	П.2	П.3
σ		1.56	0.30	0.24	0.09	0.08
(010)	1403.48	-0.31	-0.09	-0.06	-0.07	-0.07
(100)	2723.68	-0.25	-0.02	0.02	0.06	0.04
(020)	2782.01	-0.46	-0.03	0.02	0.00	0.00
(001)	3707.47	-0.83	-0.19	-0.18	-0.05	-0.02
(110)	4099.96	-0.61	-0.04	0.01	0.02	0.02
(030)	4145.47	-0.52	0.03	0.09	0.10	0.08
(011)	5089.54	-1.05	-0.19	-0.15	-0.05	-0.02
(200)	5363.82	-0.54	-0.11	-0.03	0.05	0.02
(040)	5420.04	-0.85	0.03	0.07	0.08	0.09
(101)	6415.46	-1.03	-0.13	-0.08	0.08	0.09
(021)	6451.90	-1.20	-0.17	-0.11	0.00	0.03
(050)	6690.41	-1.20	-0.05	-0.07	0.00	0.02
(210)	6746.91	-0.73	-0.05	0.06	0.11	0.08
(002)	7250.52	-1.63	-0.40	-0.38	-0.13	-0.09
(031)	7754.61	-1.39	-0.15	-0.08	0.02	0.06
(111)	7808.76	-1.27	-0.14	-0.06	0.07	0.08
(060)	7914.32	-1.58	-0.18	-0.30	-0.11	-0.10

(300)	7918.17	-0.84	-0.17	-0.08	0.04	0.01
(012)	8611.10	-1.78	-0.35	-0.29	-0.08	-0.03
(201)	9047.07	-1.37	-0.21	-0.17	0.06	0.05
(121)	9155.82	-1.48	-0.18	-0.08	0.06	0.06
(310)	9293.00	-0.94	-0.07	0.07	0.15	0.12
(150)	9381.79	-1.38	-0.09	-0.01	0.07	0.05
(230)	9487.92	-1.23	-0.10	0.03	0.11	0.06
(102)	9967.02	-1.85	-0.35	-0.28	-0.02	0.01
(400)	10378.95	-1.15	-0.20	-0.09	0.06	0.04
(003)	10631.68	-2.26	-0.56	-0.48	-0.14	-0.11
(032)	11242.92	-2.10	-0.28	-0.17	0.01	0.07
(112)	11315.43	-1.95	-0.28	-0.18	0.07	0.09
(221)	11701.78	-1.86	-0.25	-0.14	0.03	0.03
(410)	11754.58	-1.47	-0.18	-0.08	0.09	0.06
(170)	11773.31	-1.82	-0.24	-0.24	0.00	-0.02
(013)	11969.75	-2.40	-0.50	-0.38	-0.07	-0.05
(500)	12767.14	-1.30	-0.28	-0.17	0.01	0.01
(023)	13278.36	-2.53	-0.45	-0.30	-0.02	0.01
(103)	13331.61	-2.50	-0.55	-0.45	-0.06	-0.04
(004)	13853.63	-2.98	-0.88	-0.73	-0.30	-0.31
(510)	14147.43	-1.58	-0.26	-0.10	0.07	0.06
(113)	14660.72	-2.61	-0.47	-0.12	0.03	0.04
(600)	15065.71	-1.77	-0.56	-0.45	-0.25	-0.23

Таблица 2.7: Сравнение рассчитанных и экспериментальных уровней энергии в см^{-1} , для $J = 0$ T_2^{16}O .

Состояние ($\nu_1\nu_2\nu_3$)	Эксп.	Эксп. - Расч.				
		BODC	+неадиабатика	П.1	П.2	П.3
σ		0.19	0.14	0.08	0.10	0.10
(010)	995.37	-0.27	-0.23	-0.10	-0.11	-0.12
(100)	2237.15	-0.07	0.08	0.08	0.12	0.11
(001)	2366.61	-0.16	0.02	0.03	0.03	-0.07

Таким образом, учет всех эмпирических параметров делает возможным рассчитать колебательные уровни энергии для 7 изотопологов молекулы воды со стандартным отклонением порядка 0.1 см^{-1} . Существуют работы (см. [109]) в которых для

$J=0$ используемая ППЭ дает отличные результаты, но для более высоких J точность не сохраняется. Поэтому тестовые расчеты КВ уровней ($J > 0$) необходимы, чтобы показать, что на основе созданной ППЭ, можно создать полноценный список линий. Для проведения этих расчетов необходимо скорректировать вращательную компоненту неадиабатической поправки. В данной работе для этого используются неадиабатические вращательные константы из работы [72] (см. формулу (2.9)) .

Если их использовать без дополнительных изменений, это дает точные результаты для вращательных уровней энергии для низких K_a (вращательное квантовое число, проекция полного момента импульса молекулы на ось перпендикулярную оси симметрии молекулы). Чтобы посчитать уровни энергии с высокими K_a с экспериментальной точностью, необходимо домножить константу для оператора J_z из работы Schwenke [72] на 0.6 (колонка 3 Таблицы 2.8). При выполнении данной работы оказалось, что более высокая точность получается, если она будет домножена на -0.6 (колонка 4 Таблицы 2.8). Отметим, что это эмпирическая поправка.

Если для изменения величины множителя для колебательной части неадиабатики еще можно найти объяснение, например, неточность *ab initio* описания, предложенного в работе [72], то, однако, нет теоретического обоснования для изменения знака у вращательного поправочного множителя. В работе Shirin *et al.* [110] была получена такая же величина этого корректирующего фактора, причем знак именно отрицательный. Так как полу-эмпирическая ППЭ, полученная в работе [110], является высокоточной, то есть вероятность, что проблема в самом вращательном неадиабатическом члене, а не в расчетах уровней энергии.

В итоге стандартное отклонение σ расчетов на основе новой ППЭ для $J = 20$ составляет 0.14 см^{-1} . А величина стандартного отклонения для всех уровней энергии для $J < 20$ составляет $\sigma \sim 0.12 \text{ см}^{-1}$. $J = 20$ является оптимальным выбором для тестовых расчетов. Если *ab initio* ППЭ не воспроизводит высокие квантовые числа, то на уровне $J = 20$ это будет заметно, при этом для $J = 20$ достаточно экспериментальных данных, чтобы получить адекватное сравнение.

Результаты расчетов для $J = 20$ даны в Таблице 2.8.

Таблица 2.8: Рассчитанные и экспериментальные уровни энергии в см^{-1} для $J = 20$ основного колебательного состояния (000) H_2^{16}O . Экспериментальные уровни энергии взяты из работы Tennyson *et al.* [100].

Состояние $J K_a K_c$	Эксп.	Эксп. - Расч.	
		П.3+В	П.3+ЭВ
1	2	3	4

σ		1.06	0.10
20 0 20	4048.25	0.13	0.09
20 1 20	4048.25	0.13	0.09
20 1 19	4412.32	0.14	0.05
20 2 19	4412.32	0.14	0.05
20 2 18	4738.62	0.15	0.01
20 3 18	4738.63	0.15	0.01
20 3 17	5031.79	0.16	-0.03
20 4 17	5031.98	0.16	-0.03
20 4 16	5292.10	0.15	-0.07
20 5 16	5294.04	0.16	-0.06
20 5 15	5513.24	0.11	-0.10
20 6 15	5527.05	0.15	-0.09
20 6 14	5680.79	0.03	-0.15
20 7 14	5739.23	0.17	-0.12
20 7 13	5812.07	0.03	-0.17
20 8 13	5947.31	0.23	-0.12
20 8 12	5966.82	0.16	-0.15
20 9 12	6167.72	0.33	-0.12
20 9 11	6170.83	0.31	-0.14
20 10 11	6407.08	0.44	-0.13
20 10 10	6407.44	0.44	-0.13
20 11 10	6664.14	0.57	-0.13
20 11 9	6664.17	0.57	-0.13
20 12 9	6935.43	0.71	-0.12
20 12 8	6935.43	0.71	-0.12
20 13 8	7217.56	0.85	-0.13
20 13 7	7217.56	0.85	-0.13
20 14 7	7507.54	0.99	-0.15
20 14 6	7507.54	0.99	-0.15
20 15 6	7802.71	1.21	-0.10
20 15 5	7802.71	1.21	-0.10
20 16 5	8100.29	1.41	-0.09
20 16 4	8100.29	1.41	-0.09
20 17 4	8397.65	1.63	-0.06
20 17 3	8397.65	1.63	-0.06

20 18 3	8691.93	1.87	-0.03
20 18 2	8691.93	1.87	-0.03
20 19 2	8979.88	2.14	0.00
20 19 1	8979.88	2.14	0.00
20 20 1	9257.46	2.44	0.05
20 20 0	9257.46	2.44	0.05

Результаты расчета КВ уровней энергии на основе *ab initio* ППЭ, полученной в рамках данной работы, сравнили с известными данными, на основе оптимизированной ППЭ из работы Vubukina *et al.* [111], которая в настоящее время считается эталонной (с точки зрения минимального стандартного отклонения описания экспериментальных уровней энергии).

Для низких J стандартное отклонение σ расчетов на основе ППЭ Vubukina *et al.* составляет порядка 0.03 см^{-1} , что в несколько раз лучше, чем в данной работе, для которой стандартное отклонение практически независимо от различных J и составляет 0.14 см^{-1} . Точность расчета на основе оптимизированной ППЭ [111] с ростом J падает, и для $J = 20$ практически совпадает с точностью на основе новой *ab initio* ППЭ, с учетом трех эмпирических параметров, которые были представлены выше. При дальнейшем увеличении J точность *ab initio* расчетов, выше, чем точность полу-эмпирических расчетов. Это важный результат, который показывает что практически не используя экспериментальные данные, можно получить частоты переходов для $J > 20$ с более высокой точностью, чем в предыдущих работах, где использовались полу-эмпирические ППЭ.

Несмотря на то, что для создания ППЭ использовались 3 эмпирических параметра, новая ППЭ может считаться *ab initio*. Это возможно в силу того, что две из трех эмпирических поправок (учет барьера линейности и корректирующая кривая для ассиметричных колебаний) можно получить из первых принципов. В рамках данной работы для учета этих эффектов использовалась их эмпирическая эмуляция, которая не должна испортить экстраполяционные свойства новой поверхности. В дальнейшем планируется получение этих эмпирических кривых из первых принципов. Для этого потребуется улучшение сходимости по базисному набору, что может привести к необходимости использования базисного набора aug-cc-pV8Z.

2.3 Краткий обзор результатов по Главе 2

Представлен метод, позволяющий рассчитывать КВ уровни энергий легких малоатомных молекул из первых принципов с точностью близкой к эксперименталь-

ной. Апробация метода проведена на примере молекулы H_2^{16}O . Проведены *ab initio* расчеты КВ уровней энергии молекулы воды с беспрецедентной на данный момент точностью. Точность предсказания более чем 200 известных из предшествующий исследований уровней энергии для $J=0$ в диапазоне до $15\,000\text{ см}^{-1}$ на основе *ab initio* расчетов составляет 0.52 см^{-1} . При использовании трех эмпирических параметров точность расчетов может быть повышена до 0.13 см^{-1} . Достигнутая точность расчета уровней энергии, соответствующих значениям квантового числа J от 20 и выше, значительно лучше, чем на основе лучшей из существующих полу-эмпирической ППЭ [111]. Стоит отметить, что столь высокая точность обеспечивается лишь с учетом всех поправок (всех 8 пунктов), в том числе и неадиабатических. Успех применения метода для молекулы воды позволяет надеяться, что подобную точность можно распространить и на другие молекулы, с числом электронов 10.

Глава 3

Расширение сферы применения нового *ab initio* метода на другие малые молекулы

В данной главе представлено распространение нового *ab initio* метода (раздел 2.1) на другие объекты. Его первая реализация на примере молекулы воды (раздел 2.2), показала возможность *ab initio* расчета КВ уровней энергии легких малоатомных молекул с точностью близкой к экспериментальной (для колебательных уровней H_2O стандартное отклонение составило 0.08 см^{-1}). Это позволяет предположить, что аналогичные расчеты возможны для ряда широко распространенных молекул, с небольшим числом атомов от 3 до 5 и с числом электронов до 20, включая, HCN , H_2F^+ , NH_3 , CH_4 , H_3O^+ и др. Для систем с тем же числом электронов, что и в молекуле воды, с учетом перечисленных в разделе 1.3 поправок, можно ожидать схожих по точности результатов.

Лучшими объектами могут служить такие молекулярные системы, как ион H_2F^+ и молекула аммиака NH_3 . Ион H_2F^+ имеет ту же симметрию и тоже число, как атомов, так и электронов, что и молекула воды, что делает его кандидатом для следующей апробации предложенного метода. Следующим объектом после иона H_2F^+ выбрана молекула NH_3 , как молекула с тем же числом электронов, но с большим числом атомов, что значительно усложняет, как задачу создания высокоточной ППЭ, так и решение ядерной задачи. Это позволит оценить возможности расширения метода на еще более сложные объекты, например, на молекулу метана.

3.1 Анализ колебательно-вращательных (КВ) энергий молекулярного иона H_2F^+

Помимо интереса к иону H_2F^+ как к удобному кандидату для второй проверки нового метода, этот ион представляет интерес еще с нескольких точек зрения. Во-первых, есть вероятность наблюдать его в межзвездном пространстве, как результат реакции между H_3^+ и HF [112]. Существование H_3^+ [113–116], HF [117, 118] и даже H_2Cl^+ [119], как ближайшего аналога H_2F^+ в межзвездном пространстве уже подтверждено. Поэтому новые точные данные могут способствовать его обнаружению. Во-вторых, на примере иона H_2F^+ можно теоретически пронаблюдать упоминавшийся в разделе 2.2 малоисследованный фундаментальный физический эффект монодромии [107]. В случае молекулы воды величина энергии необходимой для достижения барьера линейности составляет 11000 см^{-1} , в ионе H_2F^+ эта величина составляет всего 6000 см^{-1} . Такая низкая величина барьера линейности способствует облегчению наблюдения эффекта. Его первые проявления должны быть заметны для достаточно низкой величины изгибного квантового числа ($5\nu_2$), тогда как для молекулы воды величина изгибного квантового числа, когда эффект монодромии начинает проявляться, составляет $\nu_2 = 9$ [105, 106].

Экспериментально ион H_2F^+ плохо изучен, в силу трудности измерений, связанной с его высокой реакционной способностью и токсичностью. Наиболее новая *ab initio* ППЭ для иона H_2F^+ представлена в работе [120]. *Ab initio* электронные энергии были рассчитаны на основе метода CCSD(T) с использованием базисного набора aug-cc-pwCV5z для атома фтора и aug-cc-pVQz для атома водорода. Для создания ППЭ использовалось 8864 *ab initio* точек для энергий вплоть до $20\,000 \text{ см}^{-1}$. Экспериментальные данные о спектре H_2F^+ были использованы для построения полуэмпирической ППЭ, на основе которой авторы публикуют список из 4878 наиболее интенсивных КВ линий спектра. В силу сложности работы с ионом H_2F^+ экспериментально были измерены только фундаментальные частоты ($\nu_1=3348.7284(12) \text{ см}^{-1}$, $\nu_2=1370.52356(67) \text{ см}^{-1}$, $\nu_3=3334.68783(79) \text{ см}^{-1}$ [42]), что ограничило качество созданной полуэмпирической ППЭ. Точность описания фундаментальных частот на основе *ab initio* ППЭ в работе [120] составляет порядка 10 см^{-1} . Такой результат является не самой подходящей стартовой точкой, для создания полуэмпирической ППЭ. Тем не менее работа [120] будет рассматриваться здесь, как "точка отсчета".

Целью данного раздела работы является достижение точности расчета фундаментальных частот иона H_2F^+ , сравнимой с экспериментальной.

Предыдущие работы [79, 121] показали, что влияние неадиабатических эффек-

тов незначительно и соответствует сдвигу уровней энергии на величину менее 0.1 см^{-1} , поэтому, учитывая недостаток экспериментальных данных для полноценной проверки метода, было решено, что неadiaбатические эффекты (8-я компонента) учитываться не будут. Урезанный таким образом метод позволил, тем не менее, рассчитать известные из эксперимента энергии фундаментальных уровней иона H_2F^+ с точностью порядка $\approx 0.15 \text{ см}^{-1}$, что будет продемонстрировано в этой главе.

3.1.1 Создание ППЭ для молекулы H_2F^+

Создание *ab initio* ППЭ иона H_2F^+ полностью (с точностью до вышеупомянутого урезания) следует процедуре, описанной в разделе 2.1. Основные расчеты электронной задачи проведены на основе пакета квантовохимических программ MOLPRO [33, 51] для базисных наборов aug-cc-pCVnZ ($n=5,6$), с последующей экстраполяцией к полному базисному набору (шаг 2) по формуле $E_n = E_\infty + A/(n + \frac{1}{2})^4$. Подобный подход дал хорошие результаты в работах [122–124], а так же для расчетов молекул H_2 и H_3^+ в работе [86]. В качестве электронных энергий были использованы энергии MRCI с учетом поправки Davidson (шаг 1) [125, 126]. Активное пространство (CAS) (шаг 4) полностью совпадает, с выбранным для молекулы воды (раздел 2.2) - это распределение 8 электронов по 10 орбиталям. Было рассчитано порядка 3000 *ab initio* точек, а при формировании функциональной формы для ППЭ использовано около 1200 точек (шаг 3) для энергий меньше 17000 см^{-1} . На Рисунке 3.1 представлена схема равновесной конфигурации молекулы H_2F^+ и расположение осей молекулярной системы координат. Цифрами 1 и 3 отмечены атомы водорода, а цифрой 2- атом фтора.

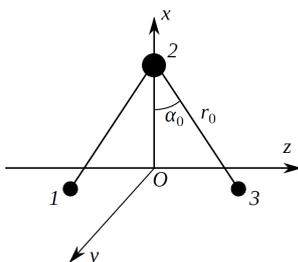


Рис. 3.1: Равновесная конфигурация молекулы H_2F^+ (равновесные параметры молекулы $r_0=0.96014 \text{ \AA}$ и $2\alpha_0=112.58^\circ$) в молекулярных координатах.

Для описания *ab initio* точек использовалась аналитическая форма (1.23). После исключения *ab initio* точек, которые плохо воспроизводились ППЭ, было получено стандартное отклонение $\sigma=0.7 \text{ см}^{-1}$.

Адиабатическая (шаг 5) поправочная поверхность к *ab initio* ППЭ, рассчитанной в приближении БО, была рассчитана в соответствии с описанием из раздела 1.3. Для адиабатической поправочной поверхности использовалась квантовохимическая программа C-Four [59], в расчете используется метод CCSD [127] с базисным набором aug-cc-pCVDz.

Также в соответствии с представленным методом, была рассчитана релятивистская поправочная поверхность (шаги 6а, 6б). Учтена релятивистская поправка первого порядка малости, MVD1, для базисного набора aug-cc-pCV6z на основе MRCI расчета. Для релятивистской поправочной поверхности второго порядка малости был использован пакет программ DIRAC [63], в котором расчеты делались на основе метода CCSD(T) для базисного набора aug-cc-pCVDz.

Квантово-электродинамическая поправочная поверхность (QED) (шаг 7) была рассчитана в соответствии с подходом, представленном в параграфе 1.3.3. Финальная *ab initio* ППЭ для молекулярного иона H_2F^+ сконструированная с учетом выше перечисленных компонент и представлена в приложении 5.2 в виде коэффициентов функциональной формы 1.23.

3.1.2 Оценка качества полученной *ab initio* ППЭ

В этом разделе приведены результаты расчетов на основе новой *ab initio* ППЭ и их сравнительный анализ. В Таблице 3.1 представлены энергии колебательных уровней ($J = 0$) до $10\,000\text{ см}^{-1}$ вычисленные, как на основе исходной ППЭ в приближении БО, так и с учетом различных поправок, что позволяет оценить вклад каждой из них. Видно, что релятивистская поправка оказывает существенное влияние на величину энергии уровней, большее, чем другие поправки к приближению БО. Она сдвигает уровни от -7.5 до $+17\text{ см}^{-1}$, в большей степени влияя на уровни изгибных колебаний, $\approx 2.7 * \nu_2\text{ см}^{-1}$, и на низколежащие уровни симметричных и асимметричных растяжений, $\approx 2.4\text{ см}^{-1}$ для каждой моды. Адиабатическая поправка в основном понижает уровни энергии, сдвигая их примерно от -0.8 см^{-1} до -6.5 см^{-1} . QED поправка вносит минимальный вклад в энергии колебательных уровней энергии, в основном составляющий от -1 см^{-1} до 0.4 см^{-1} .

Таблица 3.1: Рассчитанные уровни энергии $J=0$ для H_2F^+ на основе нерелятивистского приближения Борна-Оппенгеймера (БО), с учетом релятивистской (REL), адиабатической (BODC), квантово-электродинамической (QED) поправок. Все энергии даны в см^{-1} .

ν_1	ν_2	ν_3	BO	+BODC	Δ BODC	+REL	Δ REL	+QED	Δ QED
0	1	0	1368.959	1367.817	-1.142	1371.662	2.702	1368.794	-0.166
0	2	0	2672.674	2670.351	-2.323	2678.746	6.072	2672.302	-0.372
0	0	1	3337.970	3337.125	-0.844	3335.353	-2.617	3338.106	0.136
1	0	0	3352.102	3350.798	-1.304	3349.693	-2.409	3352.229	0.127
0	3	0	3888.907	3885.264	-3.643	3899.676	10.768	3888.247	-0.660
0	1	1	4678.271	4676.302	-1.969	4678.237	-0.034	4678.250	-0.021
1	1	0	4694.967	4692.527	-2.440	4695.251	0.284	4694.930	-0.037
0	4	0	4977.234	4972.121	-5.112	4994.295	17.061	4976.193	-1.041
0	2	1	5957.159	5954.034	-3.124	5960.327	3.168	5956.943	-0.216
1	2	0	5952.291	5947.658	-4.633	5961.967	9.676	5951.620	-0.670
0	5	0	5998.256	5993.631	-4.626	6010.413	12.157	5997.584	-0.673
0	0	2	6506.921	6504.827	-2.094	6502.080	-4.841	6507.172	0.251
1	0	1	6512.390	6510.234	-2.156	6507.560	-4.830	6512.641	0.251
2	0	0	6702.740	6700.472	-2.268	6697.716	-5.023	6703.004	0.264
0	6	0	7073.500	7068.331	-5.170	7085.745	12.244	7072.753	-0.747
0	3	1	7155.093	7150.695	-4.398	7162.669	7.576	7154.608	-0.484
1	3	0	7179.208	7174.268	-4.940	7187.861	8.653	7178.663	-0.545
0	1	2	7819.752	7816.557	-3.195	7817.436	-2.316	7819.850	0.098
1	1	1	7825.801	7822.530	-3.271	7823.516	-2.286	7825.897	0.096
2	1	0	8017.730	8014.322	-3.408	8015.349	-2.381	8017.833	0.103
0	4	1	8233.935	8228.083	-5.852	8247.692	13.757	8233.079	-0.856
1	4	0	8230.453	8224.249	-6.204	8244.028	13.575	8229.607	-0.846
0	7	0	8361.285	8356.173	-5.112	8369.942	8.657	8360.751	-0.534
0	2	2	9070.863	9066.483	-4.380	9071.862	0.999	9070.759	-0.104
1	2	1	9076.292	9071.834	-4.458	9077.437	1.145	9076.178	-0.113
1	5	0	9209.338	9202.853	-6.485	9222.186	12.847	9208.519	-0.820
0	5	1	9213.661	9207.138	-6.522	9229.413	15.752	9212.696	-0.965
2	2	0	9284.565	9279.672	-4.893	9287.763	3.198	9284.360	-0.205
0	0	3	9500.485	9497.261	-3.224	9493.550	-6.935	9500.841	0.356
1	0	2	9501.041	9497.801	-3.240	9494.111	-6.930	9501.397	0.356
0	8	0	9736.250	9731.239	-5.011	9740.729	4.479	9735.961	-0.290
2	0	1	9856.619	9853.691	-2.928	9849.085	-7.534	9857.012	0.393
3	0	0	9902.006	9898.240	-3.766	9894.764	-7.242	9902.385	0.379

В Таблице 3.2 представлено сравнение рассчитанных уровней энергии на основе *ab initio* ППЭ, полученных в данной работе, с экспериментальными данными [42] для фундаментальных частот и с рассчитанными уровнями энергии из статьи [120]. В Таблице 3.2, обозначение ППЭ1 соответствует ППЭ на основе приближения БО с учетом релятивистской и адиабатической поправок; ППЭ2 включает также квантово-электродинамическую поправку. Обозначение "Расч" соответствует уровням энергии, которые получены на основе представленной в работе [120] оптимизированной *ab initio* ППЭ, знаком "*" помечены экспериментальные значения для фундаментальных частот.

Таблица 3.2: Колебательные уровни энергии H_2F^+ $J=0$.

ν_1	ν_2	ν_3	"Расч"	ППЭ1	Эксп. - ППЭ1	ППЭ2	Эксп.-ППЭ2
σ_1					7.99		8.14
σ_2					0.22		0.15
0	1	0	1370.5*	1370.52	-0.00	1370.36	0.16
0	2	0	2676.7	2676.43	0.27	2676.06	0.64
0	0	1	3334.7*	3334.51	0.18	3334.64	0.05
1	0	0	3348.8*	3348.39	0.34	3348.52	0.21
0	3	0	3897.0	3896.05	0.95	3895.40	1.60
0	1	1	4675.9	4676.27	-0.37	4676.25	-0.35
1	1	0	4692.8	4692.82	-0.02	4692.78	0.02
0	4	0	4990.6	4989.20	1.40	4988.17	2.43
0	2	1	5956.3	5957.21	-0.91	5957.09	-0.79
1	2	0	5963.2	5957.64	5.56	5957.00	6.20
0	5	0	6003.4	6005.45	-2.05	6004.66	-1.26
0	0	2	6500.1	6499.99	0.11	6500.24	-0.14
1	0	1	6504.7	6505.39	-0.69	6505.64	-0.94
2	0	0	6697.0	6695.45	1.55	6695.71	1.29
0	6	0	7095.1	7080.54	14.56	7079.78	15.32
0	3	1	7157.1	7158.29	-1.19	7157.81	-0.71
1	3	0	7179.0	7182.93	-3.93	7182.39	-3.39
0	1	2	7813.9	7814.24	-0.34	7814.34	-0.44
1	1	1	7818.7	7820.23	-1.53	7820.33	-1.63
2	1	0	8012.7	8011.94	0.76	8012.05	0.65
0	4	1	8240.3	8241.87	-1.57	8241.02	-0.72
1	4	0	8243.3	8237.85	5.45	8237.02	6.28
0	7	0	8380.8	8364.79	16.01	8364.24	16.56

0	2	2	9067.1	9067.50	-0.40	9067.40	-0.30
1	2	1	9071.5	9072.98	-1.48	9072.88	-1.38
1	5	0	9221.2	9215.81	5.39	9215.02	6.18
0	5	1	9221.3	9222.86	-1.56	9221.88	-0.58
2	2	0	9278.3	9282.73	-4.43	9282.49	-4.19
0	0	3	9490.9	9490.37	0.53	9490.73	0.17
1	0	2	9491.1	9490.87	0.23	9491.23	-0.13
0	8	0	9774.2	9735.69	38.51	9735.39	38.81
2	0	1	9848.2	9846.14	2.06	9846.53	1.67
3	0	0	9891.9	9891.00	0.90	9891.38	0.52

В таблице 3.2 во второй и третьей строках приведены среднеквадратичные отклонения по всем колебательным уровням энергии из статьи [120] с учетом экспериментальных данных для фундаментальных частот ("*") [112], для обеих поверхностей ППЭ1 и ППЭ2, они обозначены как σ_1 . Даны также среднеквадратичные отклонения только по фундаментальным частотам для обеих ППЭ. Они отмечены как σ_2 . ППЭ2 воспроизводит фундаментальные частоты со стандартным отклонением $\sigma = 0.15 \text{ см}^{-1}$, что является лучшим *ab initio* результатом на данный момент. Расчеты на основе ППЭ1 воспроизводят фундаментальные частоты с $\sigma = 0.22 \text{ см}^{-1}$. Поскольку экспериментально измерялись только фундаментальные частоты, то сказать, что лучше: ППЭ1 или ППЭ2, трудно. Для определения ответа нужны новые экспериментальные данные. Если судить только по стандартному отклонению фундаментальных частот, то они лучше предсказываются расчетами на основе ППЭ2. Поэтому она и была принята как финальная в рамках данной работы. Отличия от уровней энергии из работы [120] становится существенным для возбужденных изгибных колебаний, доходя до $\approx 39 \text{ см}^{-1}$ при $\nu_2=8$.

Наиболее вероятной причиной этих отклонений является неточное предсказание возбужденных изгибных колебаний в работе [120], во-первых, из-за того, что молекула H_2F^+ не жесткая, а проявление монодромии в [120] не учитывалось и, во-вторых, что для оптимизации полу-эмпирической ППЭ в этой работе использовались только фундаментальные частоты ($\nu_1 = 3348.7284(12) \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 1370.52356(67) \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 = 3334.68783(79) \text{ см}^{-1}$ [112]), что является недостаточным при экстраполяции до энергии в районе 10000 см^{-1} . Представленные в данной работе расчеты должны быть точнее, чем расчеты из работы [120], в силу особенностей расчетов из первых принципов, но сделать количественные оценки в настоящее время не представляется воз-

можным из-за отсутствия экспериментальных данных.

В таблице 3.3 представлено сравнение результатов расчетов для основного колебательного состояния с экспериментальными данными из работы [128], для вращательных уровней вплоть до $J=6$. Точность описания вращательных уровней энергии высока - ошибка колеблется в диапазоне от 0.01 до 0.06 см^{-1} . Ошибка рассчитанных уровней энергии (отличие от экспериментальных значений) с ростом J систематически растет. Можно надеяться, что учет вращательных неадиабатических поправок улучшит совпадение с экспериментом.

Таблица 3.3: Вращательные уровни энергии H_2F^+ для основного колебательного состояния. Колонка "Эксп" - это экспериментальные данные, они взяты из работы [120], ППЭ2 - это нерелятивистская ППЭ с учетом релятивистской, адиабатической и квантово-электродинамической поправок.

J	K_a	K_c	Эксп.	ППЭ2	Эксп.-ППЭ2
σ					0.027
1	0	1	21.96	21.97	0.00
1	1	1	43.54	43.53	0.01
2	0	2	65.4	65.41	-0.01
2	1	1	95.07	95.07	0.00
2	1	2	83.67	83.67	0.00
2	2	1	158.89	158.85	0.04
3	0	3	129.4	129.42	-0.02
3	1	2	166.25	166.27	-0.02
3	1	3	143.56	143.57	-0.01
3	2	2	224.84	224.82	0.02
4	0	4	212.84	212.86	-0.02
4	1	3	260.4	260.42	-0.02
4	1	4	222.89	222.90	-0.01
4	2	2	318.7	318.70	0.00
4	2	3	312.3	312.29	0.01
4	3	2	426.98	426.92	0.06
5	0	5	314.7	314.72	-0.02
5	2	3	434.7	434.72	-0.02
5	2	4	420.88	420.88	0.00
5	3	2	539.03	538.99	0.04
5	3	3	538.08	538.04	0.04
6	1	5	514.35	514.41	-0.06

3.1.3 Краткий обзор результатов раздела 3.1

Метод точных расчетов КВ уровней энергии, предложенный в данной работе (раздел 2.1) опробован на ионе H_2F^+ (молекула с тем же числом электронов, что и в H_2O). При конструировании новой *ab initio* ППЭ были использованы 7 компонент из 8. Не были использованы колебательная и вращательная неадиабатические поправки. Для фундаментальных колебаний точность расчета составляет 0.15 см^{-1} , что в 50 лучше, чем результат предшествующих *ab initio* расчетов. Для вращательных уровней достигнута точность описания (среднеквадратичное отклонение от экспериментально измеренных частот) $\sigma = 0.027 \text{ см}^{-1}$. Достигнутая точность расчета КВ уровней H_2F^+ дает основания полагать, что разработанный метод позволит получить сравнимую точность расчета и для других десяти-электронных молекул, в частности для H_3O^+ , NH_3 , CH_4 .

3.2 Анализ КВ спектра молекулы NH_3

Следующий шаг в проверке нового метода создания высокоточных *ab initio* ППЭ (раздел 2.1) - это увеличение числа атомов. Наиболее интересным кандидатом для этого представляется молекула аммиака NH_3 . У нее четыре атома и 10 электронов. В данном разделе представлена процедура создания *ab initio* ППЭ для молекулы аммиака и проведена оценка ее точности.

3.2.1 Построение ППЭ для молекулы NH_3 и ее изотопологов

В статьях [129, 130] представлены высокоточные расчеты низколежащих уровней энергии молекулы аммиака, на основе метода CC. Выше упоминалось, что подобные методы не обеспечивают достаточную для спектроскопических приложений точность расчета уровней высоковозбужденных КВ состояний. Поэтому создание высокоточных ППЭ и, в перспективе, глобальных ППЭ на основе метода MRCI для расширения диапазона расчетов по энергиям и обеспечивающих точность предсказаний частот линий, сравнимую с экспериментальной, является актуальной и интересной задачей.

В предшествующих работах [131–133] сообщалось о создании высокоточных *ab initio* ППЭ для молекулы аммиака. Известна также полу-эмпирическая ППЭ из работ Yurchenko *et al.* [134–136], на основе которой был создан список линий BУТе [135],

в диапазоне энергий до 18000 см^{-1} . Расчеты частот переходов из данного списка линий очень точны для энергий вплоть до 5000 см^{-1} , однако уже для энергий от 6000 см^{-1} до 7000 см^{-1} отличие от экспериментальных данных может достигать 5 см^{-1} . Такие расчеты не могут помочь в идентификации высокочастотных спектров [137], поскольку среднее расстояние между наблюдаемыми линиями в спектре меньше погрешности предсказания. Это стимулирует создание ППЭ, которая позволит рассчитать уровни энергии молекулы аммиака с точностью достаточной для идентификации спектров.

Как можно было убедиться на примере молекулы воды, а в дальнейшем и на H_2F^+ , использование предложенного метода (раздел 2.1) может дать точность расчета уровней энергии сравнимую с экспериментальной, как минимум, для молекул с тем же числом электронов, что и в молекуле воды. Увеличение числа атомов, даже на единицу, значительно усложняет задачу. Во-первых, ППЭ зависит уже не от $3(3N-6, N=3)$ - число атомов) внутренних координат, как для воды или иона H_2F^+ , а уже от $6(3N-6, N=4)$, что соответственно увеличивает число необходимых для построения поверхности *ab initio* точек примерно на три порядка. Например, если для создания потенциальной кривой для двухатомной молекулы (конфигурация, которой определяется одной внутренней координатой) необходимо порядка 10 *ab initio* точек, то для трехатомной молекулы (три внутренних координаты) необходимо уже порядка 1000 *ab initio* точек, а для 6 внутренних координат потребуется уже около 1 000 000 *ab initio* точек. Во-вторых, использование максимального возможного активного пространства и базисного набора aug-cc-pCV6z для системы из 4 атомов усложняет расчеты *ab initio* точек, что и удлиняет время их проведения, по сравнению с 3-х атомными.

Время на расчет одной *ab initio* точки для молекулы аммиака больше, чем для молекулы воды. Для любого базисного набора добавление еще одного атома увеличивает число базисных функции на 30 %, что приводит к значительному замедлению расчетов, которое может достигать до трех раз, по сравнению с расчетами для молекулы воды. Например, время расчета одной *ab initio* точки с базисным набором Tz и минимальной величиной CAS, для молекулы воды составляет - 84.91 сек., а для молекулы аммиака - 124.03 сек, что на 46% больше. Учитывая ограниченность доступных компьютерных ресурсов, это делает практически невозможным использование параметров, обеспечивающих максимально высокую точность.

Возрастает и сложность решения задачи ядерного движения. Добавление еще одного атома порождает новые свойства молекулы, например в случае молекулы аммиака, возникает зонтичное колебание и соответствующее расщепление уровней, что существенно затрудняет анализ его спектров [138–140]. Перечисленные выше особенно-

сти затрудняют полномасштабное применение предложенного метода (раздел 2.1). В частности, использование базисного набора aug-cc-pCV6z становится невозможным и приходится ограничиваться набором aug-cc-pCV5z. Из-за недостатка компьютерных ресурсов приходится ограничиваться расчетами релятивистской поправки первого порядка малости (MVD1) (шаг 6а) и адиабатической поправки (шаг 5). Остальные поправки (шаги 6б, 7 и 8) обычно используются, для достижения точности расчета энергии уровней порядка 0.1 см^{-1} . Укорочение величины базисного набора, не позволит приблизиться к подобной точности, что делает расчет таких поправок, как QED (шаг 7), неадиабатические (шаг 8) бессмысленным.

Таким образом, для построения ППЭ, было сосчитано два набора *ab initio* точек на основе метода MRCI (шаг 1). Основной набор был сосчитан с использованием базисного набора aug-cc-pCV5z с учетом распределения 8 электронов по 7 орбиталям (CAS). Расчет одной точки занимал около 7 часов. Второй набор сосчитан для тех же условий, но с меньшим базисным набором - aug-cc-pCVQz, расчет одной точки занимал примерно 45 минут. Эти наборы *ab initio* точек были использованы для расчета *ab initio* энергии точки в приближении полного базисного набора (шаг 2). Выбранный CAS недостаточен для того, чтобы полностью учесть электронную корреляцию в молекуле аммиака. Увеличить число свободных орбиталей для расчетов с базисным набором aug-cc-pCV5z не представляется возможным, так как это очень затратно с точки зрения компьютерных ресурсов. Поэтому, для учета электронного взаимодействия, считался дополнительный набор *ab initio* точек для базисного набора aug-cc-pwCQz с учетом двух дополнительных орбиталей. В такой конфигурации расчет одной точки составляет всего 1.5 часа, что является приемлемым и позволяет частично скомпенсировать неточность учета электронной корреляции (шаг 4). В создании финальной *ab initio* поверхности задействовано 22494 точки до энергий вплоть до $20\,000 \text{ см}^{-1}$ (шаг 3), в силу процедуры представленной в разделе 1.1. Для учета релятивистских эффектов была рассчитана поправка MVD1 (шаг 6а), на основе CASSCF расчетов для базисного набора aug-cc-pCV5z. Независимо друг от друга каждая из *ab initio* энергий (электронная энергия в приближении cbs, релятивистская поправка, поправка к энергии корреляции) нормируется на величины *ab initio* энергий, рассчитанные для равновесной конфигурации молекулы аммиака. Полученные таким образом энергии были представлены в виде суммы:

$$E_{elec} = E_{BO} + E_{REL} + E_{corr}.$$

Здесь E_{BO} - это энергия в приближении БО с экстраполяцией к полному базисному набору, E_{REL} - энергия релятивистской поправки, E_{corr} - это энергии электронной корреляции. Именно суммированная *ab initio* энергия E_{elec} аппроксимируется с по-

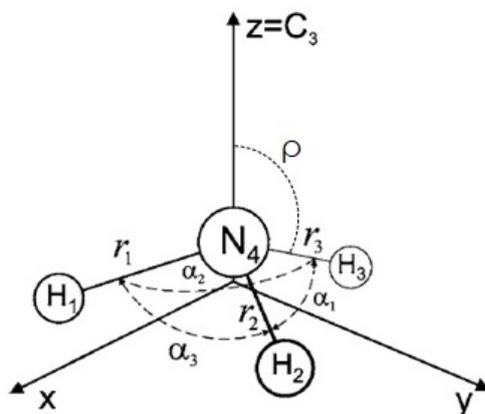


Рис. 3.2: Равновесная конфигурация молекулы NH_3 ($r_{eq}=1.0106 \text{ \AA}$ и $\alpha_{eq}=106.696^\circ$), с расположением осей системы координат, с центром в центре масс молекулы.

мощью выбранной функциональной формы. Исключение составляет адиабатическая поправка (шаг 5), поверхность которой была сконструирована отдельно. Адиабатическая поправка была сосчитана с помощью программного кода C-Four [59] и аппроксимируется полиномиальной формой, как и для молекулы воды и молекулярного иона H_2F^+ . По аналогии с расчетами для молекулы H_2O и для молекулы H_2F^+ , финальная *ab initio* ППЭ представляется как сумма поверхностей:

$$V_{final} = V_{elec} + V_{bodc},$$

где V_{bodc} - адиабатическая поправочная поверхность, параметры функциональной формы подбираются отдельно для каждого слагаемого (V_{elec} и V_{bodc}). Такой подход позволяет упрощать расчеты для разных изотопологов. Для расчета КВ уровней энергии разных изотопологов, помимо изменения массы атомов в программном коде TROVE, необходимо пересчитывать масс-зависимую ППЭ (V_{bodc}) для каждого изотополога отдельно.

В качестве функциональной формы для описания *ab initio* энергий E_{elec} была выбрана форма, обычно используемая для молекул типа XY_3 (см. например, работы по молекулам PH_3 , SbH_3 , VeH_3 , CH_3^+ , H_3O^+ [141–146]):

$$\begin{aligned}
V(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_{4a}, \xi_{4b}; \sin \bar{\rho}) = & V_e + V_0(\sin \bar{\rho}) + \sum_j F_j(\sin \bar{\rho}) \xi_j \\
& + \sum_{j \leq k} F_{jk}(\sin \bar{\rho}) \xi_j \xi_k \\
& + \sum_{j \leq k \leq l} F_{jkl}(\sin \bar{\rho}) \xi_j \xi_k \xi_l \\
& + \sum_{j \leq k \leq l \leq m} F_{jklm}(\sin \bar{\rho}) \xi_j \xi_k \xi_l \xi_m \\
& + \sum_{j \leq k \leq l \leq m \leq n} F_{jklmn}(\sin \bar{\rho}) \xi_j \xi_k \xi_l \xi_m \xi_n \\
& + \sum_{j \leq k \leq l \leq m \leq n \leq o} F_{jklmno}(\sin \bar{\rho}) \xi_j \xi_k \xi_l \xi_m \xi_n \xi_o.
\end{aligned} \tag{3.1}$$

Потенциал зависит от 5 внутренних координат ξ_k , $k = 1, 2, 3, 4_a, 4_b$, которые для $k=1,2,3$ определяются как Морзе-функции:

$$\xi_k = 1 - \exp(-a(r_k - r_e)), \tag{3.2}$$

где r_e соответствует равновесным параметрам r_k , а сами r_k отвечают длинам связей N - H_i, a - это параметр молекулы, который варьируется. Для $k = 4_a, 4_b$ внутренние координаты (ξ_k) записываются следующим образом:

$$\xi_{4a} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3) \tag{3.3}$$

$$\xi_{4b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_2 - \alpha_3). \tag{3.4}$$

Здесь $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ - углы (см. рисунок 3.2). Коэффициенты разложения $F_{jk\dots}(\sin \bar{\rho})$ зависят от $\sin \bar{\rho}$:

$$F_{jk\dots}(\sin \bar{\rho}) = \sum_{s=0}^N f_{jk\dots}^{(s)} (\sin \rho_e - \sin \bar{\rho})^s, \tag{3.5}$$

где $\bar{\rho}$ - это инверсионная координата, введенная специально для описания зонтичного движения (угол между осью z (C₃) и атомом H₃ ($\angle(C_3-N-H_3)$), см. рисунок 3.2). $\rho_e = 112.0966(16)^\circ$ - равновесное значение угла $\bar{\rho}$.

$$\sin \bar{\rho} = \frac{2}{\sqrt{3}} \sin[(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)/6]. \tag{3.6}$$

Потенциальная функция инверсии из формулы (3.1) представлена в виде:

$$V_0(\sin \bar{\rho}) = \sum_{s=1}^8 f_0^{(s)} (\sin \rho_e - \sin \bar{\rho})^s. \tag{3.7}$$

Величины $f_0^{(s)}$ и $f_{jk\dots}^{(s)}$ в формулах (3.7) и (3.5) являются варьируемыми коэффициентами функциональной формы. Предел суммирования в формуле (3.5) равен $N = 6$ для $F_j(\sin \bar{\rho})$, $N = 4$ для $F_{jk}(\sin \bar{\rho})$, $N = 3$ для $F_{jkl}(\sin \bar{\rho})$, $N = 2$ для $F_{jklm}(\sin \bar{\rho})$, $F_{jklmn}(\sin \bar{\rho})$, и $F_{jklmno}(\sin \bar{\rho})$.

В итоге функциональная форма имеет 301 уникальный параметр, которые были получены на основе оптимизации функциональной формы к 22494 *ab initio* точкам (*ab initio* энергии).

Функциональная форма воспроизводит *ab initio* точки со стандартным отклонением равным 3.2 см^{-1} . В процессе оптимизации каждой *ab initio* точке был приписан вес, рассчитанный по формуле:

$$w = \frac{2}{1 + e^{2 \cdot 10^{-4} \cdot E}}, \quad (3.8)$$

где E - это энергия в см^{-1} . Вес примерно равен 1 для равновесной конфигурации ядер и уменьшается с ростом энергии. Схема молекулы NH_3 в равновесной конфигурации и расположение осей системы координат, центр которой расположен в центре масс молекулы, представлены на рисунке 3.2.

Изначально в TROVE использовались прямолинейные координаты. Однако в процессе нашей работы над новой *ab initio* ППЭ для аммиака вышла новая версия TROVE с криволинейными координатами [147], которая также была использована в рамках данной диссертационной работы. В процессе создания *ab initio* ППЭ величины равновесных параметров r_{eq} и α_{eq} были определены, как 1.0106 \AA и 106.696° . Они определяются внутри программы TROVE, как геометрия с минимальной энергией. И эти величины r_{eq} и α_{eq} можно варьировать, использовать как полу-эмпирическую коррекцию. И лучшее описание эксперимента достигнуто при следующих величинах равновесных параметров 1.0116 \AA , 106.719° , которые и будут в дальнейшем использоваться во всех расчетах КВ уровней энергии молекулы аммиака. Именно ППЭ со скорректированными равновесными параметрами будет в дальнейшем называться *ab initio* ППЭ. Полученные параметры *ab initio* ППЭ представлены в приложении 5.3.

3.2.2 Процедура расчета колебательно-вращательных уровней энергии молекулы аммиака

Для расчета КВ уровней энергии молекулы аммиака в этой работе используется программный пакет TROVE [49]. Процедура подробно описана в работе [148]. Покажем, как выбирались параметры TROVE, необходимые для расчетов. Колебательно-вращательный Гамильтониан в TROVE представлен во внутренних координатах (длины связей между атомами и углы между этими связями, эти координаты еще

называют валентными), в виде разложения Тейлора в области равновесной конфигурации. Коэффициенты разложения оператора кинетической энергии (ОКЭ) и ППЭ были получены разработчиками TROVE численными методами. В данной работе операторы кинетической и потенциальной энергии получены разложением до 8 порядка в координатах N-H_i ($i = 1, 2, 3$), для координат, отвечающих за растяжения, и для изгибных (деформационных) координат:

$$s_4 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\beta_{23} - \beta_{13} - \beta_{12}) \quad (3.9)$$

$$s_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta_{13} - \beta_{12}), \quad (3.10)$$

где β_{ij} угол $\angle(\text{H}_i\text{-N-H}_j)$ - угол изгибных колебаний, такой выбор s_4 и s_5 упрощает процедуру автоматического создания ОКЭ в TROVE. Координаты ОКЭ специально выбраны похожими на координаты для потенциала (см. формулы (3.2), (3.3), (3.4)) для формирования колебательного Гамильтониана.

Уровни энергии рассчитываются на основе диагонализации матричного представления инверсионно-колебательного Гамильтониана. Матричное представление сконструировано в базисном наборе функции, которые подбираются специально. Точность решения определяется как степенью разложения ОКЭ в ряд Тейлора, так и размером базисного набора. Полный колебательный базисный набор, который используется для матричного представления, складывается из базисных функций по 6 координатам: Морзе-функции для мод растяжений (которые описываются квантовыми числами n_i , $i=1,2,3$; см. формулу (3.2)), функции гармонического осциллятора для изгибных колебаний (см. формулы (3.9, 3.10)) (квантовые числа - n_{s_4}, n_{s_5}) и инверсионные функции (квантовое число - n_τ). И размер этого колебательного базисного набора определяется числом полиад P :

$$P = 2(n_1 + n_2 + n_3) + n_{s_4} + n_{s_5} + \frac{n_\tau}{2}. \quad (3.11)$$

Соответственно точность решения (уровней энергии) определяется числом полиад, с которыми проводятся расчеты, чем больше число полиад, тем точнее должно быть решение. Соотношение $P \leq P_{\max}$ накладывает ограничение на базисные функции. В данной работе использовалось число полиад P_{\max} =от 28 до 40.

Для оценки точности вариационных расчетов были проделаны расчеты с различным числом полиад. В Таблице 3.4 представлены результаты расчетов уровней энергии в диапазоне 6800-18000 см^{-1} соответствующие экспериментальным данным из работы [139], с разным числом полиад, с уже измененными равновесными параметрами (с полу-эмпирической коррекцией).

Для $P_{\max} = 28$ используются обычные координаты, для случаев $P > 28$ используются только криволинейные координаты. Разброс между результатами, представленными в первой колонке, где расчеты проводились в прямолинейных координатах, и расчетами в криволинейных координатах с различным числом полиад, достигает примерно 100 см^{-1} для энергий около 18000 см^{-1} . Использование криволинейных координат позволяет увеличивать число полиад до 40, что сильно влияет на достижение "сходимости расчетов" .

В Таблице 3.4 видно, что энергии низких уровней до 7000 см^{-1} практически не зависят от числа полиад. Переход от $P_{\max} = 28$ к $P_{\max} = 32$ существенно (до нескольких сотен см^{-1}) изменяет высокие энергии, что демонстрирует отсутствие сходимости для $P_{\max} = 28$. При переходе от $P=32$ к $P=36$, высокие энергии сдвигаются на несколько десятков см^{-1} , что также демонстрирует, что сходимость еще не достигнута. Переход от $P=36$ к $P=40$ дает максимальный сдвиг для высоколежащих уровней энергии 9 см^{-1} , а все остальные сдвиги оказываются порядка 1 см^{-1} . Тем не менее, нельзя считать, что при $P=40$ сходимость достигнута. Расчеты с большим числом полиад на данный момент недоступны.

Таблица 3.4: Сходимость высоковозбужденных уровней для расчетов с различным числом полиад P_{\max} . "П" - прямолинейные координаты, "К" - криволинейные координаты. Все значения указаны в см^{-1} . В первой колонке приведена симметрия уровня.

$P_{\max} =$	28	28	P32(К)-P28(К)	P36(К)-P32(К)	P40(К)-P36(К)
координаты=	П	К	Расч.-Расч.	Расч.-Расч.	Расч.-Расч.
Симметрия					
A_1^+	6798.47	6798.44	-0.11	-0.03	0.00
A_2^-	6796.86	6796.74	-0.06	-0.01	0.00
E^-	6611.54	6610.79	0.29	-0.41	0.00
E^+	6610.16	6609.85	0.14	0.68	-0.94
E^+	6666.60	6666.45	-0.01	-0.06	-0.01
E^-	6679.58	6679.24	-0.20	0.12	0.00
E^+	6678.66	6678.55	-0.28	0.20	0.00
E^-	6852.22	6851.99	-0.02	-0.03	0.00
E^+	6851.69	6851.56	-0.04	-0.01	0.00
E^-	9749.77	9742.15	2.51	-3.25	-0.01
E^+	9744.54	9740.32	1.82	-2.28	0.00
E^-	9702.32	9693.64	3.60	-4.61	-0.01

E ⁺	9695.72	9692.37	-1.97	1.32	-0.01
E ⁻	9656.15	9645.99	3.92	-5.00	-0.01
E ⁺	9648.85	9642.40	2.70	-3.38	0.00
E ⁻	12664.59	12651.93	0.19	-24.50	-0.06
E ⁺	12718.80	12683.14	14.82	-21.41	-0.16
A ₂ ⁻	15507.56	15527.04	-59.53	-14.47	-6.13
A ₁ ⁺	15487.20	15497.11	-30.76	-6.75	-0.62
E ⁻	15507.72	15527.15	-59.39	-11.13	-0.99
E ⁺	15487.51	15499.76	-32.94	-8.03	-0.68
A ₂ ⁻	18292.10	18404.01	-219.29	-56.99	-4.24
A ₁ ⁺	18262.25	18351.99	-206.27	-30.05	-0.10
E ⁻	18294.78	18410.40	-226.33	-52.62	-8.71
E ⁺	18265.52	18349.18	-203.84	-26.64	0.72

Оценить сходимость расчетов можно с помощью рисунка 3.3. На рисунке 3.3 приведены абсолютные разницы энергий для расчетов с различным числом полиад P_{max} и $(P_{max}-4)$, где P_{max} принимает значения 32, 36 и 40, в интервале энергий от 0 до 20000 см^{-1} . Постепенное увеличение числа полиад для расчетов повышает точность примерно на порядок для энергий ниже 14000 см^{-1} . Для более высоких энергий кривые на рис. 3.3 показывают улучшение сходимости при $P=40$, но указывают на необходимость дальнейшего увеличения числа полиад.

На рисунке 3.3 видно, что для высоко лежащих уровней энергии переход от числа полиад 32 к 40 (увеличение на 8 полиад) уменьшает смещение уровней энергии примерно на порядок, и до достижения сходимости уровней энергии на том же уровне, что дает, например, разложение ОКЭ ($|E(P_{max}) - E(P_{max} - 4)| \approx 1 \text{ см}^{-1}$), уровни энергии должны сдвинуться еще примерно на порядок. Можно предположить, что такая динамика сходимости расчетов с увеличением числа полиад будет сохраняться, тогда точность расчета в 1 см^{-1} будет достижима при увеличении числа полиад, еще, как минимум, на 8, т.е. при $P_{max}=48$.

На рисунке 3.3 так же показана разница энергий для двух различных степеней разложения в ряд Тейлора ОКЭ $N=6$ и 8 (черная пунктирная линия). По величине этой разности видно, что фактором, ограничивающим повышение точности расчетов и определяющим достижение сходимости уровней энергии на том же уровне, что дает разложение ОКЭ ($|E(P_{max}) - E(P_{max} - 4)| \approx 1 \text{ см}^{-1}$), является число полиад P_{max} . Поэтому для расчета высоко лежащих уровней энергии или создания глобальной ППЭ выбор (повышение) P_{max} является первостепенной задачей.

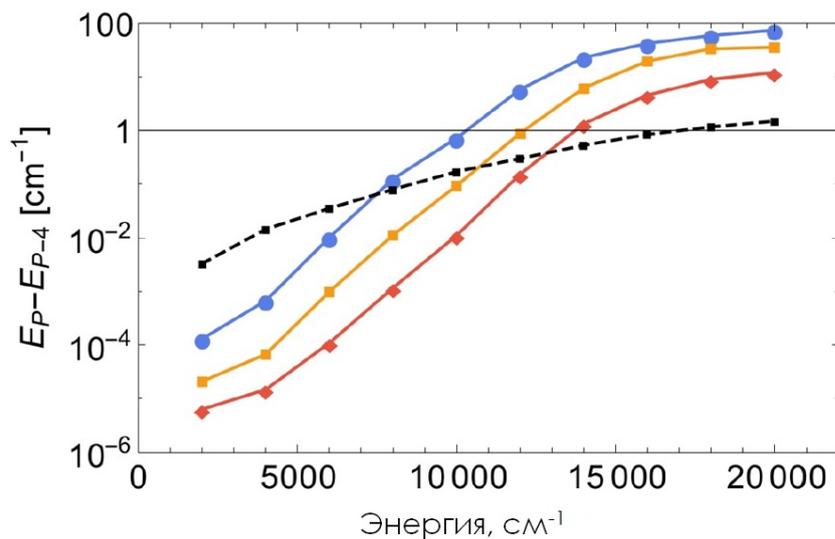


Рис. 3.3: Сходимость расчетов колебательных уровней энергии NH_3 . Абсолютные разности энергии $|E(P_{max}) - E(P_{max} - 4)|$ даны с интервалами в 2000 cm^{-1} для $P_{max}=32, 36$ и 40 и отмечены синими кружками, оранжевыми квадратами и красными ромбами, соответственно. Разность энергий, рассчитанных при разложении ОКЭ в ряд Тейлора до $N = 6$ и 8 степени, показана черным пунктиром.

3.2.3 Оценка качества полученной *ab initio* поверхности потенциальной энергии

В предыдущем подразделе представлена процедура создания новой *ab initio* ППЭ молекулы аммиака и определены параметры, обеспечивающие необходимую точность расчета КВ уровней энергии, в частности, необходимое число полиад и степень разложения ОКЭ. В этом подразделе приводится анализ результатов расчета на основе новой *ab initio* ППЭ.

В Таблице 3.5 результаты расчетов колебательных состояний ($J = 0$) молекулы $^{14}\text{NH}_3$ сравниваются с экспериментальными данными из статьи [139]. Расчеты с применением новой *ab initio* ППЭ (в которой значения параметров равновесной конфигурации были эмпирически скорректированы) обозначены как "P2". Для сравнения в Таблице 3.5 также приведены результаты расчетов с исходными параметрами равновесной конфигурации, которые обозначены "P1". По данным Таблицы 3.5 получается, что расчеты со скорректированными равновесными параметрами воспроизводят большинство наблюдаемых уровней до 7000 cm^{-1} с погрешностью порядка 1 cm^{-1} . Если исключить несколько выбивающихся уровней энергии (отмечены "*" в Таблице 3.5), то стандартное отклонение составляет $\sigma=1.15 \text{ cm}^{-1}$. В Таблице 3.5

также представлено сравнение расчетов из статьи [149] ("P") с экспериментальными данными. Новые расчеты "P2" в основном лучше описывают экспериментальные данные, чем расчеты из работы [149], что становится более заметным с ростом энергии. Идентификация состояний (квантовые числа) в Таблицах 3.5 и 3.6 для основного изотополога NH_3 и в Таблицах 3.9, 3.10, 3.11 для изотопологов NH_2D , NHD_2 и ND_3 взяты из статьи [149]. В Таблице 3.12 для изотополога $^{15}NH_3$ выбрано такое же представление квантовых чисел, как и для остальных изотопологов (из статьи [149]).

Таблица 3.5: Сравнение результатов *ab initio* расчетов уровней энергии аммиака при $P_{\max} = 40$ с экспериментальными данными из работы [139], энергии даны в $см^{-1}$.

Квантовые числа	Симметрия	Эксп.	Эксп.-P1	Эксп.-P2	Эксп.-P [149]
0	A_2^-	0.79	0.03	0.01	0.00
2^1	A_2^-	968.12	-3.69	-0.38	-0.01
4^1	E^+	1626.27	-1.36	0.09	0.06
4^1	E^-	1627.37	-1.31	0.11	0.07
2^2	A_2^-	1882.18	-5.67	-0.44	-0.37
$2^1 4^1$	E^+	2540.52	-7.14	-1.13	0.22
$2^1 4^1$	E^-	2586.13	-5.38	-0.62	0.05
2^3	A_2^-	2895.52	-5.64	-0.21	-0.07
$4^{2,0}$	A_2^-	3217.59	-2.81	-0.06	-0.69
$4^{2,2}$	E^-	3240.16	-3.06	-0.19	-0.45
$4^{2,2}$	E^+	3241.60	-3.10	-0.17	-0.43
1^1	A_2^-	3337.09	-1.64	-1.50	-1.77
3^1	E^+	3443.63	0.03	-0.50	0.27
3^1	E^-	3443.99	0.02	-0.50	0.28
$1^1 2^1$	A_2^-	4320.03	-5.36	-1.99	-0.19
$2^1 3^1$	E^+	4416.92	-4.31	-0.92	-2.27
$2^1 3^1$	E^-	4435.45	-3.63	-0.82	-2.36
$1^1 4^1$	E^+	4955.76	-3.01	-1.45	-3.79
$1^1 4^{2,2}$	E^+	6556.42	-4.71	-1.94	-6.52
$1^1 4^{2,2}$	E^-	6557.93	-4.97	-1.88	-6.75
$1^1 3^{1,1}$	E^+	6608.82	-2.44	-1.02	-6.05
$1^1 3^{1,1}$	E^-	6609.75	-2.81	-1.02	-6.18
$3^{1,1} 4^{2,2}$	E^+	6677.43	-1.85	-1.11	
$3^{1,1} 4^{2,2}$	E^-	6678.31	-1.89	-0.92	
$2^2 4^{3,1}$	E^-	6678.93	-15.53	-2.48*	

$3^{2,2}$	E^+	6850.24	-0.45	-1.32	2.52
$3^{2,2}$	E^-	6850.65	-0.47	-1.33	2.53
2^1	A_1^+	932.40	-5.01	-0.64	2.52
2^2	A_1^+	1597.50	-9.60	-1.12	2.53
2^3	A_1^+	2384.20	-6.46	-0.41	
$4^{2,0}$	A_1^+	3216.00	-2.69	-0.04	0.17
1^1	A_1^+	3336.10	-1.67	-1.52	-0.41
2^4	A_1^+	3462.50	-5.54	-0.02	-1.22
$2^2 4^1$	E^-	3502.10	-7.93	-1.39	-0.61
$2^1 4^{2,0}$	A_1^+	4115.60	-10.10	-1.92	-4.00
$2^1 4^{2,2}$	E^+	4135.90	-9.95	-1.95	1.65
$2^1 4^{2,0}$	A_2^-	4173.30	-7.33	-0.79	
$2^1 4^{2,2}$	E^-	4193.10	-7.51	-1.08	-0.39
$1^1 2^1$	A_1^+	4294.50	-6.20	-2.16	-0.43
$2^2 4^{2,0}$	A_1^+	4754.30	-17.61	-5.83*	-0.30
$4^{3,1}$	E^-	4802.40	-4.14	0.88	-0.44
$1^1 4^1$	E^-	4956.90	-3.02	-1.44	3.08
$1^1 2^2$	A_1^+	5002.90	-8.52	0.32	
$3^{1,1} 4^{1,1}$	A_2^+	5051.40	-1.57	-0.58	
$3^{1,1} 4^{1,1}$	A_1^-	5052.10	-1.49	-0.48	-4.00
$2^2 4^2$	A_2^-	5092.60	-11.21	-2.61	
$2^2 4^{2,2}$	E^-	5112.80	-10.87	-2.45	-0.71
$2^2 3^{1,1}$	E^+	5146.34	-8.38	0.18	-0.57
$2^2 3^{1,1}$	E^-	5352.80	-6.39	-1.10	
$2^2 4^{3,1}$	E^+	6310.30	-22.00	-5.43*	
1^2	A_1^+	6514.10	-9.25	-7.20*	
$1^1 4^2$	A_1^+	6648.20	-5.86	-3.68*	
$1^1 4^2$	A_2^-	6649.80	-5.79	-3.21*	
$3^{1,1} 4^2$	A_2^+	6651.40	-2.82	-0.26	
$3^{1,1} 4^2$	A_1^-	6652.60	-2.92	0.09	
3^2	A_2^-	6792.00	-3.98	-4.73*	
3^2	A_1^+	6793.10	-7.71	-5.27*	

В Таблице 3.6 дано сравнение экспериментальных данных [138, 139] с расчетами на основе новой ППЭ для деформационных колебаний до 18000 см^{-1} ($\nu_2=0$) для

$J=0$. Экспериментальные данные, взятые из работ Соу и Lehmann [138, 139], были получены еще в 80-х годах, но до данной работы не было попыток воспроизвести эти уровни энергии, на основе расчетов из первых принципов. Символом "P2" , как и в Таблице 3.5 обозначены расчеты на основе новой *ab initio* ППЭ (со скорректированными равновесными параметрами). В четвертой колонке Таблицы 3.6 те же экспериментальные данные сравниваются с расчетом из работы [149], обозначенным "P".

Таблица 3.6: Сравнение высоковозбужденных уровней энергии с $v_2=0$ для молекулы аммиака, рассчитанных в рамках нового подхода, с экспериментальными значениями из статьи [138, 139], уровни энергии даны в см^{-1} .

Симметрия	Квантовые числа	Эксп.	Эксп.-P2	Эксп.-P
E^+	4^1	1626.10	-0.08	
A_1^+	1^1	3336.10	-1.50	
E^+	$3^1 4^1$	5052.60	-0.40	
E^-	$3^1 4^1$	5052.97	-0.63	
A_1^+	$1^1 4^2$	6520	-1.21	-9.40
A_1^+	1^2	6606.00	-0.14	-11.15
A_1^+	3^2	6796.733	-1.57	-15.63
A_2^-	3^2	6795.305	-1.36	-15.36
E^-	$1^1 3^{1,1}$	6609.66	-1.01	
E^+	$1^1 3^{1,1} 4^{2,2}$	6608.833	-0.90	
$E^+ E$	$3^1 4^2$	6666	-0.37	
E^-	$3^{1,1} 4^{2,2}$	6677.95	-1.21	
E^+	$3^{1,1} 4^{2,2}$	6677.229	-1.24	
E^-	$3^{2,2}$	6850.702	-1.24	2.58
E^+	$3^{2,2}$	6850.195	-1.32	2.47
E^-	$3^2 4^2$	9738.839	-2.56	
E^+	$3^2 4^2$	9738.15	-1.70	
E^-	$1^2 3^1$	9689.722	-2.89	
E^+	$1^2 3^1$	9689.84	-1.87	
E^-	$1^2 4^2$	9642.323	-2.58	-6.96
E^+	$1^2 4^2$	9639.652	-2.06	-7.49
E^-	$1^1 4^{6,2}$	12628.20	0.64	
E^+	$1^3 3^{1,1}$	12675.50	-0.89	

A_2^-	1^5	15447.38	0.47
A_1^+	1^5	15450.82	-8.16
E^-	$1^4 3^{1,1}$	15448.70	-6.94
E^+	$1^4 3^{1,1}$	15451.19	-6.92
A_2^-	-	18109.18	-14.31
A_1^+	-	18109.47	-6.10
E^-	1^6	18107.56	-15.18
E^+	$1^5 3^{1,1}$	18109.47	-9.95

Применение новой *ab initio* ППЭ позволяет воспроизвести высоковозбужденные уровни энергии с $\nu_2=0$ существенно лучше, по сравнению с расчетами из работы [149]. Стандартное отклонение для расчетов из работы [149] $\sigma \approx 9 \text{ см}^{-1}$, а отклонение всех уровней энергии (за исключением пары уровней в районе 18000 см^{-1}), на основе новой *ab initio* ППЭ, созданной в рамках данной работы, составляет $\approx 3 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, сравнение с экспериментом показывает, что из-за невозможности применения в настоящее время для молекулы аммиака всех компонент метода (раздел 2.1), предел реально достижимой точности расчета КВ уровней энергии составляет около 1 см^{-1} . Попробуем оценить, можно ли, используя полную версию метода, достичь точности описания уровней энергии молекулы аммиака в 0.1 см^{-1} .

Фактически единственным способом оценки является расчет КВ уровней энергии молекулы воды, полностью следуя "урезанной" версии подхода, применявшегося для молекулы аммиака. Такие расчеты были проведены. Их результаты представлены в Таблице 3.7, являющейся аналогом Таблицы 3.5 (расчеты с *ab initio* параметрами равновесной конфигурации обозначены "P1", а расчеты с эмпирически подкорректированными значениями - "P2"). Для полноты сравнения добавлены расчеты колебательных уровней молекулы H_2^{16}O , используя полную версию метода (они обозначены "P3"). По данным из Таблицы 3.7 видно, что полная версия метода позволяет предсказывать колебательные уровни энергии молекулы воды с точностью $\sigma=0.13 \text{ см}^{-1}$, тогда как в усеченной версии метода, точность описания составляет $\sigma=3.17 \text{ см}^{-1}$. Также видно, что манипуляция с равновесными параметрами заметно снижает среднеквадратичное отклонение уровней энергии, как и для молекулы аммиака, так для молекулы воды.

Таблица 3.7: Колебательные уровни энергии H_2^{16}O , расчеты проводились на том же уровне теории, что и для молекулы NH_3 3.2.1, а также используя метод полностью, как представлено в Главе 2.1 (разделе 2.2). Экспериментальные уровни энергии взяты из работы [150].

ν_1	ν_2	ν_3	Эксп.	P1	Эксп.-P1	P2	Эксп.-P2	P3	Эксп. - P3
σ					4.16		3.17		0.13
0	1	0	1594.75	1595.56	-0.81	1595.18	-0.44	1594.77	-0.03
0	2	0	3151.63	3152.98	-1.35	3152.19	-0.56	3151.64	-0.01
1	0	0	3657.05	3658.65	-1.59	3658.60	-1.54	3657.02	0.03
0	0	1	3755.93	3757.54	-1.61	3756.60	-0.67	3755.88	0.04
1	1	0	5234.98	5237.36	-2.38	5236.93	-1.96	5234.84	0.13
0	1	1	5331.27	5333.59	-2.32	5332.30	-1.03	5331.22	0.04
1	2	0	6775.09	6777.95	-2.85	6777.11	-2.02	6774.99	0.10
0	2	1	6871.52	6874.30	-2.78	6872.62	-1.10	6871.48	0.04
2	0	0	7201.54	7204.30	-2.76	7204.23	-2.69	7201.56	-0.02
1	0	1	7249.82	7252.57	-2.76	7251.59	-1.77	7249.83	-0.02
0	0	2	7445.06	7448.13	-3.08	7448.24	-3.18	7444.85	0.19
2	1	0	8761.58	8765.12	-3.54	8764.68	-3.10	8761.39	0.19
1	1	1	8807.00	8810.50	-3.50	8809.17	-2.17	8806.96	0.03
0	1	2	9000.14	9003.91	-3.77	9003.67	-3.53	8999.97	0.16
2	2	0	10284.36	10288.40	-4.03	10287.56	-3.20	10284.14	0.22
1	2	1	10328.73	10332.71	-3.98	10330.99	-2.26	10328.71	0.01
0	2	2	10521.76	10525.97	-4.21	10525.36	-3.60	10521.69	0.07
3	0	0	10599.69	10603.54	-3.85	10603.49	-3.80	10599.75	-0.07
2	0	1	10613.36	10617.07	-3.72	10616.07	-2.71	10613.36	-0.01
1	0	2	10868.87	10873.12	-4.24	10873.10	-4.23	10868.81	0.06
0	0	3	11032.40	11036.44	-4.03	11035.59	-3.19	11032.13	0.27
3	1	0	12139.32	12144.21	-4.89	12143.80	-4.48	12139.14	0.17
2	1	1	12151.25	12156.03	-4.78	12154.67	-3.42	12151.12	0.13
1	1	2	12407.66	12412.62	-4.96	12412.23	-4.57	12407.52	0.14
0	1	3	12565.01	12569.73	-4.73	12568.57	-3.56	12564.83	0.17
3	2	0	13640.72	13646.23	-5.51	13645.21	-4.50	13640.46	0.26
2	2	1	13652.65	13658.18	-5.53	13656.47	-3.81	13652.47	0.18
4	0	0	13828.27	13834.32	-6.04	13834.28	-6.01	13828.44	-0.17
3	0	1	13830.94	13836.85	-5.92	13833.95	-3.01	13831.05	-0.12

1	2	2	13910.89	13916.41	-5.52	13915.66	-4.76	13910.81	0.08
0	2	3	14066.19	14071.42	-5.23	14069.92	-3.73	14066.17	0.02
2	0	2	14221.16	14226.98	-5.82	14226.89	-5.73	14221.39	-0.24
1	0	3	14318.81	14323.88	-5.07	14322.95	-4.14	14318.61	0.20
0	0	4	14537.50	14542.12	-4.61	14542.31	-4.81	14537.24	0.26
4	1	0	15344.50	15352.35	-7.85	15351.93	-7.42	15344.50	0.00

На основе этого сравнения можно полагать, что когда появится возможность использовать не усеченную версию метода, то погрешность расчета КВ уровней энергии молекулы аммиака уменьшится до величины порядка 0.1 см^{-1} . Стоит уточнить, что достигнутая в рамках данной работы точность описания КВ уровней энергии молекулы аммиака сама по себе является хорошим результатом для *ab initio* ППЭ.

Еще одна оценка точности новых расчетов высоковозбужденных уровней энергии молекулы аммиака NH_3 возможна, благодаря новым экспериментальным данным, из работ [151, 152]. В работе [151] были идентифицированы 5 новых высоковозбужденных колебательных полос вблизи 8000 см^{-1} , в работе [152] проанализированы данные в диапазоне от $7500 - 9800 \text{ см}^{-1}$. В Таблице 3.8 представлены результаты описания этих новых данных на основе *ab initio* ППЭ, полученной в рамках данной работы (обозначены как "P1") и, на основе лучшей предшествующей ППЭ для NH_3 , полуэмпирической ППЭ, которая использовалась для расчета списка линий ВУТе [135] (обозначены "P2"). Квантовые числа в Таблице 3.8 взяты из работы [151].

Видно, что для части экспериментальных данных в области низких энергий, примерно до 8500 см^{-1} , полуэмпирическая ППЭ, которая была использована для расчета списка линий ВУТе, воспроизводит экспериментальные данные точнее, чем расчеты на основе *ab initio* ППЭ из этой работы, однако при росте энергий, видно что *ab initio* расчеты становятся сопоставимы с расчетами на основе полуэмпирической ППЭ, а подчас и лучше описывают экспериментальные результаты. Это соответствует основной закономерности, что полуэмпирические ППЭ сохраняют свою точность лишь в пределах существующего эксперимента, которые использовались для их создания, и не сохраняют точность вне этих пределов. *Ab initio* расчеты сохраняют свою точность в пределах всей поверхности, и могут служить для предсказания экспериментальных результатов.

Таблица 3.8: Сравнение экспериментальных данных из работ [151, 152] с расчетами на основе полу-эмпирической ППЭ из списка линий ВУТе и новой *ab initio* ППЭ.

Состояние	Эксп. [151]	Эксп.-P1	Эксп.-P2
$\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_4^2$ s	7573.282	3.88	2.6
$\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3^3$ s	7658.485	-0.47	2.2
$\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3^3$ a	7675.113	-0.37	2.3
$\nu_2 + 2\nu_3^2$ s	7854.539	-1.58	3.0
$\nu_2 + 2\nu_3^2$ a	7864.078	-1.69	2.4
$(v_1 + v_2 + 2v_4^2)^+$	7572.9549	2.5	2.3
$(v_1 + v_2 + 2v_4^2)^-$	7603.1713	3.5	2.9
$(v_1 + v_2 + v_3^1)^+$	7656.8700	-2.0	0.6
$(v_2 + 2v_3^2)^+$	7854.3892	-1.8	2.9
$(v_2 + 2v_3^2)^-$	7864.0831	-1.7	2.4
$(2v_1 + v_4^1)^+$	8086.5926	-6.0	1.2
$(v_1 + v_3^1 + v_4^1)^+$	8174.7017	-2.4	-1.8
$(v_1 + v_3^1 + v_4^1)^-$	8177.4358	-1.4	-0.6
$(v_1 + 3v_4^1)^+$	8253.7494	1.4	2.3
$(v_1 + 3v_4^1)^-$	8257.5341	4.3	2.2
$(v_1 + 2v_2 + 2v_4^2)^+$	8266.3284	1.5	1.4
$(2v_3^2 + v_4^1)^+$	8463.2901	4.4	2.4
$(2v_3^2 + v_4^1)^-$	8463.8719	4.9	2.2
$(2v_1 + 2v_4^2)^+$	9641.0599	-1.0	5.9
$(2v_1 + 2v_4^2)^-$	9642.7083	-2.6	0.2
$(2v_1 + v_3^1)^+$	9690.2596	-1.8	4.4
$(2v_1 + v_3^1)^-$	9695.5038	2.5	3.2
$(v_1 + v_3^1 + 2v_4^2)^+$	9724.0733	2.1	-1.4
$(v_1 + v_3^1 + 2v_4^2)^-$	9726.6462	2.6	-3.2

Эти сравнения еще раз подтверждает способность новой *ab initio* ППЭ рассчитывать высоковозбужденные уровни энергии молекулы аммиака и дают основания полагать, что именно на основе *ab initio* расчетов возможен анализ новых экспериментальных результатов.

В Таблицах 3.9, 3.10, 3.11 и 3.12 представлены результаты расчетов уровней энергии изотопологов молекулы аммиака NH_2D , NHD_2 , ND_3 и $^{15}\text{NH}_3$ соответственно. Расчеты проводились при $P_{\text{max}}=28$ в линеаризованных координатах TROVE. Как

"P1" - отмечены расчеты на основе новой *ab initio* ППЭ, полученной в рамках данной работы, а "P2" - расчеты на основе оптимизированной ППЭ из статьи [149]. Ранее для основного изотополога молекулы аммиака было показано, что *ab initio* ППЭ дает либо сравнимое, либо даже более точное описание колебательных уровней энергии, чем полу-эмпирическая ППЭ из работы byte. Схожую тенденцию можно видеть и для других ихзотопологов, в частности для NH_2D , NHD_2 , ND_3 (см. Таблицы 3.9,3.10,3.11), однако с ростом изотопического замещения, *ab initio* расчеты становятся менее точными, что является ожидаемым результатом. Для NH_2D и NHD_2 *ab initio* ППЭ в среднем точнее описывает колебательные уровни энергии, однако уже для ND_3 *ab initio* ППЭ дает сравнимую неточность описания по сравнению с результатами на основе полу-эмпирической ППЭ.

Таблица 3.9: Колебательные уровни энергии молекулы NH_2D .

Симметрия	Квантовые числа	Эксп.	Эксп.- P1	Эксп.-P2
σ		0.81	2.00	
A^-	0	0.41	0.00	0.01
A^+	2^1	876.37	-0.52	0.00
A^-	2^1	896.56	-0.38	0.00
B^+	4_b^1	1389.91	0.05	0.13
B^-	4_b^1	1390.50	0.05	0.14
A^-	4_a^1	1591.00	0.02	0.28
A^+	4_a^1	1605.64	-0.06	0.02
A^-	1^1	2505.90	-1.24	1.26
A^+	1^1	2506.51	-1.23	1.01
A^+	3_a^1	3365.24	-1.32	5.56
A^-	3_a^1	3367.59	-1.27	4.29
B^+	3_b^1	3438.86	-0.90	-0.27
B^-	3_b^1	3439.03	-0.94	-0.27

Таблица 3.10: Колебательные уровни энергии молекулы NHD_2 .

Симметрия	Квантовые числа	Эксп.	Эксп.-P1	Эксп.-P2
σ		0.95	1.39	
A^-	0	0.171	0.00	0.00
A^+	2^1	810.23	-0.39	0.01

A^-	2^1	819.56	-0.34	-0.02
A^+	4_a^1	1233.37	-0.02	0.26
A^-	4_a^1	1235.89	0.01	0.24
B^+	4_b^1	1461.79	0.06	0.22
B^-	4_b^1	1461.99	0.03	0.21
A^+	3_a^1	2430.80	-0.94	0.69
A^-	3_a^1	2434.62	-1.00	0.55
B^+	3_b^1	2559.81	-1.52	1.82
B^-	3_b^1	2559.96	-1.54	1.82
A^-	1^1	3404.24	-1.68	-2.86
A^+	1^1	3404.32	-1.45	-3.03

Таблица 3.11: Колебательные уровни энергии молекулы ND_3 .

Симметрия	Квантовые числа	Эксп.	Эксп.-P1	Эксп.-P2
σ		2.18	2.30	
A_2^-	0	0.053	0.00	0.00
A_1^+	2^1	745.6	-0.34	-0.12
A_2^-	2^1	749.14	-0.33	-0.13
E^+	4^1	1191.49	1.00	1.23
E^-	4^1	1191.56	1.00	1.23
A_1^+	2^2	1359.00	-0.96	0.38
A_2^-	2^2	1429.00	-1.63	-0.60
A_1^+	2^3	1830.00	2.56	3.22
A_2^-	2^3	2106.60	-0.89	0.04
A_1^+	$4^{2,0}$	2359.00	4.01	
A_2^-	$4^{2,0}$	2359.00	3.63	
A_1^+	1^1	2420.11	-1.21	1.53
A_2^-	1^1	2420.65	-1.21	1.53
A_1^+	2^4	2482.00	0.54	1.42
E^-	3^1	2563.91	-1.79	1.95
E^+	3^1	2563.93	-1.74	1.95
A_2^-	2^4	2876.00	4.08	6.04
A_1^+	$1^1 2^1$	3093.01	-1.23	0.97
A_2^-	$1^1 2^1$	3099.46	-0.50	1.62

A_1^+	$2^1 4^{2,0}$	3171.89	-1.80	4.28
A_2^-	$2^1 4^{2,0}$	3175.87	-1.73	3.91
E^+	$2^1 3^1$	3327.94	-2.07	0.14
E^-	$2^1 3^1$	3329.56	-2.10	0.12
E^+	$1^1 3^1$	4887.29	-2.64	-0.28
E^-	$1^1 3^1$	4887.67	-2.83	-0.34
E^-	$3^1 4^2$	4938.44	-2.88	-0.77
E^+	$3^1 4^2$	4938.44	-2.62	-0.95
E^+	$3^{2,2}$	5100.66	-3.39	4.42
E^-	$3^{2,2}$	5100.66	-3.40	4.40

Для $^{15}\text{NH}_3$ не было найдено аналогичных расчетов в литературе.

Таблица 3.12: Колебательные уровни энергии молекулы $^{15}\text{NH}_3$.

Симметрия	Квантовые числа	Эксп. [153]	P1	Эксп. – P1
A_2^-	0	0.761	0.76	0.001
A_1^+	2^1	928.509	929.05	-0.54
A_2^-	2^1	962.912	963.27	-0.36
A_1^+	2^2	1591.236	1592.34	-1.10
E^+	$3^{0,1} 4^{0,1}$	1623.13	1623.07	0.06
E^-	$3^{0,1} 4^{0,1}$	1624.19	1624.12	0.07
A_2^-	2^2	1870.823	1871.30	-0.47
A_1^+	2^3	2369.274	2369.77	-0.49
E^+	$2^1 3^{0,1} 4^{0,1}$	2533.382	2534.58	-1.19
E^-	$2^1 3^{0,1} 4^{0,1}$	2577.571	2578.32	-0.75
A_2^-	2^3	2876.144	2876.32	-0.18
A_1^+	$3^{0,2}$	3210.614	3210.79	-0.18
A_2^-	$3^{0,2}$	3212.335	3212.49	-0.15
E^+	$3^{0,2} 4^{0,2}$	3234.107	3234.23	-0.12
E^-	$3^{0,2} 4^{0,2}$	3235.504	3235.71	-0.21
A_1^+	1^1	3333.306	3334.75	-1.44
A_2^-	1^1	3334.252	3335.74	-1.49
E^+	$3^1 4^1$	3435.167	3435.62	-0.45
E^-	$3^1 4^1$	3435.54	3435.98	-0.44
A_1^+	$1^1 2^1$	4288.186	4290.16	-1.98

A_2^-	$1^1 2^1$	4312.345	4314.30	-1.95
E^+	$1^1 3^{0,2} 4^{0,2}$	6546.951	6548.99	-2.03
E^-	$1^1 3^{0,2} 4^{0,2}$	6548.56	6550.75	-2.19
E^+	$1^1 3^1 4^1$	6596.569	6597.99	-1.42
E^-	$1^1 3^1 4^1$	6597.607	6599.33	-1.72
E^+	$1^1 3^1 4^1$	6664.486	6665.52	-1.03
E^-	$1^1 3^1 4^1$	6665.48	6666.01	-0.53

3.2.4 Краткий обзор результатов раздела 3.2

Применение предложенного метода для расчета КВ уровней энергии молекулы аммиака до 7000 см^{-1} позволяет достичь точности $\approx 1 \text{ см}^{-1}$. Проведен подробный анализ экспериментальных данных, в частности, уровней из статей Lehmann и Соу [138, 139]. Точность расчета этих экспериментальных данных составляет от 2 до 10 см^{-1} в диапазоне энергий до 18000 см^{-1} . Созданная ППЭ является отличной стартовой точкой для создания очень точных полу-эмпирических ППЭ [154]. Для энергий в районе 7000 см^{-1} *ab initio* ППЭ точнее предсказывает уровни энергии, чем лучшая из предшествующих полу-эмпирическая ППЭ [135]. Новая *ab initio* ППЭ является первым шагом на пути к созданию глобальной ППЭ для молекулы аммиака и описанию уровней энергии близких к диссоциации, аналогично тому, как это было сделано для молекулы воды. Так же стоит отметить, что для создания новой *ab initio* ППЭ молекулы аммиака, используя полную версию метода, было полезно сравнение с расчетами, полученными для молекулы воды при разных версиях метода. В частности, было показано, что среднеквадратичное отклонение КВ уровней энергии молекулы воды, полученное на основе расчета на том же уровне теории, что использовался для молекулы аммиака, близко к стандартному отклонению КВ уровней аммиака, полученному в данной работе. На основе этого сравнения, очевидно, что полное воспроизведение метода, представленного в разделе 2.1, позволит получить величину стандартного отклонения по уровням энергии аммиака порядка 0.1 см^{-1} . Соответственно, чтобы приблизиться к этому результату, необходимый шаг - это увеличение базисного набора, расчеты на основе aug-cc-pCV6z, так же будет необходимо учесть квантово-электродинамическую поправку и релятивистскую поправку второго порядка малости. С учетом всех результатов, представленных в этой главе, можно полагать, что метод, представленный в разделе 2.1, если его полностью реализовывать, позволит рассчитывать КВ уровни энергии малых молекул, с числом

электронов порядка 10, с ошибкой порядка 0.1 см^{-1} .

Глава 4

Расчет списков линий молекул H_2^{18}O и H_2^{17}O

Основной целью создания точных ППЭ является расчет высокоточных списков линий, которые необходимы для различных приложений. В частности, высокоточные спектры молекулы воды, моделируемые на основе списков линий, имеют огромное значение, как для изучения экзопланет, так и для расчета радиационного баланса Земли, имеющего прямое отношение к климату. Создание более точных ППЭ, их улучшение, приводит к повышению точности частот переходов в этих списках. Приложения требуют точного списка линий водяного пара, способного покрыть диапазон длин волн от радио до ультрафиолета при температурах вплоть до нескольких тысяч градусов Кельвина. С ростом технических возможностей требования к теоретическим расчетам возросли. Лучшие экспериментальные лаборатории могут гарантировать неточность определения интенсивностей переходов менее 1 %, соответствующую величину ошибки требуют и от теоретических расчетов.

Для основного изотополога молекулы воды было создано несколько подобных списков. В частности, в 2006 г. в работе Varber *et al.* [155] был представлен наиболее полный на тот момент список линий, известный как "VT2". Он был построен для диапазона ($0\text{-}30\,000\text{ см}^{-1}$) и температур вплоть до 3000К. "VT2" насчитывает порядка 500 миллионов линий. Список использовался при последнем обновлении высокотемпературной базы спектроскопических данных HITEMP [156]. Как для изучения экзопланет, так и для построения моделей радиационного баланса, необходимы точные списки линий и для менее распространенных изотопологов молекулы воды, чем H_2^{16}O . Например, схожий список линий, известный как VTT, был рассчитан для молекулы HD^{16}O [157]. За последние два десятилетия было опубликовано немало списков линий и для других изотопологов молекулы воды, например, для H_2^{17}O и H_2^{18}O [158], точность которых, однако, не удовлетворяет современным требованиям.

Задача создания эквивалентных ВТ2 (т.е. покрывающих тот же диапазон частот и температур) высокоточных списков линий для H_2^{17}O и H_2^{18}O решалась в рамках данной работы. Полученные списки можно считать расширением списка линий ВТ2 на другие изотопологи. Учитывались все последние теоретические разработки. В частности, подход, представленный в параграфе 4.2 данной главы, позволил рассчитать значительную часть ключевых частот переходов в новых списках линий с точностью, близкой к реальной экспериментальной.

Для расчетов была использована лучшая из существующих на данный момент поверхность дипольного момента (ПДМ) для молекулы воды LTP2011 [52, 159]. Отметим, что некоторые из этих улучшений уже использовались для создания списков линий для H_2^{17}O , H_2^{18}O [21] при комнатной температуре, и эти расчеты были полностью включены в базу данных HITRAN [160] в 2012 году. Несмотря на значительное продвижение в создании точных *ab initio* ППЭ, которое, в частности, представлено в данной работе, на данный момент для расчета высокоточных списков линий используются полу-эмпирические ППЭ, получающиеся на основе хорошей исходной *ab initio* поверхности. Создание полу-эмпирических ППЭ для молекулы воды имеет длинную историю. Первая подобная поверхность, на основе которой получены результаты, близкие по точности к экспериментальным была PJT1 [161], созданная в 1994 году. В работе [93] вышедшей в 1997 году удалось сконструировать полу-эмпирическую ППЭ, на основе высокоточных *ab initio* расчетов. Каждая новая полу-эмпирическая ППЭ стартовала со все более точных *ab initio* расчетов. Это подтверждает, необходимость развития способов создания точных *ab initio* ППЭ и доказывает, что данная работа имеет не только академический интерес.

4.1 Создание высокоточных полу-эмпирических ППЭ для молекул H_2^{17}O и H_2^{18}O в диапазоне 0-30000 cm^{-1}

4.1.1 Процедура оптимизации

Создание списка линий аналога ВТ2 для других изотопологов молекулы воды предъявляет определенные требования к ППЭ. Она должна удовлетворять двум критериям. Во-первых, она должна, как минимум, иметь ту же точность, что и ППЭ использованная для создания списка линий ВТ2 для энергий вплоть до 30000 cm^{-1} . Во-вторых, она должна быть унифицирована для расчета уровней энергии молекулы воды с изотопами ^{17}O и ^{18}O . Второе условие представляется более трудным для

реализации.

Для гарантии высокой точности расчета частот при создании ППЭ необходимо использовать экспериментальные уровни для H_2^{17}O , H_2^{18}O . Однако в силу ограниченности имеющихся к настоящему времени экспериментальных данных для этих изотопологов, можно воспользоваться накопленными знаниями о спектре основного изотополога H_2^{16}O . Чтобы использовать эти знания в рамках данной работы была создана масс-независимая часть ППЭ на основе данных для H_2^{16}O . Масс-зависимые части ППЭ, представляющие собой адиабатические поправочные поверхности, были созданы отдельно для каждого изотополога и добавлены к масс-независимой части ППЭ отдельно для каждого изотополога соответственно:

$$V = V_{16} + V_{BODC} \quad (4.1)$$

где V_{16} - масс независимая часть, а V_{BODC} - адиабатическая поправка для каждого из изотопологов. Для оптимизации масс-независимой части поверхности использовались функциональная форма в виде полинома (как в статье [111]) и экспериментальные значения КВ уровней для $J=0,2$ и 5 из работы [150]. Задача ядерного движения решалась с помощью пакета программ DVR3D [48]. Точность создаваемых ППЭ контролировалась путем сравнения с экспериментальными данными для H_2^{17}O , H_2^{18}O из работ [3, 162]. В рамках данной работы было создано две полу-эмпирических ППЭ. Представленная выше ППЭ, в виде суммы масс-независимой ППЭ и адиабатических поправочных ППЭ для каждого из изотопологов, будет в дальнейшем называться ППЭ1. Вторая поверхность (ППЭ2) была сконструирована, как в статье [111]: сумма ППЭ в приближении БО (масс-независимая часть) и адиабатическая поправка для основного изотополога оптимизируются совместно, как единая поверхность. При оптимизации комбинировались два подхода (т.е. использовались одновременно): 1) умножение стартовой *ab initio* ППЭ на специальную функцию, параметры которой оптимизируются, и 2) оптимизация параметров функциональной формы поверхности. В обоих подходах при оптимизации используются, как экспериментальные значения уровней энергии, так и результаты квантово-химических расчетов (расчеты *ab initio* точек). Даже при старте с одной и той же поверхности *ab initio* использование различных стратегий оптимизаций приводит к различным окончательным полу-эмпирическим ППЭ.

Для оптимизации *ab initio* поверхности, на основе первого подхода, используется специальная функция:

$$V_{fit}(r_1, r_2, \theta) = f(r_1, r_2, \theta)V_{abinitio}(r_1, r_2, \theta), \quad (4.2)$$

где

$$f(r_1, r_2, \theta)$$

- морфическая функция, являющаяся полиномом относительно невысокой (например, в работе [111] - это пятая) степени по валентным координатам r_1 , r_2 , θ . Варьирование коэффициентов морфической функции (около 30) приводит к изменению всех коэффициентов в полиноме V_{fit} .

Для того чтобы избежать нефизичных искажений ППЭ, при вариациях потенциальных параметров на отклонения оптимизируемой поверхности от исходной *ab initio* ППЭ накладываются дополнительные ограничения. Это осуществляется путем "одновременной" оптимизации варьируемых параметров по признаку совпадения как с экспериментальными значениями уровней энергии E_i , так и с изначально рассчитанными *ab initio* точками потенциальной поверхности V_k^{ai} . Предполагается, что *ab initio* ППЭ находится очень близко к "реальной" поверхности, что позволяет значительно сузить область значений варьируемых параметров.

Отметим, что кажущийся наиболее простым и естественным, второй способ оптимизации - варьирование всех коэффициентов функциональной формы стартовой *ab initio* поверхности, является не самым лучшим подходом, поскольку число этих коэффициентов обычно составляет несколько сотен, а зависимость энергии уровней от этих коэффициентов - нелинейная. При таких условиях поиск глобального минимума стандартного отклонения является нетривиальной задачей. Уменьшение количества варьируемых параметров (первый подход) упрощает задачу и может привести к лучшему результату.

По принципу создания очевидно, что ППЭ2 даст лучшее совпадение с экспериментальными данными, однако преимущество способа создания ППЭ1, как будет показано в разделе 4.2, позволит сгенерировать набор уровней энергии очень высокой точности. Это и обусловило создание двух ППЭ.

4.1.2 Результаты оптимизации

В Таблицах 4.1 и 4.2 представлены экспериментальные данные для H_2^{17}O и H_2^{18}O при $J = 0$ и результаты расчетов на основе ППЭ1 (обозначены, как P1) и ППЭ2 (P2). Для сравнения там же приведены результаты расчета на основе лучшей предшествующей поверхности (ППЭ3) из работы [93](P3). Эти данные (расчеты на основе ППЭ3) взяты с сайта Института Оптики атмосферы им. В.Е. Зуева [<http://www.spectra.iao.ru>]. Видно, что обе поверхности (ППЭ1 и ППЭ2) обеспечивают хорошее согласие с экспериментом, но результаты для ППЭ2 несколько точнее, как и предполагалось.

Таблица 4.1: Уровни энергии ($J = 0$) H_2^{17}O в см^{-1} . Сравнение экспериментальных значений ("Эксп"), которые взяты из работы [162], с результатами расчетов на основе ППЭ1 (обозначены, как P1), ППЭ2 (P2) и ППЭ3 (P3).

$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$	Эксп.	Эксп.-P1	Эксп.-P2	Эксп.-P3
σ		0.04	0.02	0.32
(010)	1591.326	0.03	-0.02	-0.09
(020)	3144.980	0.05	-0.01	-0.10
(100)	3653.142	0.00	0.02	-0.05
(001)	3748.318	-0.02	-0.01	-0.15
(110)	5227.706	0.01	0.00	-0.18
(011)	5320.251	0.01	0.00	-0.13
(120)	6764.726	-0.02	0.00	-0.18
(021)	6857.273	0.01	0.01	-0.20
(200)	7193.246	-0.02	-0.01	-0.15
(101)	7238.714	-0.06	-0.01	-0.22
(002)	7431.076	-0.03	0.02	-0.39
(111)	8792.544	-0.03	0.00	-0.27
(012)	8982.869	0.00	0.03	-0.25
(121)	10311.202	-0.05	0.00	-0.22
(201)	10598.476	-0.07	-0.01	-0.29
(102)	10853.505	-0.04	0.00	-
(003)	11011.883	-0.05	0.02	-0.38
(131)	11792.822	-0.04	-0.01	-0.35
(211)	12132.993	-0.06	0.01	0.63
(013)	12541.227	-0.04	0.02	-0.39
(221)	13631.500	-0.04	0.01	-0.15
(071)	13808.273	0.05	-0.10	-0.90
(301)	13812.158	-0.06	-0.01	-0.24
(103)	14296.280	-0.06	0.01	-0.30
(321)	16797.168	-0.01	-0.01	0.16
(401)	16875.621	-0.04	-0.02	0.15

Таблица 4.2: Расчеты $J = 0$ H_2^{18}O на основе трех различных потенциалов. Экспериментальные значения "Эксп" взяты из работы [162]. Как P1 обозначены расчеты на основе ППЭ1, P2 - ППЭ2, P3-ППЭ3.

$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$	$\Theta_{\text{ксп.}}$	$\Theta_{\text{ксп.-P1}}$	$\Theta_{\text{ксп.-P2}}$	$\Theta_{\text{ксп.-P3}}$
σ		0.04	0.03	0.14
(010)	1588.28	0.04	0.00	-0.02
(020)	3139.05	0.05	0.01	0.02
(100)	3649.69	0.00	0.04	0.02
(001)	3741.57	-0.01	0.00	-0.01
(030)	4648.48	0.04	0.01	0.03
(110)	5221.24	0.01	0.02	-0.05
(011)	5310.46	0.02	0.02	0.07
(040)	6110.42	0.02	-0.01	0.01
(120)	6755.51	-0.02	0.03	0.01
(021)	6844.60	0.02	0.03	0.06
(200)	7185.88	-0.02	0.00	0.00
(101)	7228.88	-0.05	0.00	0.00
(002)	7418.72	-0.02	0.03	-0.03
(130)	8249.04	-0.03	0.01	-0.04
(031)	8341.11	0.00	0.02	-0.01
(210)	8739.53	0.00	0.01	-0.06
(111)	8779.72	-0.03	0.01	0.00
(012)	8967.57	0.01	0.05	0.07
(041)	9795.33	-0.02	0.01	0.00
(220)	10256.58	-0.02	0.02	0.05
(121)	10295.63	-0.04	0.02	0.11
(022)	10483.22	-0.04	0.02	0.01
(300)	10573.92	-0.04	-0.01	0.02
(201)	10585.29	-0.07	-0.01	-0.01
(102)	10839.96	-0.03	0.01	-
(003)	10993.68	-0.05	0.02	-0.01
(230)	11734.53	-0.02	0.01	-0.10
(131)	11774.71	-0.03	0.01	0.04
(032)	11963.54	-0.04	0.03	-0.08
(310)	12106.98	-0.05	0.00	-0.03
(211)	12116.80	-0.05	0.02	-0.04
(112)	12372.71	-0.02	0.03	-
(013)	12520.12	-0.03	0.03	0.06
(221)	13612.71	-0.04	0.02	0.24

(301)	13795.40	-0.06	-0.01	0.12
(202)	14187.98	-0.09	0.00	-
(103)	14276.34	-0.05	0.02	0.11
(321)	16775.38	-0.01	0.00	0.60
(401)	16854.99	-0.14	-0.11	0.46

По данным Таблиц 4.1 и 4.2 видно, что для энергии до 17000 см^{-1} новые ППЭ дают хорошие результаты. Интересно оценить их применимость для расчета более высоколежащих уровней, но в силу сложности экспериментального измерения возможности для сравнения очень ограничены. Прекрасным тестом для расчетов является 8 экспериментально определенных уровней энергии H_2^{18}O в районе 27000 см^{-1} из статьи [163]. Сравнение расчетов на основе ППЭ2 с этими данными, демонстрирующее высокое качество расчетов, представлено в Таблице 4.3.

Таблица 4.3: Высоколежащие уровни энергии молекулы H_2^{18}O и их предсказание с применением ППЭ2.

J	K_a	K_c	ν_1	ν_2	ν_3	Эксп [163]	Эксп.-Расчет
0	0	0	9	0	0	27476.33	0.09
1	0	1	9	0	0	27497.03	0.11
1	1	1	9	0	0	27510.64	0.33
1	1	0	9	0	0	27517.09	-0.35
2	0	2	9	0	0	27537.12	0.16
2	1	2	9	0	0	27546.82	0.37
1	1	1	8	0	1	27509.55	0.36
2	1	2	8	0	1	27545.66	0.38

Полные расчеты частот списка линий были проведены с помощью пакета программ DVR3D, используя ППЭ1 и ППЭ2. Уровни энергии рассчитываются, в принципе, для всех J , вплоть до вращательной диссоциации (в данном случае до $J=50$) согласно правилам отбора, формируются список частот переходов из уже рассчитанных уровней энергии, которые используются в качестве верхнего и нижнего уровней энергии. Интенсивности переходов для списка линий рассчитываются в рамках пакета программ DVR3D. В качестве поверхности дипольного момента для расчета интенсивностей использовалась LTPS2011 из работы [52].

Анализ статистических сумм для основного изотополога молекулы воды из статьи [164] для различных температур позволяет определить как границу расчета по квантовому числу J , так и предел расчета по энергиям. Эти параметры являются определяющими в случае расчета наиболее полного списка линий, для покрытия всех возможных переходов для температур порядка 3000 К. Соответственно расчеты проведены для энергии до $30\,000\text{ см}^{-1}$ и для $J \leq 50$.

Волновые функции, необходимые для расчета матричных элементов дипольных моментов переходов, были найдены на основе двухступенчатой процедуры расчета колебательно-вращательных уровней энергии [48]. В последние годы данная процедура значительно улучшена [165], в частности для конструирования финального Гамильтониана для $J > 0$. Для расчета матричных элементов дипольного момента была использована программа Dipole, расчет коэффициентов Эйнштейна и интенсивностей для обоих изотопологов проводился с помощью программы Spectra (обе программы Dipole и Spectra из программного пакета DVR3D). Для каждого изотополога было рассчитано порядка 500 миллионов переходов.

На основе расчетов получены значения статистических сумм (см. формулу 1.30) для обоих изотопологов в широком диапазоне температур. В расчетах учтено, что статистические веса для H_2^{18}O равны 1 и 3 для пара- и орто- состояний соответственно, а для H_2^{17}O стат. веса равны 6 и 18 (с учетом полного вырождения).

Для расчета стат. сумм использовались все рассчитанные уровни энергии вплоть до 30000 см^{-1} . Результаты представлены в Таблице 4.4, для сравнения даны результаты расчета стат. сумм для основного изотополога молекулы воды [166].

Статистические суммы для H_2^{16}O и H_2^{17}O очень близки, но, как и ожидалось, статистическая сумма для H_2^{16}O несколько меньше, чем для H_2^{17}O . Значения статистических сумм для H_2^{16}O , H_2^{17}O и H_2^{18}O очень близки для низких температур, стат. сумма для H_2^{16}O несколько меньше, чем для H_2^{17}O , которая соответственно меньше, чем для H_2^{18}O ($Q(\text{H}_2^{16}\text{O}) < Q(\text{H}_2^{17}\text{O}) < Q(\text{H}_2^{18}\text{O})$). С ростом температуры разница между значениями стат. сумм увеличивается, но соотношение между стат. суммами для разных изотопологов сохраняется. Функция стат.суммы входит в формулу расчета интенсивности, соответственно точность функции $Q(T)$ влияет на точность расчета интенсивностей. Расчеты функции стат.суммы, представленные в данной работе, полностью использованы в работе [166]. В ней представлены самые точные расчеты для функции стат. сумм для 51 молекулы (166 изотопологов), включая молекулу воды, с последующим включением в базу данных HITRAN2016 [167].

Таблица 4.4: Статистические суммы для молекул H_2^{17}O , H_2^{18}O и H_2^{16}O .

$T(K)$	$H_2^{17}O$	$H_2^{18}O$	$H_2^{16}O$ [166]
10	1.3291	1.3314	1.3284
20	3.3601	3.3708	3.3489
40	9.4547	9.4886	9.4170
60	16.8885	16.9510	16.819
80	25.5395	25.6358	25.432
100	35.3037	35.4383	35.153
200	97.8423	98.2240	97.415
296	175.3539	176.0441	174.58
300	178.9092	179.6136	178.12
400	275.7981	276.8961	274.57
500	388.0865	389.6562	386.33
600	516.5448	518.6759	514.15
800	827.7787	831.3541	823.72
1000	1224.4796	1230.0310	1218.1
1200	1726.2624	1734.4715	1716.6
1400	2356.7141	2368.4391	2342.8
1500	2728.5442	2742.4115	2712.1
1600	3143.0001	3159.3023	3123.6
1800	4115.7806	4137.9512	4089.4
2000	5309.3356	5338.9262	5274.2
2200	6761.7885	6800.6424	6715.9
2400	8515.3525	8565.6397	8456.2
2500	9519.4161	9576.3456	9452.6
2600	10616.5478	10680.8008	10541
2800	13116.3286	13197.4806	13022
3000	16070.0628	16171.4841	15953
3200	19537.3082	19662.8430	19392
3400	23581.3587	23735.3566	23404
3500	25840.3222	26010.3482	25645
3600	28268.5575	28455.9004	28054
3800	33667.4068	33893.5286	33409
4000	39847.5268	40118.4242	39539
4200	46878.5262	47200.7608	46512
4400	54828.8522	55209.5433	54397
4500	59169.5602	59582.3190	58702

4600	63764.6810	64211.4883	63259
4800	73748.8961	74269.9956	73160
5000	84840.1953	85444.2457	84159
5200	97092.3447	97788.4496	
5400	110553.5947	111351.2590	
5500	117751.0947	118603.2150	
5600	125266.2557	126175.3370	
5800	14126.4283	142297.0890	
6000	158583.8742	159746.5300	

На рисунке 4.1 проиллюстрирована зависимость величины стат.суммы от температуры для всех трех основных изотопологов. Для оценки точности стат. сумм делается два расчета значения $Q(T)$ для высокой температуры ($\approx 5100\text{K}$). Для одного расчета, используются все уровни энергии для J от 0 до 50, а для другого, все уровни энергии для J от 0 до 49. Разница в полученных значениях $Q(T)$ составляет $4.56910^{-4}\%$, что свидетельствует о высокой сходимости расчета и иллюстрирует точность рассчитанных значений стат.суммы.

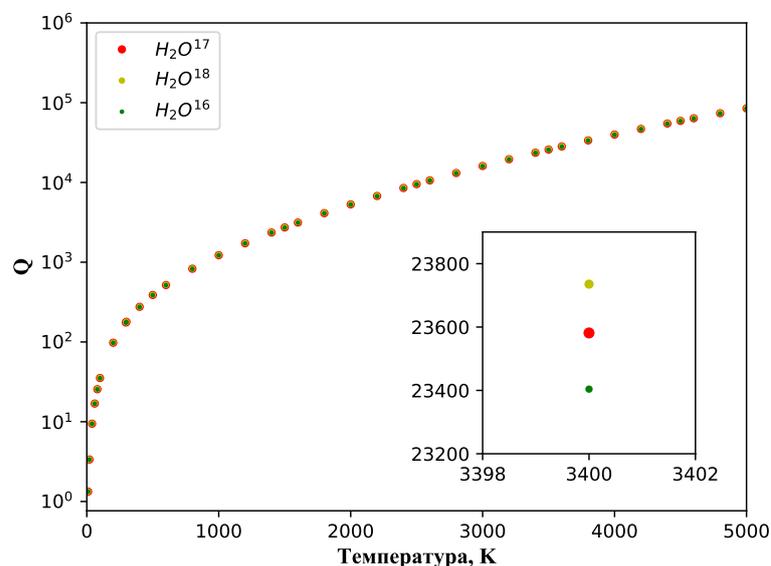


Рис. 4.1: Зависимость стат.суммы от температуры для трех изотопологов молекулы воды. Для H_2^{17}O данные взяты из работы [166], для H_2^{16}O и H_2^{18}O данные получены в рамках данной работы.

4.2 Расчет псевдо-экспериментальных уровней энергии.

Создание проверенных списков экспериментальных уровней энергии для различных молекул является важной задачей. Подобные данные необходимы для ряда прикладных задач, в частности, используются для оптимизации ППЭ, для создания полу-эмпирических ППЭ. Получение энергетических уровней из переходов, с присвоением им квантовых чисел, осуществляется с помощью разработанного протокола MARVEL [168]. В рамках протокола проводится значительное количество проверок, чтобы минимизировать все несоответствия и ошибки в экспериментальных данных по переходам в спектрах рассматриваемых молекул, и чтобы гарантировать высокую точность определяемых уровней энергии. Средняя ошибка определения уровней энергии по процедуре MARVEL достигает 10^{-3} см^{-1} . Подобная точность значительно превышает точность любых вариационных расчетов, поэтому возможно использование этих уровней для создания полу-эмпирических ППЭ. Подобные списки уровней энергии опубликованы для различных молекул, например для H_2O , NH_3 , CH_4 , C_2H_2 и т.д.. Для различных изотопологов молекулы воды эти данные представлены в цикле работ IUPAC [3, 150, 162, 169]. В последней версии статей IUPAC для основного изотополога молекулы воды H_2^{16}O представлено 18500 экспериментальных уровней энергии, для молекулы H_2^{17}O - 2723, а для H_2^{18}O - 6033. Подобная разница в количестве уровней энергии в зависимости от распространенности изотополога вполне очевидна. Чем меньше распространенность молекулы, тем труднее проводить экспериментальные измерения для нее, и тем меньшее число проверенных данных можно получить.

Используя большое число экспериментальных данных для основного изотополога H_2^{16}O и рассчитанные (вариационные) уровни энергии для всех изотопологов H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O можно сгенерировать псевдо-экспериментальные уровни для H_2^{17}O , H_2^{18}O , используя схожесть колебательно-вращательной структуры уровней энергии между всеми этими изотопологами. ППЭ, полученная в приближении БО, с учетом адиабатической поправки для каждого изотополога, обеспечивает примерно одинаковую, но систематически отличающуюся для разных изотопологов разницу между расчетным и соответствующим ему экспериментальным значением. Скорректировав вариационные уровни энергии H_2^{17}O , H_2^{18}O на разницы между соответствующими расчетными и экспериментальными значениями для H_2^{16}O , можно спрогнозировать вероятные значения экспериментальных уровней энергии для H_2^{17}O , H_2^{18}O . Эти уровни мы будем в дальнейшем называть псевдо-экспериментальными.

Псевдо-экспериментальные уровни энергии можно использовать, чтобы сгенерировать псевдо-экспериментальные частоты переходов. Сравнение подобных псевдо-экспериментальных частот с экспериментальными данными дает практически идеальное совпадение. Поскольку псевдо-экспериментальные частоты находятся как частоты всех разрешенных правилами отбора переходов между псевдо-экспериментальными уровнями, то очевидно, что псевдо-экспериментальные частоты переходов рассчитываются с экспериментальной точностью, даже когда линии, соответствующие этим переходам, еще не измерялись. И если в изначальном (вариационном) списке линий заменить частоты на псевдо-экспериментальные, там где они есть, то такая процедура позволит получить гораздо более точный список линий, чем вариационный.

Псевдо-экспериментальные уровни для H_2^{17}O , H_2^{18}O можно рассчитать лишь на основе ППЭ1, так как она сконструирована, как сумма масс-независимой части ППЭ (ППЭ в приближении БО), одинаковой для обоих изотопологов, и отдельных адиабатических поправок для каждого изотополога (см. 4.1).

В Таблице 4.5 представлены сравнение расчетных (на основе ППЭ1) уровней энергии всех трех изотопологов (H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O) с экспериментальными данными (уровнями энергии, полученными на основе процедуры MARVEL). По данным из таблицы можно заметить, что для одинаковых колебательных состояний расчеты для всех трех изотопологов дают схожие величины неточности описания экспериментальных данных. В дальнейшем под $R_{v,J}$ ($R_{v,J}(16)$, $R_{v,J}(17)$, $R_{v,J}(18)$) понимается разность между экспериментальным значением уровня энергии и его расчетной величиной для различных колебательных и вращательных квантовых чисел (v, J) для различных изотопологов (16 - H_2^{16}O , 17 - H_2^{17}O , 18 - H_2^{18}O). В общем случае для различных изотопологов и одних и тех же квантовых чисел эти величины несколько различаются. Дальнейшие формулы приведены для H_2^{18}O . Для H_2^{17}O они аналогичны.

Предположим, что для одинаковых v и J значения $R_{v,J}(16)$ примерно совпадают уровней энергии для H_2^{16}O полностью совпадают с $R_{v,J}(18)$, т.е.

$$R_{v,J}(18) \approx R_{v,J}(16). \quad (4.3)$$

Это позволяет спрогнозировать значения энергии уровней, например, изотополога H_2^{18}O (обозначим их, как $E_{v,J}^{\text{est}}(18)$) (и аналогично для H_2^{17}O ($E_{v,J}^{\text{est}}(17)$)) на основе экспериментальных уровней энергии H_2^{16}O . Рассмотрим процедуру на примере для H_2^{18}O .

$$E_{v,J}^{\text{est}}(18) = E_{v,J}^{\text{calc}}(18) + R_{v,J}(18) \approx E_{v,J}^{\text{calc}}(18) + R_{v,J}(16), \quad (4.4)$$

где $E_{\nu,J}^{calc}(18)$ рассчитанный уровень энергии H_2^{18}O .

Получается, что даже если уровни энергии для H_2^{18}O еще не измерены, псевдо-экспериментальные уровни энергии могут быть получены, на основе расчетных уровней энергии H_2^{18}O с учетом поправки, полученной за счет разницы между экспериментальными и расчетными уровнями энергии для H_2^{16}O ($R_{v,J}(16)$). Такой "прямой" расчет дает хороший результат лишь в ситуации, когда разницы между расчетными и экспериментальными значениями для всех изотопологов для одинаковых КВ состояний совпадают. Из Таблицы 4.5 видно, что эти отклонения для одинаковых v и J систематически немного меняются от одного изотополога к другому. Это позволяет ввести соответствующую поправку в формулу (4.4). Отклонения отличаются на некую среднюю, постоянную величину, которую можно определить, как:

$$\Delta R_J(18) = \frac{1}{N} \sum_{v=1}^N (R_{v,J}(18) - R_{v,J}(16)), \quad (4.5)$$

где N — пробегает по всем колебательным состояниям, для которых известны уровни энергии для данного J . При $J = 0$ для H_2^{18}O известно 39 уровней, а для H_2^{17}O — 27. С учетом этого формула 4.4 преобразуется в:

$$E_{v,J}^{est}(18) = E_{v,J}^{calc}(18) + R_{v,J}(16) + \Delta R_J(18). \quad (4.6)$$

Расчет псевдо-экспериментальных уровней H_2^{18}O для различных v при $J=0$ по формуле (4.6), то среднеквадратичное отклонение $E_{v,0}^{est}(18)$ от экспериментальных уровней $E_{v,0}^{obs}(18)$ составляет 0.009 см^{-1} , при этом $\Delta R_0(18) = 0.006 \text{ см}^{-1}$.

Поправка $\Delta R_0(18)$ может использоваться для расчета уровней энергии для всех J . Это возможно поскольку, в силу гладкости полу-эмпирической ППЭ, величина отклонения рассчитанных значений от экспериментальных растет незначительно при росте J и этим ростом можно пренебречь. На основе полученных таким образом псевдо-экспериментальных уровней энергии, а затем и частот переходов, были созданы псевдо-экспериментальные списки линий в пределах существующих экспериментальных данных для основного изотополога H_2O , в которых точность частот переходов в среднем лучше 0.005 см^{-1} для H_2^{17}O , и 0.01 см^{-1} для H_2^{18}O , что, тем не менее, значительно выше, чем точность изначальных (вариационных) списков линий.

Таблица 4.5: Колебательные ($J=0$) уровни энергии для H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O в см^{-1} .

$(\nu_1\nu_2\nu_3)$	H_2^{16}O		H_2^{17}O		H_2^{18}O	
	Эксп.	Эксп.-Расч.	Эксп.	Эксп.-Расч.	Эксп.	Эксп.-Расч.
σ		0.045		0.041		0.038

(010)	1594.75	0.019	1591.33	0.028	1588.28	0.036
(020)	3151.63	0.040	3144.98	0.046	3139.05	0.051
(100)	3657.05	-0.007	3653.14	-0.005	3649.69	-0.002
(110)	5234.97	0.005	5227.71	0.014	5221.24	0.010
(120)	6775.09	-0.028	6764.73	-0.022	6755.51	-0.018
(200)	7201.54	-0.024	7193.25	-0.019	7185.88	-0.016
(012)	9000.14	-0.009	8982.87	0.001	8967.57	0.013
(102)	10868.88	-0.049	10853.51	-0.040	10839.96	-0.030
(001)	3755.93	-0.017	3748.32	-0.015	3741.57	-0.014
(011)	5331.27	-0.002	5320.25	0.010	5310.46	0.019
(021)	6871.52	0.004	6857.27	0.012	6844.60	0.019
(101)	7249.82	-0.063	7238.71	-0.059	7228.88	-0.051
(111)	8807.00	-0.044	8792.54	-0.034	8779.72	-0.027
(121)	10328.73	-0.055	10311.20	-0.045	10295.63	-0.039
(201)	10613.36	-0.074	10598.48	-0.075	10585.29	-0.072
(003)	11032.40	-0.061	11011.88	-0.053	10993.68	-0.053
(131)	11813.20	-0.041	11792.82	-0.039	11774.71	-0.034
(211)	12151.25	-0.072	12132.99	-0.064	12116.80	-0.054
(113)	12565.01	-0.050	12541.23	-0.041	12520.12	-0.030
(221)	13652.66	-0.045	13631.50	-0.042	13612.71	-0.035
(301)	13830.94	-0.062	13812.16	-0.057	13795.40	-0.057
(103)	14318.81	-0.069	14296.28	-0.061	14276.34	-0.053

Таблица 4.6: Стандартное отклонение в см^{-1} предсказаний уровней энергии H_2^{17}O и H_2^{18}O из статьи [3] на основе псевдо-экспериментальных уровней для разных J, N - это количество уровней, использованных для расчетов стандартного отклонения.

J	N	H_2^{17}O	N	H_2^{18}O
0	27	0.0058	39	0.0092
1	93	0.0056	124	0.0093
2	161	0.0071	212	0.0109
3	199	0.0074	254	0.0090
4	236	0.0118	316	0.0147
5	232	0.0103	335	0.0141

6	263	0.0100	401	0.0116
7	222	0.0138	385	0.0140
8	182	0.0146	381	0.0130
9	138	0.0123	335	0.0174
10	116	0.0130	288	0.0176
11	72	0.0080	232	0.0168
12	47	0.0111	188	0.0201
13	26	0.0083	135	0.0179
14	9	0.0096	106	0.0198
15	3	0.0150	73	0.0176
16	1	0.0066	46	0.0184
17	1	0.0015	19	0.0156
18			11	0.0187

В Таблице 4.6 представлены среднеквадратичные отклонения между найденными в данной работе псевдо-экспериментальными уровнями и уровнями энергии из статьи [162], непосредственно полученных из экспериментальных данных, для различных вращательных чисел J для обоих изотопологов $\text{H}_2^{17}\text{O}, \text{H}_2^{18}\text{O}$. Среднеквадратичные отклонения иллюстрирует беспрецедентную для расчетных значений уровней точность псевдо-экспериментальных уровней энергии $\text{H}_2^{17}\text{O}, \text{H}_2^{18}\text{O}$. Сравнение представлено в виде стандартных отклонений для каждого J , указано число уровней энергии по которым проводилось усреднение. Стандартные отклонения представленные в Таблице 4.6 имеют определенную систематику, означающую, что дальнейшее повышение точности возможно.

4.3 Сравнение результатов расчета с предыдущими работами

Списки линий рассчитаны для $J \leq 50$, в частотном диапазоне 0-30000 cm^{-1} . Для H_2^{18}O список линий содержит 519461789 перехода и 513112779 переходов для H_2^{17}O . Списки линий для изотопологов H_2^{17}O и H_2^{18}O получили название HotWat78 [9]. Это наиболее полные и точные на данный момент.

Точность этих списков можно оценить сравнением с результатами предыдущих работ. В целом вид диаграммы спектра (частоты и интенсивности переходов) изотопологов $\text{H}_2^{17}\text{O}, \text{H}_2^{18}\text{O}$ при высоких температурах должен выглядеть похоже на

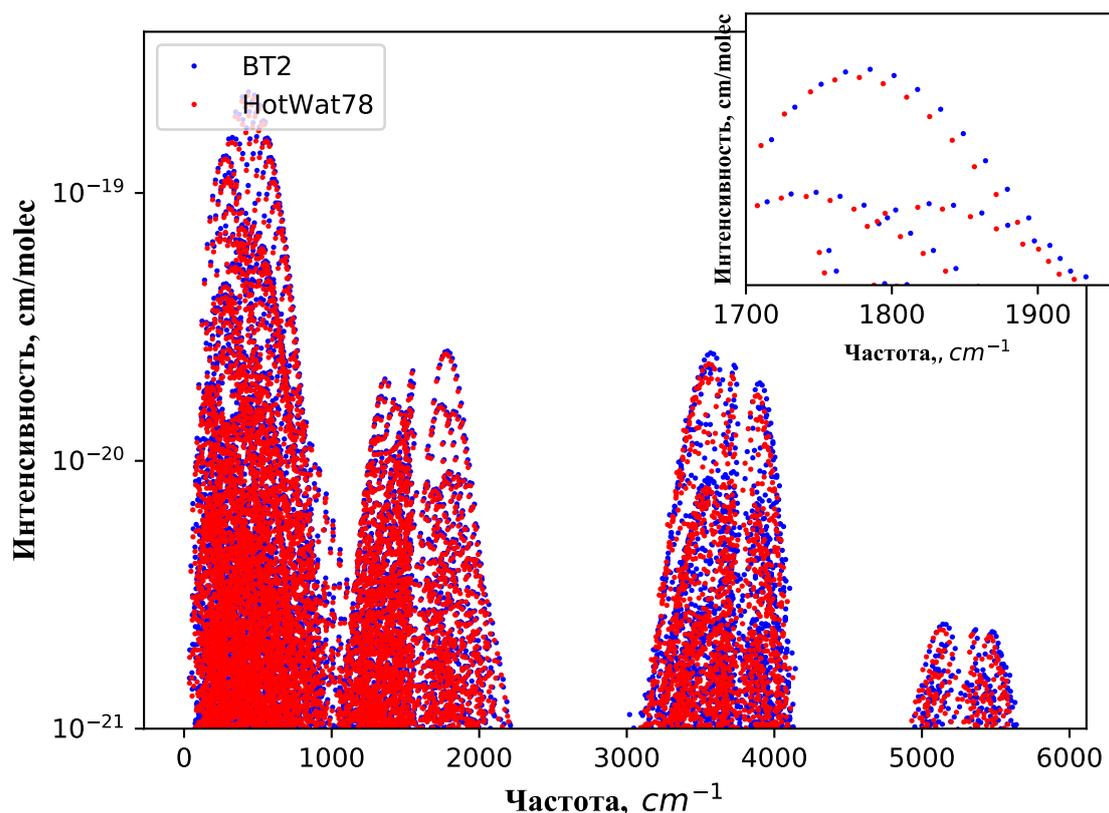


Рис. 4.2: Диаграммы фрагментов спектров молекул H_2^{18}O (результат этой работы, красные точки) и H_2^{16}O (список линий BT2 [155]) при температуре $T=2000\text{K}$.

подобный для основного изотополога, например из списка линий BT2. Отметим, что сдвиг по частоте между линиями различных изотопологов, соответствующих переходам с одинаковыми квантовыми числами может составлять от нескольких cm^{-1} до десятков cm^{-1} . Рисунок 4.2 позволяет сравнить спектр H_2^{18}O со спектром BT2 (H_2^{16}O) в области частот до 6000 cm^{-1} . Рисунок для H_2^{17}O выглядит так же. Как и ожидалось, новые спектры выглядят схоже с BT2, в то же время, видны небольшие систематические отличия частот и интенсивностей линий, связанные с изменением массы ядра O (атома кислорода).

Новые списки линий гораздо полнее предыдущих списков линий для изотопологов H_2^{17}O и H_2^{18}O . Это становится особенно заметным на высоких частотах (коротковолновая часть видимого диапазона и выше), где мало экспериментальных данных, и для труднодоступных для эксперимента высоких температур. На рисунке 4.3 представлено сравнение, в виде диаграммы, новых списков линий для H_2^{17}O и H_2^{18}O со спектрами из наиболее поздней предшествующей работы для высоких температур [158], который здесь обозначен - 'Zmol'. Как пример полноты нового списка линий

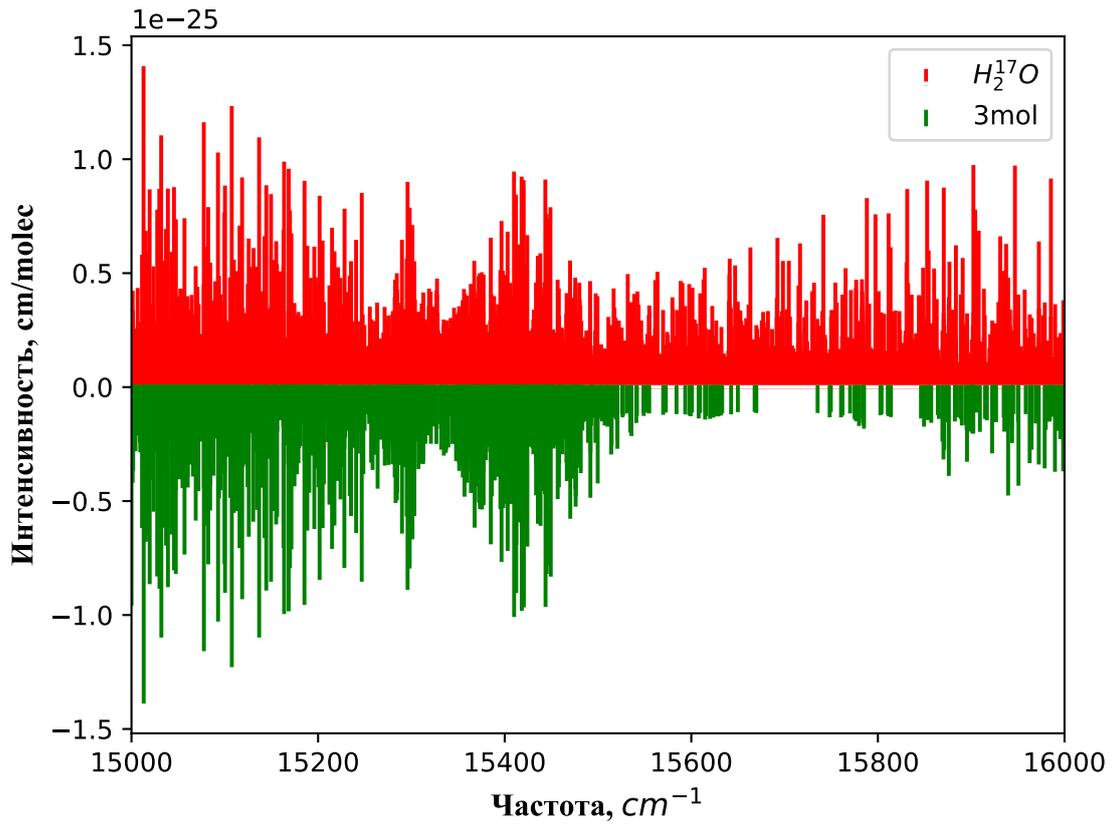
можно указать, например, что в диапазоне от 15500 до 16000 см^{-1} в списке '3mol' 149 линий с интенсивностями более $1\text{E}-27$, тогда как в новом списке линий это 943 линии. Неполнота старых данных становится существенней с ростом частоты. Например, для горячих списков линий ($T=3000\text{K}$) молекулы H_2^{17}O в диапазоне 18000-18001 см^{-1} в списке линий '3mol' всего 6 линий, а в списке линий HotWat78 - 3986 (это с учетом всех линий в этом диапазоне, без обрезания по интенсивности или 1139 переходов, если учесть обрезание по интенсивностям, как в списке линий '3mol'). Что демонстрирует полноту новых списков линий.

На рисунке 4.4 а), б) представлено сравнение спектров H_2^{17}O , H_2^{18}O с данными из базы данных HITRAN2016 [167] в области вращательного спектра. Эти сравнения позволяют оценить полноту и качество расчета частот и интенсивностей переходов. Все линии, представленные в HITRAN2016, присутствуют и в новых расчетных списках, и их точность, как по интенсивностям, так и по частотам переходов сопоставима с точностью HITRAN2016.

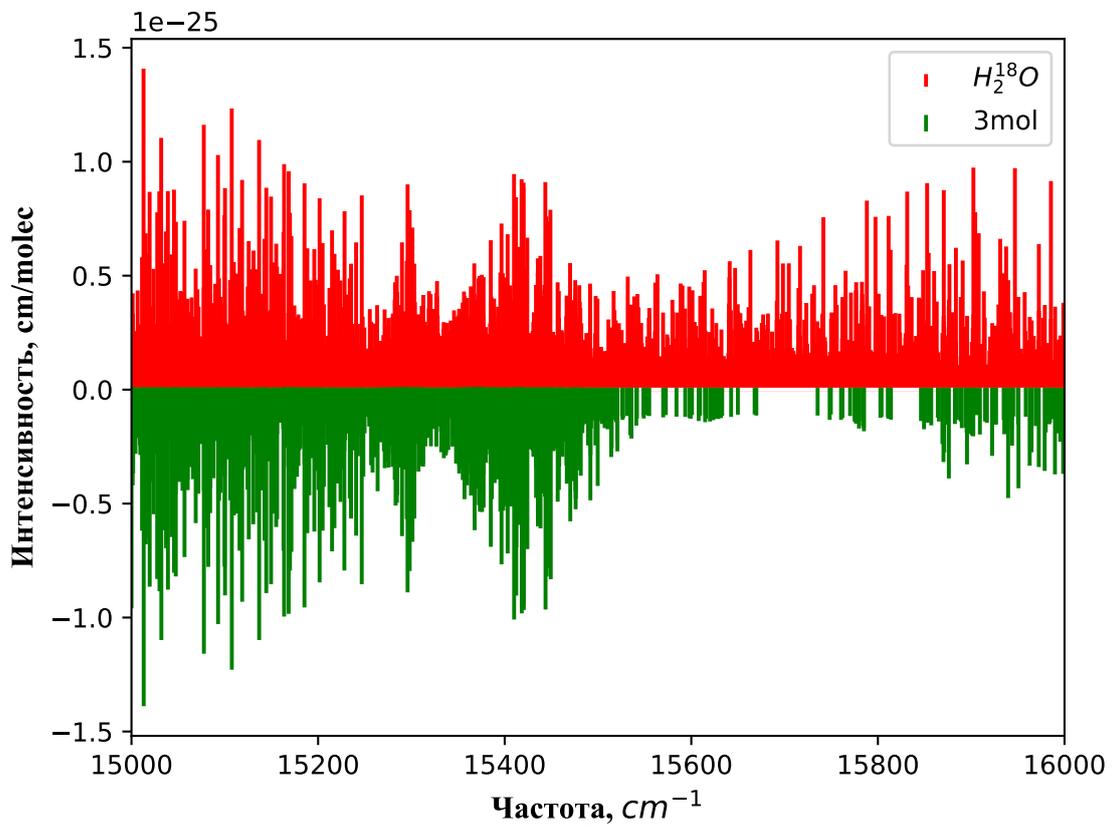
Полученные в данной работе списки линий доступны на сайте ExoMol (например, для H_2^{17}O - <http://exomol.com/data/molecules/H2O/1H2-17O/>) в формате Exomol (Tennyson *et al.* 2013 [170]), который используется для компактного хранения данных, что первоначально было применено для списка линий BT2.

4.4 Краткий обзор результатов по Главе 4

Выполнен расчет списка линий для H_2^{17}O , H_2^{18}O , которые дополняют список линий - BT2, созданного для H_2^{16}O , в плане владения полной информацией о спектре одной из самых важных молекул для атмосферы планеты. Новые списки линий представляют собой наиболее полные и точные списки линий из всех существующих на данный момент. Методика расчета с использованием экспериментальных данных для молекулы H_2^{16}O позволила повысить точность с которой известны частоты переходов для двух изотопологов, заменив чисто вариационные частоты на псевдо-экспериментальные частоты. Сравнение с известными из экспериментальных данных высоколежащими уровнями энергии позволяет заключить, что данные расчеты дают лучшие на сегодняшний день значения энергии КВ уровней в диапазоне до 30000 см^{-1} .

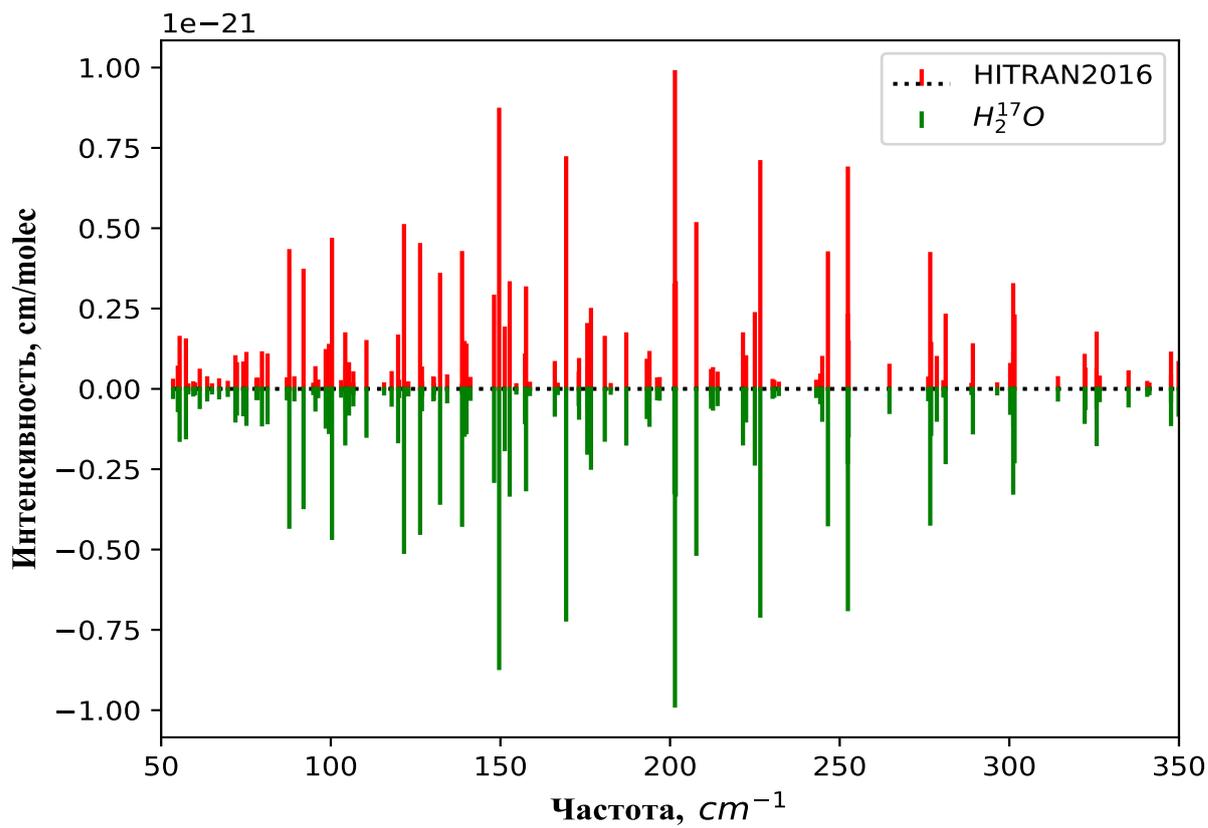


а)

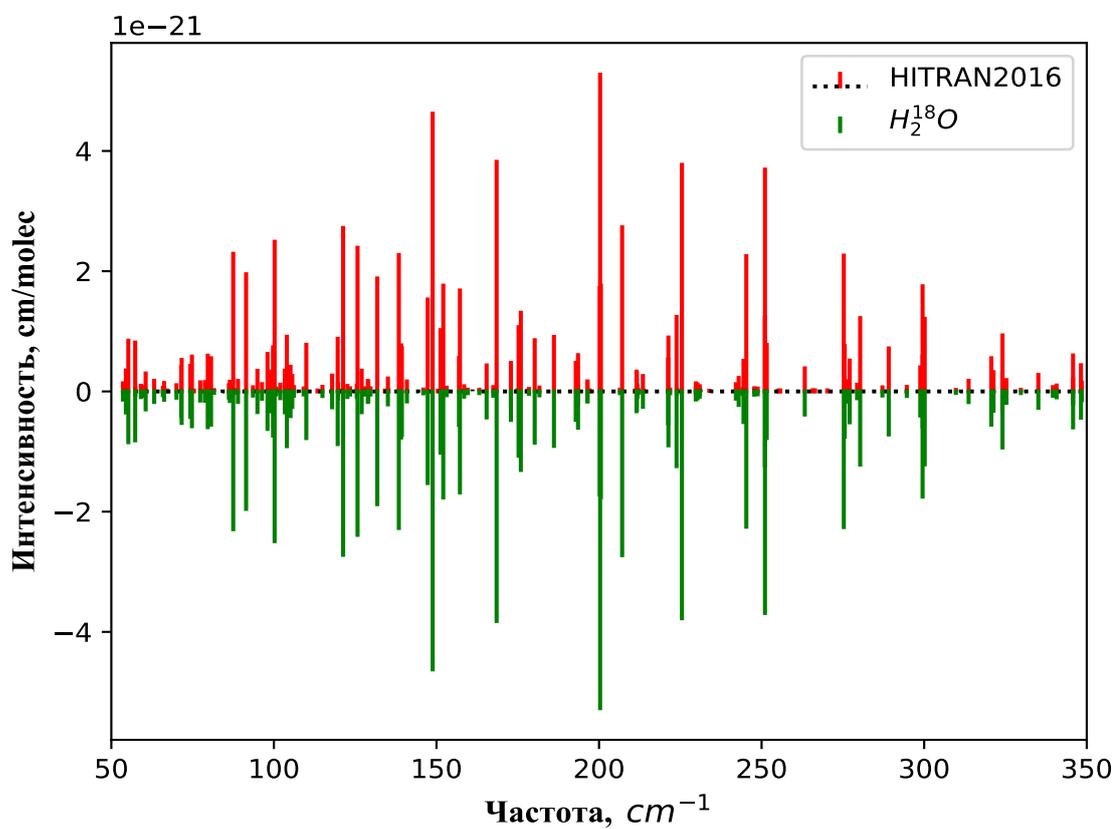


б)

Рис. 4.3: Сравнение спектров молекул $H_2^{17}O$ а) , $H_2^{18}O$ б) из работы [158] с результатами данной работы для температуры $T=3000K$.



a)



б)

Рис. 4.4: Сравнение спектров молекул H_2^{17}O а) , H_2^{18}O б) с данным из HITRAN2016 для температуры $T=296\text{K}$.

Заключение

В заключении сформулированы основные результаты настоящей диссертационной работы:

1. Разработан новый теоретический подход для создания *ab initio* ППЭ для малоатомных молекул, с числом электронов до 20. Показано, что использование нового подхода позволяет определять уровни с точностью сравнимой с экспериментальной.
2. Создана новая *ab initio* ППЭ для основного изотополога молекулы воды H_2^{16}O . Эта ППЭ является наиболее точной среди известных *ab initio* ППЭ на данный момент. Для уровней энергии до 15000 см^{-1} для $J=0$ стандартное отклонение расчета от имеющихся экспериментальных данных для пяти основных изотопологов составляет в среднем $\sigma=0.1 \text{ см}^{-1}$
3. Получена новая *ab initio* ППЭ для молекулы H_2F^+ . Эта ППЭ создана в рамках апробации предложенного *ab initio* подхода. Точность описания фундаментальных частот иона H_2F^+ составляет 0.15 см^{-1} , что в 30 раз превышает результат лучших предшествующих *ab initio* расчетов.
4. Создана наиболее точная на настоящий момент *ab initio* ППЭ для молекулы NH_3 , в рамках предложенного подхода. С ее помощью достигнуто описание КВ уровней энергии до 7000 см^{-1} с точностью 1.1 см^{-1} . Для энергии до 18000 см^{-1} *ab initio* ППЭ позволяет рассчитывать известные уровни со стандартным отклонением $\sigma \approx 3 \text{ см}^{-1}$.
5. Впервые рассчитаны наиболее полные (по энергии до 30000 см^{-1} и до $J=50$) и точные списки КВ линий для молекул H_2^{17}O и H_2^{18}O . Созданы псевдоэкспериментальные КВ уровни энергии, дополняющие имеющийся к настоящему времени набор уровней, известных из экспериментальных данных.

Список сокращений и условных обозначений

В диссертации применяются следующие определения, обозначения и сокращения:

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (Международный союз по фундаментальной и прикладной химии).

приближение БО – приближение Борна-Оппенгеймера.

КВ – колебательно-вращательные.

ab initio – (с *лат.* "от начала")- полученный из первых принципов квантовой механики квантовой химии.

ППЭ – поверхность потенциальной энергии (англ. Potential Energy Surface, PES).

ПДМ – поверхность дипольного момента (англ. Dipole Moment Surface, DMS).

ПДП – представление дискретной переменной (англ. Discrete Variable Representation, DVR)

DVR3D – Discrete Variable Representation 3 Dimensional (представление дискретной переменной в трехмерном пространстве) – пакет вариационных программ, позволяющий решать ядерное уравнение Шредингера для трехатомных молекул с необходимой точностью.

TROVE – Theoretical ROVibrational Energies - пакет вариационных программ, позволяющий решать ядерное уравнение Шредингера для 3-,4-,5- атомных молекул с необходимой точностью.

MARVEL – Measured Active Rotational–Vibrational Energy Levels – алгоритм, использованный авторами работ [168,171] при осуществлении критической оценки и проверки экспериментальных данных по спектрам для различных молекул.

- HF** – Hartree-Fock method, метод Хартри-Фока (метод SCF - Self Consistent Field approximation, метод ССП, метод самосогласованного поля).
- CAS** – Complete Active Space, полное активное пространство.
- CI** – Configuration Interaction, Метод Конфигурационного Взаимодействия
- MRCI** – Multi Reference Configuration Interaction, Метод мульти-референсного конфигурационного взаимодействия.
- CISD** – Configuration Interaction Single Double, Метод конфигурационного взаимодействия с учетом однократного и двукратного возбуждений.
- CCSD** – Coupled Cluster Single Double, Метод связанных кластеров с учетом однократного и двукратного возбуждений.
- CCSD(T)** – Coupled Cluster, Метод связанных кластеров с учетом однократного и двукратного возбуждений и частичным учетом трехкратного возбуждения.
- BODC** – Born-Oppenheimer Diagonal Correction, Адиабатическая поправка к приближению Борна-Оппенгеймера.
- MVD1** – Mass-Velocity Darwin1 correction, скалярная релятивистская поправка к приближению Борна-Оппенгеймера.
- QED** – Quantum Electrodynamics correction, квантово-электродинамическая поправка к приближению Борна-Оппенгеймера.

Список публикаций по теме диссертации

1. O.L. Polyansky, R.I. Ovsyannikov, A.A. Kyuberis, L. Lodi, J. Tennyson, N.F. Zobov, Calculation of rotation-vibration energy levels of the water molecule with near-experimental accuracy based on an *ab initio* potential energy surface, J. Phys. Chem. A. 117, 9633–9643 (2013).
2. A. A. Kyuberis, L. Lodi, N. F. Zobov, O. L. Polyansky. *Ab initio* calculations of the ro-vibrational spectrum of H_2F^+ . J. Mol. Spectrosc. 316, 38-44 (2015) .
3. O.L. Polyansky, R.I. Ovsyannikov, A.A. Kyuberis, L. Lodi, J. Tennyson, A. Yachmenev, S.N. Yurchenko, N.F. Zobov. Calculation of rotation-vibration energy levels of ammonia molecule based on an *ab initio* potential energy surface. J. Mol. Spectrosc. 327, 21-30 (2016).
4. O.L. Polyansky, A.A. Kyuberis, L. Lodi, J. Tennyson, S.N. Yurchenko, R.I. Ovsyannikov, N.F. Zobov. ExoMol molecular line lists XIX: high accuracy computed hot line lists for H_2^{18}O and H_2^{17}O . Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. 466, 1363-1371 (2017)
5. O.L. Polyansky, L. Lodi, J. Tennyson, A.A. Kyuberis, N.F. Zobov. Calculation of rotation - vibration energy levels of the water molecule with near-experimental accuracy based on an *ab initio* potential energy surface. The 23rd Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Budapest, Hungary (2013)
6. O.L. Polyansky, A.A. Kyuberis, L.Lodi, J. Tennyson, N.F. Zobov. Predicting rotation-vibration levels of isotopically substituted molecules: water as an example. International Symposium on Molecular Spectroscopy. Champaign - Urbana, Illinois, USA (2014)
7. A.A. Kyuberis, L.Lodi, N.F. Zobov, R.I. Ovsyannikov, O.L. Polyansky. *Ab initio* calculation of H_2F^+ . The 23rd International Conference on High Resolution

Molecular Spectroscopy. Bologna, Italy (2014)

8. O.L. Polyansky, A.A. Kyuberis, N.F. Zobov, J. Tennyson, L. Lodi. High Temperature Linelists of Three Major Water Isotopologues, The 13th HITRAN Database Conference, Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics, Cambridge MA, USA. (2014)
9. O.L. Polyansky, R.I. Ovsyannikov, A.A. Kyuberis, N.F. Zobov. Calculation of rotation-vibration energy levels of the ammonia molecule based on an *ab initio* potential energy surface. XVIII Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Tomsk, Russia. (2015)
10. O.L. Polyansky, A.A. Kyuberis, L.Lodi, J.Tennyson, R.I. Ovsyannikov, N.F. Zobov. High accuracy computed line lists for H₂¹⁷O, H₂¹⁸O. 24rd Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France (2015)
11. P.A. Coles, S.N. Yurchenko, A. Yachmenev, L.Lodi, J.Tennyson, O.L.Polyansky, R.I. Ovsyannikov, A.A. Kyuberis, N.F. Zobov. A new *ab initio* PES and DMS for NH₃. 24th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France (2015)
12. O.L. Polyansky, R.I. Ovsyannikov, A.A. Kyuberis, J. Tennyson, S.N. Yurchenko, A. Yachmenev, N.F. Zobov. Ab initio calculations of NH₃ spectrum. International Symposium on Molecular Spectroscopy. Champaign-Urbana, Illinois, USA (2016)
13. P.A. Coles, R.I. Ovsyannikov, N.F. Zobov, A.A. Kyuberis, O.L. Polyansky, R. Kovacich, J. Hobby, S.N. Yurchenko, J.Tennyson. Progress towards new "spectroscopic" PES and *ab initio* ¹⁴NH₃, and measurement of NH₃ around 7180 cm⁻¹. 3th ASA Conference (united with 14th HITRAN Conference), Reims, France (2016)

Литература

- [1] Yurchenko S.N., Tennyson J. ExoMol line lists - IV. The rotation-vibrational spectrum of methane up to 1500 K // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. 2014. Т. 440. С. 1649–1661.
- [2] IUPAC critical Evaluation of the Rotational-Vibrational Spectra of Water Vapor. Part I. Energy Levels and Transition Wavenumbers for H₂¹⁷O and H₂¹⁸O / J. Tennyson, P.F. Bernath, L.R. Brown [и др.] // JQSRT. 2009. Т. 110. С. 573–596.
- [3] IUPAC critical Evaluation of the Rotational-Vibrational Spectra of Water Vapor. Part II. Energy Levels and Transition Wavenumbers for HD¹⁶O, HD¹⁷O, and HD¹⁸O / J. Tennyson, P.F. Bernath, L.R. Brown [и др.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2010. Т. 111. С. 2160–2184.
- [4] Experimental Energy Levels of the Water Molecule / J. Tennyson, N.F. Zobov, R. Williamson [и др.] // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2001. Т. 30. С. 735–831.
- [5] Measurement and Analysis of New Terahertz and Far-Infrared Spectra of High Temperature Water / S. S. Yu, J. C. Pearson, B. J. Drouin [и др.] // JMS. 2012. Т. 279. С. 16–25.
- [6] High accuracy water potential energy surface for the calculation of infrared spectra / I.I. Mizus, A.A. Kyuberis, N.F. Zobov [и др.] // Phil. Trans. Royal Soc. London A. 2018. Т. 376. с. 20170149.
- [7] 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, R.I. Ovsyannikov, A.A. Kyuberis [и др.] // J. Phys. Chem. A. 2013. Т. 117. с. 9633–9643.
- [8] Calculation of rotation-vibration energy levels of the ammonia molecule based on an *ab initio* potential energy surface / O.L. Polyansky, R.I. Ovsyannikov, A.A. Kyuberis [и др.] // J. Mol. Spectrosc. 2016. Т. 327. С. 21–30.

- [9] ExoMol molecular line lists XIX: high accuracy computed line lists for H_2^{17}O and H_2^{18}O / O.L. Polyansky, A.A. Kyuberis, L. Lodi [и др.] // Mon. Not. R. Astr. Soc. 2017. Т. 466. С. 1363–1371.
- [10] *Ab initio* calculations of the ro-vibrational spectrum of H_2F^+ / A.A. Kyuberis, L. Lodi, N.F. Zobov [и др.] // J. Mol. Spectrosc. 2015. Т. 327. С. 38–44.
- [11] 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, L. Lodi, J. Tennyson [и др.] // 23-nd colloquium on high-resolution molecular spectroscopy. Program and Abstracts. Budapest, Hungary: 2013.
- [12] Predicting rotation-vibration levels of isotopically substituted molecules: water as an example. / O.L. Polyansky, A.A. Kyuberis, L. Lodi [и др.] // International Symposium on Molecular Spectroscopy. Champaign - Urbana, Illinois, USA: 2014.
- [13] *Ab initio* calculation of H_2F^+ . / A.A. Kyuberis, L. Lodi, N.F. Zobov [и др.] // The 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy. Bologna, Italy: 2014.
- [14] High Temperature Linelists of Three Major Water Isotopologues / O.L. Polyansky, A.A. Kyuberis, N.F. Zobov [и др.] // The 13th HITRAN Database Conference. Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics, Cambridge MA, USA: 2014.
- [15] Calculation of rotation-vibration energy levels of the ammonia molecule based on an *ab initio* potential energy surface. / O.L. Polyansky, R.I. Ovsyannikov, A.A. Kyuberis [и др.] // XVIII Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Tomsk, Russia: 2015.
- [16] A new *ab initio* PES and DMS for NH_3 . / P.A. Coles, S.N. Yurchenko, A. Yachmenev [и др.] // 24th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Dijon, France: 2015.
- [17] High accuracy computed line lists for H_2^{17}O , H_2^{18}O . / O.L. Polyansky, A.A. Kyuberis, L. Lodi [и др.] // 24rd Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Dijon, France: 2015.
- [18] *Ab initio* calculations of NH_3 spectrum. / O.L. Polyansky, R.I. Ovsyannikov, A.A. Kyuberis [и др.] // International Symposium on Molecular Spectroscopy. Champaign-Urbana, Illinois, USA: 2016.

- [19] Progress towards new "spectroscopic" PES and *ab initio* $^{14}\text{NH}_3$, and measurement of NH_3 around 7180 cm^{-1} / P.A. Coles, R.I. Ovsyannikov, N.F. Zobov [и др.] // ASA Conference (united with 14th HITRAN Conference). Reims, France: 2016.
- [20] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Москва.
- [21] Lodi L., Tennyson J. Line lists for H_2^{18}O and H_2^{17}O based on empirically-adjusted line positions and *ab initio* intensities // JQSRT. 2012. Т. 113. С. 850–858.
- [22] Банкер Ф., Йенсен П. Симметрия молекул и спектроскопия. Москва.
- [23] Pachucki K. Born-Oppenheimer potential for H_2 // Physical Review A. 2010. Т. 82. с. 032509.
- [24] Ishikawa A., Nakashima H., Nakatsuji H. Accurate solutions of the Schrodinger and Dirac equations of H_2^+ , HD^+ , and HT^+ : With and without Born-Oppenheimer approximation and under magnetic field // Chemical Physics. 2012. Т. 401. С. 62–72.
- [25] Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. Wiley, 2007.
- [26] Szabo A., Ostlund N.S. Modern Quantum Chemistry. Dover, 1996.
- [27] McWeeny R. Methods of Molecular Quantum Mechanics // New York: Academic. 1992.
- [28] Harris F. E., Monkhorst H. J., Freeman D. L. Algebraic and Diagrammatic Methods in Many-Fermion Theory // Oxford: Oxford University Press. 1992.
- [29] Huzinaga S. // Gaussian Basis Sets For Molecular Calculations. Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [30] Dunning, Jr T. H. Gaussian-Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. 1. the Atoms Boron Through Neon and Hydrogen // Journal of Chemical Physics. 1989. Т. 90. С. 1007–1023.
- [31] Langhoff S. R., Davidson E. R. Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule // Int. J. Quantum Chem. 1974. Т. 8. С. 61–72.
- [32] Davidson E. R., Silver D. W. Size consistency in the dilute helium gas electronic structure // Chem. Phys. Lett. 1977. Т. 52. С. 403–406.

- [33] Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package / H.-J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia [и др.] // WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. Т. 2. С. 242–253.
- [34] Pople J. A., Seeger R., Krishnan R. Variational configuration interaction methods and comparison with perturbation theory // Int. J. Quantum Chem. Symp. 1977. Т. 11. С. 149–163.
- [35] Řezáč J., Hobza P. Describing Noncovalent Interactions beyond the Common Approximations: How Accurate Is the “Gold Standard,” CCSD(T) at the Complete Basis Set Limit? // J. Chem. Theor. Comput. 2013. Т. 9. с. 2151–2155.
- [36] Parr R.G., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules // Oxford: Oxford University Press. 1994.
- [37] Geerlings P., De Proft F., Langenaeker W. Conceptual density functional theory // Chem. Rev. 2003. Т. 103. с. 1793–1873.
- [38] Van Leeuwen R. Density functional approach to the many-body problem: key concepts and exact functionals // Adv. Quantum Chem. 2003. Т. 43. С. 25–94.
- [39] Kohn W., Becke A. D., Parr R.G. Density functional theory of electronic structure // J. Chem. Phys. 1996. Т. 100. С. 12974–12980.
- [40] Kutzelnigg W. How many-body perturbation theory (MBPT) has changed quantum chemistry // Int. J. Quantum Chem. 2009. Т. 109. С. 3858–3884.
- [41] On equilibrium structures of the water molecule / A.G. Császár, G. Czako, T. Furtenbacher [и др.] // J. Chem. Phys. 2005. Т. 122. с. 214305.
- [42] Fujimori R., Hirata Y., Kawaguchi K. FTIR Spectroscopy of Three Fundamental Bands of H_2F^+ // Journal of Physical Chemistry A. 2013. Т. 117. С. 9882–9888.
- [43] Demaison J., Margules L., Boggs J.E. The equilibrium N-H bond length // Chemical Physics. 2000. Т. 260. С. 65–81.
- [44] Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. Издательство Иностранной Литературы, Москва, 1989.
- [45] Быков А.Д., Сеница Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекулы водяного пара. СО РАН, 1999.

- [46] Polyansky O.L. One-Dimensional approximation of the effective rotational Hamiltonian of the ground state of water molecule // J. Mol. Spectrosc. 1985. T. 112. C. 79–87.
- [47] Sutcliffe B.T., Tennyson J. A general treatment of vibration-rotation coordinates for triatomic molecules // Intern. J. Quantum. Chem. 1991. T. 29. C. 183–196.
- [48] DVR3D: a program suite for the calculation of rotation-vibration spectra of triatomic molecules / J. Tennyson, M.A. Kostin, P. Barletta [и др.] // Comput. Phys. Commun. 2004. T. 163. C. 85–116.
- [49] Yurchenko S.N., Jensen P., Thiel W. Theoretical ROVibrational Energies (TROVE): A robust numerical approach to the calculation of rovibrational energies for polyatomic molecules // Journal of Molecular Spectroscopy. 2007. T. 245. C. 126–140.
- [50] Tennyson J., Sutcliffe B.T. Highly rotationally excited states of floppy molecules H_2D^+ with J less than or equal to 20 // Mol. Phys. 1986. T. 58. C. 1067–1085.
- [51] Werner H.-J., Knowles P.J., Knizia G. [и др.]. MOLPRO, version 2012.1, a package of *ab initio* programs. 2012. see www.molpro.net.
- [52] Lodi L., Tennyson J., Polyansky O. L. A global, high accuracy *ab initio* dipole moment surface for the electronic ground state of the water molecule // J. Chem. Phys. 2011. T. 135. c. 034113.
- [53] Mohr P.J., Newell D.B., Taylor B.N. CODATA Recommended Values of the Fundamental Physics Constants:2014 // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2016. T. 45. c. 043102.
- [54] Никитин А. А., Рудзикас З. Б. Основы теории спектров атомов и ионов. Москва.
- [55] Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. Москва.
- [56] AFCRL Atmospheric Absorption Line Parameters Compilation / R.A. McClatchey, W.S. Benedict, S.A. Clough [и др.] // Applied Optics. 1973. T. 15.
- [57] Handy N.C., Lee A.M. The adiabatic approximation // Chem. Phys. Lett. 1996. T. 252. C. 425–430.
- [58] Ioannou A.G., Amos R.D., Handy N.C. The diagonal Born-Oppenheimer correction for He_2^+ and F^+H_2 // Chem. Phys. Lett. 1996. T. 251. C. 52–58.

- [59] Stanton J.F., Gauss J., Harding M.E. [и др.]. CFOUR, a quantum chemical program package. 2010. For the current version see: <http://www.cfour.de>.
- [60] Берестецкий Б.В., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Курс теоретической физики. Квантовая электродинамика, т. IV // Наука, Москва. 1989. Т. Гл.9.
- [61] Anatomy of relativistic energy corrections in light molecular systems / G. Tarczay, A.G. Csaszar, W. Klopper [и др.] // MP. 2001. Т. 99. С. 1769–1794.
- [62] Dyall K. G., Fægri Jr. K. Introduction to Relativistic Quantum Chemistry. Oxford University Press, 2007.
- [63] DIRAC, a relativistic *ab initio* electronic structure program, Release DIRAC12 (2012), written by H. J. Aa. Jensen, R. Bast, T. Saue, and L. Visscher, with contributions from V. Bakken, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, T. Fleig, O. Fossgaard, A. S. P. Gomes, T. Helgaker, J. K. Lærdahl, Y. S. Lee, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovský, O. Kullie, C. V. Larsen, H. S. Nataraj, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, Y. C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, K. Ruud, P. Salek, B. Schimmelpfennig, J. Sikkema, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, and S. Yamamoto (see <http://www.diracprogram.org>).
- [64] Pyykkö P. Relativistic Effects in Structural Chemistry // Chem. Rev. 1988. Т. 88. С. 563–594.
- [65] Lamb Shift effects in rotation-vibration spectra of water / P. Pyykkö, K.G. Dyall, A.G. Császár [и др.] // Phys. Rev. A. 2001. Т. 63. с. 024502.
- [66] Bjorken J.D., Drell S.D. Relativistic Quantum Mechanics. McGraw-Hill, New York, 1964.
- [67] Mohr P. J., Kim Y.K. Self-energy of excited states in a strong Coulomb field // Phys. Rev. A. 1992. Т. 45. С. 2727–2735.
- [68] Mohr P. J. Self-energy correction to one-electron energy levels in a strong Coulomb field // Phys. Rev. A. 1992. Т. 46. с. 4421.
- [69] Indelicato P., Mohr P. J. Coordinate-space approach to the bound-electron self-energy: Coulomb field calculation // Phys. Rev. A. 1998. Т. 58. с. 165.
- [70] Kabir P.K., Salpeter E.E. Radiative corrections to the ground-state energy of the helium atom // Phys. Rev. 1957. Т. 108. с. 1256.

- [71] Bunker P.R., Jensen J. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. NRC Research Press, 2th edition, 1988.
- [72] Schwenke D. W. Beyond the Potential Energy Surface: *ab initio* Corrections to the Born-Oppenheimer Approximation for H₂O // *J. Phys. Chem. A*. 2001. T. 105. C. 2352–2360.
- [73] Huang X., Schwenke D.W., Lee T.J. Rovibrational spectra of ammonia. I. Unprecedented accuracy of a potential energy surface used with nonadiabatic corrections // *J. Chem. Phys.* 2011. T. 134. c. 044320.
- [74] New more accurate calculations of the ground state potential energy surface of H₃⁺ / M. Pavanello, W.-C. Tung, F. Leonarski [и др.] // *JCP*. 2009. T. 130. c. 074105.
- [75] Basis set convergence of correlated calculations on water / T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch [и др.] // 1997. *J. Chem.Phys.* T. 106. C. 9639–9646.
- [76] Precision measurements and computations of transition energies in rotationally cold triatomic hydrogen ions up to the mid-visible spectral range / M. Pavanello, L. Adamowicz, A. Alijah [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* 2012. T. 108. c. 023002.
- [77] Calibration-quality adiabatic potential energy surfaces for H₃⁺ and its isotopologues / M. Pavanello, L. Adamowicz, A. Alijah [и др.] // *J. Chem. Phys.* 2012. T. 136. c. 184303.
- [78] Vibration-rotation levels of water beyond the Born-Oppenheimer approximation / N.F. Zobov, O.L. Polyansky, C.R. Le Sueur [и др.] // *Chem. Phys. Lett.* 1996. T. 260. C. 381–387.
- [79] High accuracy *ab initio* rotation-vibration transitions of water / O.L. Polyansky, A.G. Császár, S.V. Shirin [и др.] // *Science*. 2003. T. 299. C. 539–542.
- [80] Anatomy of relativistic energy corrections in light molecular systems / G. Tarczay, A.G. Császár, W. Klopper [и др.] // *Molecular Physics*. 2001. T. 99. C. 1769–1794.
- [81] Relativistic correction to the potential energy surface and vibration-rotation levels of water / A.G. Császár, J.S. Kain, O.L. Polyansky [и др.] // *Chem. Phys. Lett.* 1998. T. 293. C. 317–323. erratum 312, 613-616 (1999).
- [82] Pyykkö P. The Physics behind Chemistry and the Periodic Table // *Chem. Rev.* 2012. T. 112. C. 371–384.

- [83] Autschbach J. Perspective: Relativistic effects // J. Chem. Phys. 2012. T. 136. c. 150902.
- [84] Two-electron relativistic corrections to the potential energy surface and vibration-rotation levels of water / H.M. Quiney, P. Barletta, G. Tarczay [и др.] // Chem. Phys. Lett. 2001. T. 344. C. 413–420.
- [85] Estimation of Lamb-shift effects for molecules: Application to the rotation-vibration spectra of water / P. Pyykkö, K.G. Dyall, A.G. Császár [и др.] // Phys. Rev. A. 2001. T. 63. c. 024502.
- [86] QED correction for H_3^+ / L. Lodi, O.L. Polyansky, A. Tennyson, J. and Alijah [и др.] // Phys. Rev. A. 2014. T. 89. c. 032505.
- [87] Sauer S.P.A., Ogilvie J.F. Experimental and theoretical estimates of the rotational g-factor of ALH in the electronic ground-state $X^1\Sigma^+$ // JPC. 1994. T. 98, № 35. C. 8617–8621.
- [88] Ogilvie J.F., Oddershede J., Sauer S.P.A. The rotational g factor of diatomic molecules in state 1^{Σ^+} or 0^+ // ACP. 2000. T. 111. C. 475–536.
- [89] Gauss J., Puzzarini C. Quantum-chemical calculation of Born–Oppenheimer breakdown parameters to rotational constants // Mol. Phys. 2010. T. 108. C. 269–277.
- [90] Polyansky O.L., Tennyson J. *Ab initio* calculation of the rotation-vibration energy levels of H_3^+ and its isotopomers to spectroscopic accuracy // JCP. 1999. T. 110. C. 5056–5064.
- [91] Bunker P. R., Moss R. E. The effect of the breakdown of the Born–Oppenheimer approximation on the rotation-vibrational hamiltonian of a triatomic molecule // J. Mol. Spectrosc. 1980. T. 80. C. 217–228.
- [92] CVRQD adiabatic *ab initio* ground-state potential surfaces for the water molecule / P. Barletta, S.V. Shirin, N.F. Zobov [и др.] // J. Chem. Phys. 2006. T. 125. c. 204307.
- [93] Partridge H., Schwenke D.W. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive *ab initio* calculations and experimental data // J. Chem. Phys. 1997. T. 106. c. 4618.

- [94] Full configuration interaction and state of the art correlation calculations on water in a valence double-zeta basis with polarization functions / J. Olsen, P. Jørgensen, H. Koch [и др.] // JCP. 1996. Т. 104. С. 8007–8015.
- [95] Abrams M.L., Sherrill C.D. General-order single- and multi-reference configuration interaction and coupled cluster theory: Symmetric dissociation of water // Chemical Physics Letters. 2005. Т. 404. С. 284–288.
- [96] Sears J.S., Sherrill C.D. On the choice of reference in multi-reference electronic structure theory: minimal references for bond breaking // MP. 2005. Т. 103. С. 803–814.
- [97] *Ab initio* prediction and partial characterization of the vibrational states of water up to dissociation / A. G. Császár, E. Mátyus, L. Lodi [и др.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2010. Т. 111. С. 1043–1064.
- [98] Kendall R.A., Dunning Jr. T. H., Harrison R. J. Electron Affinities of the First-Row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions // Journal of Chemical Physics. 1992. Т. 96. С. 6796–6806.
- [99] Woon D. E., Dunning Jr. T. H. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. V. Core-valence Basis Sets for Boron Through Neon // Journal of Chemical Physics. 1995. Т. 103. С. 4572–4585.
- [100] "Virtual Atomic and Molecular Data Centre" and Astrophysics: Level 2 Release / M. Doronin, M.L. Dubernet, N. Walton [и др.] // Astronomical Data Analysis Software and Systems XXI. Т. 461 из *Astron. Soc. Pacific Conf. Series*. 2012. С. 331–334.
- [101] Wolniewicz L. Nonadiabatic Energies of the Ground-State of the Hydrogen Molecule // J. Chem. Phys. 1995. Т. 103. С. 1792–1799.
- [102] Pachucki K., Komasa J. Nonadiabatic Corrections to the Wave Function and Energy // J. Chem. Phys. 2008. Т. 129. с. 034102.
- [103] Sutcliffe B.T., Tennyson J. A general treatment of vibration-rotation coordinates for triatomic molecules // Int. J. Quantum Chem. 1991. Т. 39. С. 183–196.
- [104] Bunker P. R., Moss R. E. The breakdown of the Born-Oppenheimer approximation: the effective vibration-rotation hamiltonian for a diatomic molecule // Molecular Physics. 1977. Т. 33. С. 417–424.

- [105] Child M. S., Weston T., Tennyson J. Quantum monodromy in the spectrum of H₂O and other systems: new insight into the level structures of quasi-linear molecules // Mol. Phys. 1999. T. 96. C. 371–379.
- [106] Monodromy in the water molecule / N.F. Zobov, S.V. Shirin, O.L. Polyansky [и др.] // Chem. Phys. Letts. 2005. T. 414. C. 193–197.
- [107] Sadvskii D.A., Zhilinskii B.I. Quantum monodromy and its generalizations and molecular manifestations // Mol. Phys. 2006. T. 104. C. 2595–2615.
- [108] Kain J.S., Polyansky O.L., Tennyson J. The ground state potential energy surface of water: barrier to linearity and its effect on the vibration-rotation levels // Chem. Phys. Letts. 2000. T. 317. C. 365–371.
- [109] Xie D., Yan G. The potential energy surface and the highly excited vibrational band origins of the water molecule // Chem. Phys. Lett. 1996. T. 248. C. 409–412.
- [110] Spectroscopically determined potential energy surface of H₂¹⁶O up to 25000 cm⁻¹ / S.V. Shirin, O.L. Polyansky, N.F. Zobov [и др.] // J. Chem. Phys. 2003. T. 118. C. 2124–2129.
- [111] Accurate water potential energy surface / I.I. Bubukina, O.L. Polyansky, N.F. Zobov [и др.] // Optics and spectroscopy. 2011. T. 277. C. 346–349.
- [112] FTIR Spectroscopy of Three Fundamental Bands of H₂F⁺ / R. Fujimori, Y. Hirata, I. Morino [и др.] // J. Phys. Chem A. 2013. T. 117. C. 9882–9888.
- [113] Oka T. The Infrared-spectrum of H₃⁺ in laboratory and space plasmas // Reviews of Modern Physics. 1992. T. 64, № 4. C. 1141–1149.
- [114] Tennyson J. Spectroscopy of H₃⁺ - planets, chaos and the universe // Reports on Progress in Physics. 1995. APR. T. 58, № 4. C. 421–476.
- [115] Kragh H. To be or not to be: the early history of H₃ and H₃⁺ // Phil. Trans. R. Soc. A. 2012. T. 370. C. 5225–5235.
- [116] Black J.H. Research article: H₃⁺ at the interface between astrochemistry and astroparticle physics // Phil. Trans. R. Soc. A. 2012. T. 370. C. 5130–5141.
- [117] Discovery of interstellar hydrogen fluoride / D.A. Neufeld, J. Zmuidzinas, P. Schilke [и др.] // Astrophys. J. 1997. OCT 20. T. 488, № 2, 2. C. L141–L144.

- [118] Strong absorption by interstellar hydrogen fluoride: Herschel/HIFI observations of the sight-line to G10.6-0.4 (W31C) / D.A. Neufeld, P. Sonnentrucker, T.G. Phillips [и др.] // *Astron. Astrophys.* 2010. JUL-AUG. T. 518.
- [119] Herschel/HIFI discovery of interstellar chloronium H_2Cl^+ / D.C. Lis, J.C. Pearson, D.A. Neufeld [и др.] // *Astron. Astrophys.* 2010. OCT. T. 521.
- [120] Gutle C., Coudert L.H. *Ab initio* potential energy surface and rovibrational energies of H_2F^+ // *J. Mol. Spectrosc.* 2012. T. 273. c. 44.
- [121] Diniz L.G., Alijah A., Mohallem J.R. Core-mass nonadiabatic corrections to molecules: H_2 , H_2^+ , and isotopologues // *JCP.* 2012. T. 137. c. 164316.
- [122] Feller D. Benchmarks of improved complete basis set extrapolation schemes designed for standard CCSD(T) atomization energies // *J. Chem. Phys.* 2013. T. 138. c. 074103.
- [123] Feller D., Peterson K.A., Hill J.G. On the effectiveness of CCSD(T) complete basis set extrapolations for atomization energies // *J. Chem. Phys.* 2011. T. 135. c. 044102.
- [124] Peterson K.A., Feller D., Dixon D.A. Chemical accuracy in *ab initio* thermochemistry and spectroscopy: current strategies and future challenges // *Theor. Chem. Acc.* 2012. T. 131. c. 1079.
- [125] Multiconfiguration Self-Consistent Field and Multireference Configuration Interaction Methods and Applications / P.G. Szalay, T. Müller, G. Gidofalvi [и др.] // *Chemical Review.* 2012. T. 112. c. 108.
- [126] Werner H.-J., Knowles P.J. An efficient internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction method // *Journal of Chemical Physics.* 1988. T. 89. C. 5803–5814.
- [127] Bartlett R.J., Musiał M. Coupled-cluster theory in quantum chemistry // *Reviews of Modern Physics.* 2007. T. 79. C. 291–352.
- [128] Fujimori R., Kawaguchi K., Amano T. Submillimeter-wave rotational spectroscopy of H_2F^+ // *The Astrophysical Journal Letters.* 2011. T. 729.
- [129] Rajamäki T., Miani A., Halonen L. Six-dimensional *ab initio* potential energy surfaces for H_3O^+ and NH_3 : Approaching the subwave number accuracy for the inversion splittings // *J. Chem. Phys.* 2003. T. 118. c. 10929.

- [130] High excitations in coupled-cluster series: vibrational energy levels of ammonia / T. Rajamäki, M. Kállay, T. Noga [и др.] // *Mol. Phys.* 2004. T. 102. с. 2297.
- [131] Huang X., Schwenke D.W., Lee T.J. An accurate global potential energy surface, dipole moment surface, and rovibrational frequencies for NH₃ // *J. Chem. Phys.* 2008. T. 129. с. 214304.
- [132] Huang X., Schwenke D.W., Lee T.J. Rovibrational spectra of ammonia. I. Unprecedented accuracy of a potential energy surface used with nonadiabatic corrections // *J. Chem. Phys.* 2011. T. 134. с. 044320.
- [133] Huang X., Schwenke D.W., Lee T.J. Rovibrational spectra of ammonia. II. Detailed analysis, comparison, and prediction of spectroscopic assignments for ¹⁴NH₃, ¹⁵NH₃, and ¹⁴ND₃ // *J. Chem. Phys.* 2011. T. 134. с. 044321.
- [134] A Variationally Computed T=300 K Line List for NH₃ / S.N. Yurchenko, R.J. Barber, A. Yachmenev [и др.] // *J. Phys. Chem. A.* 2009. T. 113. C. 11845–11855.
- [135] Yurchenko S.N., Barber R.J., Tennyson J. A variationally computed line list for hot NH₃ // *MNRAS.* 2011. T. 413. C. 1828–1834.
- [136] Towards efficient refinement of molecular potential energy surfaces: Ammonia as a case study / S.N. Yurchenko, R.J. Barber, Tennyson J. [и др.] // *J. Mol. Spectrosc.* 2011. T. 268. C. 123–129.
- [137] Analysis of the red and green optical absorption spectrum of gas phase ammonia / N.F. Zobov, P.A. Coles, R.I. Ovsyannikov [и др.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2018. T. 224-231. с. 209.
- [138] Coy S.L., Lehmann K.K. Rotational structure of ammonia N-H stretch overtones - 5 and 6 quanta bands // *J. Chem. Phys.* 1986. T. 84. C. 5239–5249.
- [139] Lehmann K.K., Coy S.L. Spectroscopy and intramolecular dynamics of highly excited vibrational states of NH₃ // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* 1988. T. 84. C. 1389–1406.
- [140] Sympathetic cooling by collisions with ultra cold rare gas atoms and recent progress in optical Stark deceleration / P.F. Barker, S.M. Purcell, P. Douglas [и др.] // *Faraday Discuss.* 2009. T. 142. C. 175–190.

- [141] Vibrational energies for NH_3 based on high level *ab initio* potential energy surfaces / H. Lin, W. Thiel, S.N. Yurchenko [и др.] // J. Chem. Phys. 2002. Т. 117. С. 11265–11276.
- [142] Yurchenko S.N., Thiel W., Jensen P. Rotational energy cluster formation in XY_3 molecules: Excited vibrational states of BiH_3 and SbH_3 // J. Mol. Spectrosc. 2006. Т. 240. С. 174–187.
- [143] Yurchenko S.N., Bunker P.R., Jensen P. Coulomb explosion imaging: the CH_3^+ and H_3O^+ molecules // J. Molec. Struct. (THEOCHEM). 2005. Т. 742. С. 43–48.
- [144] PH_3 revisited: Theoretical transition moments for the vibrational transitions below 7000 cm^{-1} / R.I. Ovsyannikov, W. Thiel, S.N. Yurchenko [и др.] // J. Mol. Spectrosc. 2008. Т. 252. С. 121–128.
- [145] *Ab initio* potential energy surface, electric-dipole moment, polarizability tensor, and theoretical rovibrational spectra in the electronic ground state of $^{14}\text{NH}_3$ / S.N. Yurchenko, W. Thiel, M. Carvajal [и др.] // Contemp. Phys. 2008. Т. 346. С. 146–159.
- [146] Underwood D.S., Tennyson J., Yurchenko S.N. An *ab initio* variationally computed room-temperature line list for $^{32}\text{SO}_3^{16}$ // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Т. 15. С. 10118–10125.
- [147] Yachmenev A., Yurchenko S.N. Automatic differentiation method for numerical construction of the rotational-vibrational Hamiltonian as a power series in the curvilinear internal coordinates using the Eckart frame // J. Chem. Phys. 2015. Т. 143. с. 014105.
- [148] A variationally computed T=300 K line list for NH_3 / S.N. Yurchenko, R.J. Barber, A. Yachmenev [и др.] // J. Phys. Chem. A. 2009. Т. 113. С. 11845–11855.
- [149] Global analytical potential energy surface for the electronic ground state of NH_3 from high level *ab initio* calculations / R. Marquardt, K. Sagui, J. Zheng [и др.] // J. Phys. Chem. A. 2013. Т. 117. С. 7502–7522.
- [150] IUPAC Critical Evaluation of the Rotational-Vibrational Spectra of Water Vapor. Part III. Energy Levels and Transition Wavenumbers for H_2^{16}O / J. Tennyson, P.F. Bernath, L.R. Brown [и др.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2012.

- [151] A near infrared line list for NH₃: Analysis of a Kitt Peak spectrum after 35 years / E.J. Barton, S.N. Yurchenko, J. Tennyson [и др.] // J. Mol. Spectrosc. 2016. Т. 325. С. 7–12.
- [152] Absorption spectra of ammonia near 1 μm / E.J. Barton, O.L. Polyansky, S.N. Yurchenko [и др.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2017. Т. 203. С. 392–397.
- [153] Yurchenko S.N. A theoretical room-temperature line list for ¹⁵NH₃ // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2015. Т. 152. С. 28–36.
- [154] Improved potential energy surface and spectral assignments for ammonia in the near-infrared region / P.A. Coles, R.I. Ovsyannikov, O.L. Polyansky [и др.] // JQSRT. 2018. Т. 219. С. 199–212.
- [155] A high accuracy computed water line list / R.J. Barber, J. Tennyson, G.J. Harris [и др.] // Mon. Not. R. Astr. Soc. 2006. Т. 368. С. 1087–1094.
- [156] HITEMP, the High-Temperature Molecular Spectroscopic Database / L.S. Rothman, I.E. Gordon, R.J. Barber [и др.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2010. Т. 111. С. 2139–2150.
- [157] A high accuracy computed line list for the HDO molecule / B.A. Voronin, J. Tennyson, R.N. Tolchenov [и др.] // MNRAS. 2010. Т. 402. С. 492–496.
- [158] Water line lists close to experimental accuracy using a spectroscopically determined potential energy surface for H₂¹⁶O, H₂¹⁷O and H₂¹⁸O. / S.V. Shirin, N.F. Zobov, R.I. Ovsyannikov [и др.] // J. Chem. Phys. 2008. Т. 128. с. 224306.
- [159] A new *ab initio* ground-state dipole moment surface for the water molecule / L. Lodi, R.N. Tolchenov, J. Tennyson [и др.] // J. Chem. Phys. 2008. Т. 128. с. 044304.
- [160] The *HITRAN* 2012 molecular spectroscopic database / L.S. Rothman, I.E. Gordon, Y. Babikov [и др.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2013. Т. 130. С. 4–50.
- [161] Polyansky O.L., Jensen P., Tennyson J. A spectroscopically determined potential energy surface for the ground state of H₂¹⁶O: a new level of accuracy // J. Chem. Phys. 1994. Т. 101. С. 7651–7657.
- [162] IUPAC critical Evaluation of the Rotational-Vibrational Spectra of Water Vapor. Part I. Energy Levels and Transition Wavenumbers for H₂¹⁷O and H₂¹⁸O /

- J. Tennyson, P.F. Bernath, L.R. Brown [и др.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2009. T. 110. C. 573–596.
- [163] Dissociation threshold of H₂¹⁸O: Validating *ab initio* calculations by state-selective triple-resonance spectroscopy / D.S. Makarov, M.A. Koshelev, N.F. Zobov [и др.] // Chem. Phys. Lett. 2015. T. 627. c. 73.
- [164] Vidler M., Tennyson J. Accurate partition function and thermodynamic data for water // J. Chem. Phys. 2000. T. 113. C. 9766–9771.
- [165] Tennyson J., Yurchenko S.N. The ExoMol project: Software for computing molecular line lists // Int. J. Quantum Chem. 2017. T. 117. C. 92–103.
- [166] Total Internal Partition Sums for 167 isotopologues of 53 molecules important in planetary atmospheres: application to HITRAN2016 and beyond / R.R. Gamache, C. Roller, E. Lopes [и др.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2017. T. 203. C. 70–87.
- [167] Gordon I.E., *et al.*. The *HITRAN* 2016 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2017. T. 203. C. 3–69.
- [168] Furtenbacher T., Császár A.G., Tennyson J. MARVEL: measured active rotational-vibrational energy levels // J. Mol. Spectrosc. 2007. T. 245. C. 115–125.
- [169] IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part IV. Energy levels and transition wavenumbers for D₂¹⁶O, D₂¹⁷O, D₂¹⁸O / J. Tennyson, P.F. Bernath, L.R. Brown [и др.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2014. T. 142. C. 93–108.
- [170] Tennyson J., Hill C., Yurchenko S.N. Data structures for ExoMol: Molecular line lists for exoplanet and other atmospheres // 6th international conference on atomic and molecular data and their applications ICAMDATA-2012. T. 1545 из *AIP Conference Proceedings*. AIP, New York, 2013. C. 186–195.
- [171] MARVEL analysis of the measured high-resolution spectra of ¹⁴NH₃ / A.R. Al Derzi, T. Furtenbacher, S.N. Yurchenko [и др.] // JQSRT. 2015. T. 161. c. 117.

В приложении представлены ППЭ для трех молекул H_2O (раздел 2.2), H_2F^+ (раздел 3.1.1), NH_3 (раздел 3.2, подраздел 3.2.1), представленные в данной работе, в виде набора параметров функциональной формы с их весом. Для трехатомных молекул вес параметра может принимать два значения: "1" и "0". "1" - параметр используется в функциональной форме и чаще всего имеет не нулевое значение, "0" параметр не используется и его величина равно нулю. Вид параметров функциональной формы для трехатомных молекул описан в разделе 1.1, параграфе 1.1.1.2.1.2 (см. уравнение 1.23):

$$x^i x^j x^k - \left(\frac{r_1 + r_2}{r_e} \right)^i \left(\frac{r_1 - r_2}{r_e} \right)^j (\cos(\theta) - \cos(\theta_e))^k$$

5.1 Функциональная форма для молекулы H_2O , полученная в Главе 2, разделе 2.2

Коэффициенты функциональной формы (см. уравнение 1.23) для ППЭ основного изотополога молекулы воды H_2O :

Вес параметра	Коэффициент	Параметр
1	-0.652295946304E+02	x0x0x0
1	-0.187641453678E+03	x0x0x1
1	0.850470449554E+03	x1x0x0
1	0.163103846628E+05	x0x0x2
1	0.969978250786E+04	x0x2x0
1	-0.245696189839E+05	x1x0x1
1	-0.479560118568E+04	x2x0x0
1	0.745907893972E+03	x0x0x3
1	-0.203648962314E+05	x0x2x1
1	-0.838987283031E+04	x1x0x2
1	-0.160705349689E+05	x1x2x0
1	0.190770432142E+05	x2x0x1
1	0.364151710980E+04	x3x0x0
1	0.299103961691E+04	x0x0x4
1	0.610837056837E+05	x0x2x2
1	0.852404840509E+04	x0x4x0
1	-0.750204783582E+04	x1x0x3

1	-0.249104833853E+05	x1x2x1
1	0.644088815734E+05	x2x0x2
1	-0.175149109253E+06	x2x2x0
1	-0.668630959692E+05	x3x0x1
1	-0.863068212550E+05	x4x0x0
1	-0.720232613172E+03	x0x0x5
1	-0.618509164744E+04	x0x2x3
1	-0.461421927539E+05	x0x4x1
1	0.852376338345E+04	x1x0x4
1	-0.236197879186E+05	x1x2x2
1	0.332913081123E+06	x1x4x0
1	-0.258430968853E+05	x2x0x3
1	-0.189145830539E+05	x2x2x1
1	0.263660013465E+05	x3x0x2
1	0.774183891348E+06	x3x2x0
1	0.370825986540E+05	x4x0x1
1	0.176870326749E+06	x5x0x0
1	0.102097133566E+04	x0x0x6
1	0.388760256520E+05	x0x2x4
1	0.130363612118E+06	x0x4x2
1	0.574108070242E+05	x0x6x0
1	-0.112127292899E+05	x1x0x5
1	-0.827525819733E+05	x1x2x3
1	-0.824685968289E+05	x1x4x1
1	0.390877138542E+05	x2x0x4
1	0.272170285230E+06	x2x2x2
1	-0.655024895868E+06	x2x4x0
1	0.130728478114E+05	x3x0x3
1	-0.313702829903E+06	x3x2x1
1	-0.210847389037E+05	x4x0x2
1	-0.662582981914E+06	x4x2x0
1	-0.121162769812E+06	x5x0x1
1	-0.211968635514E+06	x6x0x0
1	0.446589655534E+03	x0x0x7
1	0.106282879914E+05	x0x2x5
1	-0.286472414713E+05	x0x4x3
1	-0.759557508754E+05	x0x6x1

1	0.148686315032E+04	x1x0x6
1	-0.200546148662E+06	x1x2x4
1	-0.944883110366E+05	x1x4x2
1	-0.125232816426E+04	x1x6x0
1	0.179274616671E+05	x2x0x5
1	0.168675960247E+06	x2x2x3
1	-0.278915521285E+05	x2x4x1
1	-0.122742032352E+06	x3x0x4
1	-0.368691511409E+06	x3x2x2
1	-0.316575488524E+06	x3x4x0
1	-0.105521069935E+06	x4x0x3
1	0.316230271588E+06	x4x2x1
1	0.590821539604E+04	x5x0x2
1	-0.204432438018E+06	x5x2x0
1	-0.106085437583E+06	x6x0x1
1	-0.108345695171E+06	x7x0x0
1	-0.679178854682E+03	x0x0x8
1	-0.276120951148E+05	x0x2x6
1	0.152783582977E+06	x0x4x4
1	-0.150150932713E+06	x0x6x2
1	0.820345007448E+05	x0x8x0
1	0.176354590590E+05	x1x0x7
1	0.701539155947E+05	x1x2x5
1	-0.966823832273E+05	x1x4x3
1	0.149915969207E+06	x1x6x1
1	-0.101771349188E+06	x2x0x6
1	0.455684736491E+06	x2x2x4
1	0.191067335255E+06	x2x4x2
1	0.510594979959E+05	x2x6x0
1	0.911417922236E+05	x3x0x5
1	-0.112204762807E+05	x3x2x3
1	0.381039343951E+06	x3x4x1
1	0.212829050152E+06	x4x0x4
1	0.213116260130E+06	x4x2x2
1	0.426243606864E+05	x4x4x0
1	0.200575488613E+06	x5x0x3
1	0.171130447357E+06	x5x2x1

1	0.136135680783E+06	x6x0x2
1	0.979399706635E+05	x6x2x0
1	0.324796467575E+06	x7x0x1
1	0.104268959687E+06	x8x0x0
1	-0.135485031864E+04	x0x0x9
1	-0.152017297934E+05	x0x2x7
1	-0.106742109193E+06	x0x4x5
1	0.103973946513E+06	x0x6x3
1	0.399205311097E+05	x0x8x1
1	0.293879380377E+04	x1x0x8
1	0.492364716431E+06	x1x2x6
1	-0.601236088748E+04	x1x4x4
1	0.844714562028E+05	x1x6x2
1	0.567615421422E+05	x1x8x0
1	-0.517609929883E+05	x2x0x7
1	-0.467044067857E+06	x2x2x5
1	0.178294381722E+06	x2x4x3
1	0.131315561651E+06	x2x6x1
1	0.277288687397E+06	x3x0x6
1	-0.173584883531E+06	x3x2x4
1	0.168510182461E+06	x3x4x2
1	0.579757582004E+05	x3x6x0
1	-0.227927939760E+06	x4x0x5
1	0.122147150093E+06	x4x2x3
1	0.203575087440E+06	x4x4x1
1	0.440830338242E+05	x5x0x4
1	0.184692416903E+06	x5x2x2
1	0.721707020842E+05	x5x4x0
1	0.874181339104E+05	x6x0x3
1	0.145139421834E+06	x6x2x1
1	0.128728889235E+06	x7x0x2
1	0.728378762068E+05	x7x2x0
1	0.129051677521E+06	x8x0x1
1	0.625846347829E+05	x9x0x0
1	0.616818822522E+05	x0x2x8
1	-0.810588541637E+05	x0x4x6
1	0.591621487820E+04	x0x6x4

1	0.227438626305E+05	x0x8x2
1	-0.203261590788E+05	x1x0x9
1	-0.299680898168E+06	x1x2x7
1	-0.222846365783E+05	x1x4x5
1	0.293823925499E+05	x1x6x3
1	0.252005915289E+05	x1x8x1
1	0.146548643264E+06	x2x0x8
1	0.787863306712E+05	x2x2x6
1	-0.193115260054E+05	x2x4x4
1	0.383411415857E+05	x2x6x2
1	-0.299862084967E+06	x3x0x7
1	-0.298540023288E+05	x3x2x5
1	0.639847194086E+05	x3x4x3
1	0.423096170923E+05	x3x6x1
1	-0.479205139137E+05	x4x0x6
1	-0.880725580387E+05	x4x2x4
1	0.630591285422E+05	x4x4x2
1	-0.725987844884E+05	x5x0x5
1	0.389079560156E+05	x5x2x3
1	0.546989982246E+05	x5x4x1
1	0.758775980558E+05	x6x0x4
1	0.644877193979E+05	x6x2x2
1	0.387261663573E+05	x6x4x0
1	0.601998997250E+05	x7x0x3
1	0.339285850943E+05	x7x2x1
1	0.770789462592E+05	x8x0x2
1	0.286325374037E+05	x8x2x0
1	0.730443330117E+05	x9x0x1
1	0.329740820429E+05	x10x0x0
1	0.342043529176E+04	x0x2x9
1	-0.637451131612E+05	x0x4x7
1	0.189143707707E+05	x0x6x5
1	0.145714903728E+05	x0x8x3
1	0.111114788607E+05	x0x10x1
1	0.589478507862E+04	x1x0x10
1	-0.181213967265E+06	x1x2x8
1	-0.144750093411E+05	x1x4x6

1	-0.608180462843E+02	x1x6x4
1	0.117083908242E+05	x1x8x2
1	0.339291338083E+04	x1x10x0
1	-0.478722460382E+05	x2x0x9
1	0.825337067800E+04	x2x2x7
1	0.696301852439E+04	x2x4x5
1	0.182110999777E+05	x2x6x3
1	0.110563870456E+05	x2x8x1
1	0.552769690767E+05	x3x0x8
1	-0.646204339796E+05	x3x2x6
1	-0.323569851788E+04	x3x4x4
1	0.160938586852E+05	x3x6x2
1	0.446652239191E+04	x3x8x0
1	-0.682474473688E+04	x4x0x7
1	-0.391179819479E+05	x4x2x5
1	0.203289006704E+05	x4x4x3
1	0.120702404886E+05	x4x6x1
1	0.144136280200E+04	x5x0x6
1	-0.368194765933E+05	x5x2x4
1	0.225671263499E+05	x5x4x2
1	0.103604961115E+05	x5x6x0
1	0.244733779186E+05	x6x0x5
1	-0.733579749628E+04	x6x2x3
1	0.132636493412E+05	x6x4x1
1	0.609915439938E+05	x7x0x4
1	0.161789547847E+05	x7x2x2
1	0.418773248010E+05	x8x0x3
1	-0.140348508872E+04	x8x2x1
1	0.254045256956E+05	x9x0x2
1	0.105922382968E+05	x9x2x0
1	0.297477797791E+05	x10x0x1
1	0.232054156663E+05	x11x0x0
1	0.200458040862E+04	x0x0x12
1	-0.902761294814E+03	x0x2x10
1	-0.901559889451E+05	x0x4x8
1	-0.320244992406E+04	x0x6x6
1	0.590925446376E+04	x0x8x4

1	0.874909607958E+04	x0x10x2
1	0.566860290291E+04	x0x12x0
1	0.406048691067E+04	x1x0x11
1	0.616041719759E+05	x1x2x9
1	-0.219063437111E+05	x1x4x7
1	0.185308904958E+04	x1x6x5
1	0.657292600336E+04	x1x8x3
1	0.367060226775E+04	x1x10x1
1	-0.363331619293E+05	x2x0x10
1	0.251925184556E+06	x2x2x8
1	-0.127029842215E+05	x2x4x6
1	0.271008375022E+04	x2x6x4
1	0.780618004964E+04	x2x8x2
1	0.246161145385E+04	x2x10x0
1	0.980466986668E+05	x3x0x9
1	0.345844255629E+05	x3x2x7
1	0.397113986526E+04	x3x4x5
1	0.987093141079E+04	x3x6x3
1	0.418408273730E+04	x3x8x1
1	-0.358553823857E+05	x4x0x8
1	-0.434505880934E+05	x4x2x6
1	0.309634857521E+04	x4x4x4
1	0.979254834560E+04	x4x6x2
1	0.359157680026E+04	x4x8x0
1	-0.171526343212E+05	x5x0x7
1	-0.215657784659E+05	x5x2x5
1	0.934206242624E+04	x5x4x3
1	0.560702013494E+04	x5x6x1
1	0.344829060818E+05	x6x0x6
1	-0.101998260783E+05	x6x2x4
1	0.953486025504E+04	x6x4x2
1	0.627259097595E+04	x6x6x0
1	0.282763321724E+05	x7x0x5
1	-0.370360425928E+04	x7x2x3
1	0.547112678564E+04	x7x4x1
1	0.366645080016E+05	x8x0x4
1	0.751695477539E+04	x8x2x2

1	0.668965892522E+04	x8x4x0
1	0.207736591997E+05	x9x0x3
1	-0.509962388328E+02	x9x2x1
1	0.130899143121E+05	x10x0x2
1	0.439929175790E+04	x10x2x0
1	0.142979914736E+05	x11x0x1
1	0.114659570321E+05	x12x0x0

5.2 Функциональная форма для молекулы H_2F^+ , полученная в Главе 3, разделе 3.1

ППЭ молекулярного иона H_2F^+ :

Вес параметра	Коэффициент	Параметр
1	-0.801596725215E+02	x0x0x0
1	-0.135888561778E+03	x0x0x1
1	-0.115962039654E+04	x1x0x0
1	0.156889167103E+05	x0x0x2
1	-0.673643296355E+05	x0x2x0
1	-0.978893365653E+04	x1x0x1
1	-0.548839191116E+05	x2x0x0
1	0.660742932883E+03	x0x0x3
1	-0.238579406735E+04	x0x2x1
1	-0.160939123999E+05	x1x0x2
1	0.235688307783E+06	x1x2x0
1	0.197049000532E+05	x2x0x1
1	0.841440774166E+05	x3x0x0
1	0.251771816006E+04	x0x0x4
1	0.424232153250E+05	x0x2x2
1	-0.336550304976E+06	x0x4x0
1	-0.389989435387E+04	x1x0x3
1	0.232758826185E+05	x1x2x1
1	0.699927455428E+05	x2x0x2

1	-0.794185123773E+06	x2x2x0
1	-0.544077670803E+05	x3x0x1
1	-0.283940414922E+06	x4x0x0
1	-0.821832148267E+01	x0x0x5
1	-0.319147117361E+04	x0x2x3
1	0.559252468005E+05	x0x4x1
1	0.171405891527E+04	x1x0x4
1	-0.441166971215E+05	x1x2x2
1	0.551333422442E+06	x1x4x0
1	-0.628754788793E+04	x2x0x3
1	-0.205063795651E+05	x2x2x1
1	-0.446114441836E+05	x3x0x2
1	0.844726733922E+06	x3x2x0
1	0.113315308380E+06	x4x0x1
1	0.147893968765E+06	x5x0x0
1	0.643292970431E+03	x0x0x6
1	0.533940381454E+04	x0x2x4
1	0.627181975398E+05	x0x4x2
1	-0.334888954170E+06	x0x6x0
1	-0.135100230044E+04	x1x0x5
1	-0.407817674277E+05	x1x2x3
1	-0.294049918255E+06	x1x4x1
1	-0.305234425245E+04	x2x0x4
1	0.180401669436E+06	x2x2x2
1	0.139434522492E+06	x2x4x0
1	0.228824119691E+05	x3x0x3
1	-0.545712458382E+05	x3x2x1
1	0.891207019736E+05	x4x0x2
0	0.000000000000E+00	x4x2x0
1	-0.235930324131E+06	x5x0x1
0	0.000000000000E+00	x6x0x0
1	-0.214582922775E+03	x0x0x7
1	0.679956774646E+04	x0x2x5
1	-0.130871804079E+05	x0x4x3
0	0.000000000000E+00	x0x6x1
1	0.256685321414E+04	x1x0x6
1	0.184454604226E+05	x1x2x4

1	0.114208887297E+06	x1x4x2
0	0.000000000000E+00	x1x6x0
1	0.183546325415E+04	x2x0x5
1	0.126729415082E+06	x2x2x3
0	0.000000000000E+00	x2x4x1
1	0.284452930023E+05	x3x0x4
1	0.201000802337E+06	x3x2x2
0	0.000000000000E+00	x3x4x0
0	0.000000000000E+00	x4x0x3
0	0.000000000000E+00	x4x2x1
1	0.205130756824E+05	x5x0x2
1	0.152587696518E+06	x5x2x0
0	0.000000000000E+00	x6x0x1
0	0.000000000000E+00	x7x0x0
1	0.434531469993E+02	x0x0x8
1	0.471727501581E+04	x0x2x6
1	0.131235657925E+05	x0x4x4
0	0.000000000000E+00	x0x6x2
0	0.000000000000E+00	x0x8x0
1	-0.115751073128E+04	x1x0x7
1	0.144704127001E+05	x1x2x5
0	0.000000000000E+00	x1x4x3
0	0.000000000000E+00	x1x6x1
1	0.627342218756E+04	x2x0x6
1	-0.999270055711E+04	x2x2x4
0	0.000000000000E+00	x2x4x2
0	0.000000000000E+00	x2x6x0
1	-0.631445443593E+05	x3x0x5
1	-0.357895141692E+04	x3x2x3
1	-0.991553039184E+03	x3x4x1
1	0.373552156505E+04	x4x0x4
1	0.118492668180E+05	x4x2x2
1	0.172777085162E+04	x4x4x0
1	-0.178936554553E+04	x5x0x3
1	-0.230063673363E+04	x5x2x1
0	0.000000000000E+00	x6x0x2
0	0.000000000000E+00	x6x2x0

0	0.000000000000E+00	x7x0x1
0	0.000000000000E+00	x8x0x0
0	0.000000000000E+00	x0x0x9
0	0.000000000000E+00	x0x2x7
0	0.000000000000E+00	x0x4x5
0	0.000000000000E+00	x0x6x3
0	0.000000000000E+00	x0x8x1
0	0.000000000000E+00	x1x0x8
0	0.000000000000E+00	x1x2x6
0	0.000000000000E+00	x1x4x4
0	0.000000000000E+00	x1x6x2
0	0.000000000000E+00	x1x8x0
0	0.000000000000E+00	x2x0x7
0	0.000000000000E+00	x2x2x5
0	0.000000000000E+00	x2x4x3
0	0.000000000000E+00	x2x6x1
0	0.000000000000E+00	x3x0x6
0	0.000000000000E+00	x3x2x4
0	0.000000000000E+00	x3x4x2
0	0.000000000000E+00	x3x6x0
0	0.000000000000E+00	x4x0x5
0	0.000000000000E+00	x4x2x3
0	0.000000000000E+00	x4x4x1
0	0.000000000000E+00	x5x0x4
0	0.000000000000E+00	x5x2x2
0	0.000000000000E+00	x5x4x0
0	0.000000000000E+00	x6x0x3
0	0.000000000000E+00	x6x2x1
0	0.000000000000E+00	x7x0x2
0	0.000000000000E+00	x7x2x0
0	0.000000000000E+00	x8x0x1
0	0.000000000000E+00	x9x0x0
0	0.000000000000E+00	x0x2x8
0	0.000000000000E+00	x0x4x6
0	0.000000000000E+00	x0x6x4
0	0.000000000000E+00	x0x8x2
0	0.000000000000E+00	x1x0x9

0	0.000000000000E+00	x1x2x7
0	0.000000000000E+00	x1x4x5
0	0.000000000000E+00	x1x6x3
0	0.000000000000E+00	x1x8x1
0	0.000000000000E+00	x2x0x8
0	0.000000000000E+00	x2x2x6
0	0.000000000000E+00	x2x4x4
0	0.000000000000E+00	x2x6x2
0	0.000000000000E+00	x3x0x7
0	0.000000000000E+00	x3x2x5
0	0.000000000000E+00	x3x4x3
0	0.000000000000E+00	x3x6x1
0	0.000000000000E+00	x4x0x6
0	0.000000000000E+00	x4x2x4
0	0.000000000000E+00	x4x4x2
0	0.000000000000E+00	x5x0x5
0	0.000000000000E+00	x5x2x3
0	0.000000000000E+00	x5x4x1
0	0.000000000000E+00	x6x0x4
0	0.000000000000E+00	x6x2x2
0	0.000000000000E+00	x6x4x0
0	0.000000000000E+00	x7x0x3
0	0.000000000000E+00	x7x2x1
0	0.000000000000E+00	x8x0x2
0	0.000000000000E+00	x8x2x0
0	0.000000000000E+00	x9x0x1
0	0.000000000000E+00	x10x0x0
0	0.000000000000E+00	x0x2x9
0	0.000000000000E+00	x0x4x7
0	0.000000000000E+00	x0x6x5
0	0.000000000000E+00	x0x8x3
0	0.000000000000E+00	x0x10x1
0	0.000000000000E+00	x1x0x10
0	0.000000000000E+00	x1x2x8
0	0.000000000000E+00	x1x4x6
0	0.000000000000E+00	x1x6x4
0	0.000000000000E+00	x1x8x2

0	0.000000000000E+00	x1x10x0
0	0.000000000000E+00	x2x0x9
0	0.000000000000E+00	x2x2x7
0	0.000000000000E+00	x2x4x5
0	0.000000000000E+00	x2x6x3
0	0.000000000000E+00	x2x8x1
0	0.000000000000E+00	x3x0x8
0	0.000000000000E+00	x3x2x6
0	0.000000000000E+00	x3x4x4
0	0.000000000000E+00	x3x6x2
0	0.000000000000E+00	x3x8x0
0	0.000000000000E+00	x4x0x7
0	0.000000000000E+00	x4x2x5
0	0.000000000000E+00	x4x4x3
0	0.000000000000E+00	x4x6x1
0	0.000000000000E+00	x5x0x6
0	0.000000000000E+00	x5x2x4
0	0.000000000000E+00	x5x4x2
0	0.000000000000E+00	x5x6x0
0	0.000000000000E+00	x6x0x5
0	0.000000000000E+00	x6x2x3
0	0.000000000000E+00	x6x4x1
0	0.000000000000E+00	x7x0x4
0	0.000000000000E+00	x7x2x2
0	0.000000000000E+00	x8x0x3
0	0.000000000000E+00	x8x2x1
0	0.000000000000E+00	x9x0x2
0	0.000000000000E+00	x9x2x0
0	0.000000000000E+00	x10x0x1
0	0.000000000000E+00	x11x0x0
0	0.000000000000E+00	x0x0x12
0	0.000000000000E+00	x0x2x10
0	0.000000000000E+00	x0x4x8
0	0.000000000000E+00	x0x6x6
0	0.000000000000E+00	x0x8x4
0	0.000000000000E+00	x0x10x2
0	0.000000000000E+00	x0x12x0

0	0.000000000000E+00	x1x0x11
0	0.000000000000E+00	x1x2x9
0	0.000000000000E+00	x1x4x7
0	0.000000000000E+00	x1x6x5
0	0.000000000000E+00	x1x8x3
0	0.000000000000E+00	x1x10x1
0	0.000000000000E+00	x2x0x10
0	0.000000000000E+00	x2x2x8
0	0.000000000000E+00	x2x4x6
0	0.000000000000E+00	x2x6x4
0	0.000000000000E+00	x2x8x2
0	0.000000000000E+00	x2x10x0
0	0.000000000000E+00	x3x0x9
0	0.000000000000E+00	x3x2x7
0	0.000000000000E+00	x3x4x5
0	0.000000000000E+00	x3x6x3
0	0.000000000000E+00	x3x8x1
0	0.000000000000E+00	x4x0x8
0	0.000000000000E+00	x4x2x6
0	0.000000000000E+00	x4x4x4
0	0.000000000000E+00	x4x6x2
0	0.000000000000E+00	x4x8x0
0	0.000000000000E+00	x5x0x7
0	0.000000000000E+00	x5x2x5
0	0.000000000000E+00	x5x4x3
0	0.000000000000E+00	x5x6x1
0	0.000000000000E+00	x6x0x6
0	0.000000000000E+00	x6x2x4
0	0.000000000000E+00	x6x4x2
0	0.000000000000E+00	x6x6x0
0	0.000000000000E+00	x7x0x5
0	0.000000000000E+00	x7x2x3
0	0.000000000000E+00	x7x4x1
0	0.000000000000E+00	x8x0x4
0	0.000000000000E+00	x8x2x2
0	0.000000000000E+00	x8x4x0
0	0.000000000000E+00	x9x0x3

0	0.000000000000E+00	x9x2x1
0	0.000000000000E+00	x10x0x2
0	0.000000000000E+00	x10x2x0
0	0.000000000000E+00	x11x0x1
0	0.000000000000E+00	x12x0x0

5.3 Функциональная форма для молекулы NH_3 , полученная в Главе 3 разделе 3.2

Вид функциональной формы и зависимость параметров от координат ядер представлен в разделе 3.2.1. ППЭ молекулы аммиака NH_3 :

Параметр	Вес параметра	Коэффициент
ve	9	0.00000000
fa1	0	0.00000000
fa2	9	325831.50561068
fa3	8	-409476.87262644
fa4	7	1001440.17931265
fa5	6	-1479255.62630875
fa6	5	2151754.45893997
fa7	0	0.00000000
fa8	0	0.00000000
f1a1	9	-33845.24691901
f2a1	9	42342.94858764
f3a1	8	-332686.46526514
f4a1	7	1130229.14610286
f5a1	2	-2372486.92975149
f6a1	0	0.00000000
f11	9	38690.10747363
f1a11	8	-17350.80811926
f2a11	7	47424.07814146
f3a11	6	-419333.02897580
f4a11	5	946441.57371802
f0a12	9	-407.90040845

f1a12	8	5050.43887185
f2a12	7	43303.43725835
f3a12	6	-227739.89592135
f4a12	5	744788.88519722
f0a14	9	-3677.72382807
f1a14	8	-16987.53458445
f2a14	7	-50433.90447200
f3a14	6	197847.84796673
f4a14	5	-475576.28502921
f0a44	9	16832.74950339
f1a44	8	67471.44422024
f2a44	7	-109965.85794240
f3a44	6	283751.67042583
f4a44	5	-481679.30844537
f0a111	7	232.76891792
f1a111	6	-9607.63742516
f2a111	5	56360.05161239
f3a111	4	-236752.25470215
f0a112	7	-187.34557101
f1a112	6	747.26478491
f2a112	5	24008.72067746
f3a112	4	-79870.51997044
f0a114	7	-2095.03855753
f1a114	6	-5754.22652085
f2a114	5	-68529.68165094
f3a114	4	149805.24585360
f0a123	7	-378.25768968
f1a123	6	5865.38884266
f2a123	5	4680.50059325
f3a123	4	-82175.38848550
f0a124	7	1963.79995377
f1a124	6	6106.82988754
f2a124	5	-6234.28916286
f3a124	0	0.00000000
f0a144	7	-1455.34602691
f1a144	6	-7207.85064634
f2a144	5	-25269.33941458

f3a144	4	127241.14070271
f0a155	7	-3071.75581659
f1a155	6	-8714.02905699
f2a155	5	-392.12635462
f3a155	4	-182486.52308683
f0a455	7	1764.60938983
f1a455	6	-58787.74127950
f2a455	5	451.65538421
f3a455	4	459321.33448779
f0a1111	5	3126.15602117
f1a1111	4	-5048.97164031
f2a1111	3	37439.66097707
f0a1112	5	-400.34392531
f1a1112	4	873.39728450
f2a1112	3	-7234.07378722
f0a1114	5	-374.32717119
f1a1114	4	-8891.52028679
f2a1114	3	-6324.66556870
f1122	5	-298.13426445
f1a1122	4	-282.65049891
f2a1122	3	27022.11014855
f0a1123	5	-62.38170573
f1a1123	4	1825.41555002
f2a1123	3	-7075.59475596
f0a1124	5	702.49349800
f1a1124	4	2203.41057438
f2a1124	3	1839.54459170
f0a1125	5	1434.31467126
f1a1125	4	5248.45068907
f2a1125	3	382.55735542
f0a1144	5	-1507.43478531
f1a1144	4	-5299.53906250
f2a1144	3	19290.70647809
f0a1155	5	-2569.22175228
f1a1155	4	-16496.38068934
f2a1155	3	47176.08389038
f0a1244	5	570.80099204

f1a1244	4	-4277.33041230
f2a1244	3	-24251.63855423
f0a1255	5	1385.29195928
f1a1255	4	-1506.65592065
f2a1255	3	-3960.95410422
f0a1444	5	-573.05462779
f1a1444	4	-3709.91691982
f2a1444	3	-16137.18643524
f0a1455	5	-1817.52975045
f1a1455	4	-4959.77792881
f2a1455	3	-73869.02714838
f0a4444	5	441.23174354
f1a4444	4	9479.27394787
f2a4444	3	19559.93071101
f0a44444	4	-7.88987257
f1a44444	3	2121.86125150
f2a44444	2	-2641.64612498
f0a33455	4	-1187.04566312
f1a33455	3	3219.00298247
f2a33455	2	-42690.62327091
f0a33445	4	841.38968647
f1a33445	3	3012.17337193
f2a33445	2	15010.33414082
f0a33345	4	1152.95503445
f1a33345	3	12648.81998871
f2a33345	2	-95206.07502850
f0a33344	4	-2212.10812077
f1a33344	3	-14549.16329441
f2a33344	2	147728.61935477
f0a33334	4	-238.86513088
f1a33334	3	3704.16183893
f2a33334	2	-9194.76339614
f0a33333	4	1882.06120763
f1a33333	3	3237.79118751
f2a33333	2	-26697.86496945
f0a25555	4	-119.11798861
f1a25555	3	-2488.65628250

f2a25555	2	-33080.12640262
f0a24455	4	630.39349840
f1a24455	3	809.31914596
f2a24455	2	-84850.32215466
f0a24445	4	1351.47019311
f1a24445	3	8268.63766573
f2a24445	2	-46115.77672561
f0a23333	4	-562.69704644
f1a23333	3	4922.44975821
f2a23333	2	-23275.76420479
f0a13455	4	1208.70588245
f1a13455	3	6497.34634746
f2a13455	2	-29138.40919302
f0a13445	4	-412.90626447
f1a13445	3	-605.55749801
f2a13445	2	26815.97488299
f0a13345	4	-797.87184942
f1a13345	3	-663.50610557
f2a13345	2	-24982.66812889
f0a12355	4	846.51049925
f1a12355	3	3102.22626337
f2a12355	2	-12638.19908480
f0a11334	4	823.43891422
f1a11334	3	-5155.80015676
f2a11334	2	25947.36304342
f0a11333	4	-138.57643632
f1a11333	3	2192.20153999
f2a11333	2	-11946.70666435
f0a11255	4	354.96332704
f1a11255	3	2128.72140399
f2a11255	2	6235.75825246
f0a11245	4	790.98342440
f1a11245	3	-4287.86227237
f2a11245	2	27698.47271264
f0a11234	4	96.95129954
f1a11234	3	5411.46077276
f2a11234	2	-55711.71824033

f0a11233	4	-340.48502919
f1a11233	3	7459.16165214
f2a11233	2	1584.42592752
f0a11135	4	-8.03669199
f1a11135	3	-5833.90176005
f2a11135	2	4427.95132012
f0a11134	4	183.34115642
f1a11134	3	-14.56200559
f2a11134	2	455.95323305
f0a11123	4	-137.20835181
f1a11123	3	-3024.41796240
f2a11123	2	53882.10551135
f0a555555	3	-42.93632555
f1a555555	2	1323.10062659
f2a555555	1	17580.34389963
f0a444444	3	87.00417834
f1a444444	2	3675.58247652
f2a444444	1	31515.85534004
f0a335555	3	213.37416945
f1a335555	2	1789.23490621
f2a335555	1	5987.71958871
f0a334455	3	785.31302100
f1a334455	2	10150.47608480
f2a334455	1	4763.61875645
f0a334445	3	-423.50335137
f1a334445	2	-10617.83958340
f2a334445	1	20232.02493039
f0a333555	3	820.10020271
f1a333555	2	-10466.47065813
f2a333555	1	-14607.72026292
f0a333333	3	1349.89190719
f1a333333	2	3174.55765563
f2a333333	1	-5329.25159819
f0a244555	3	-1123.93962396
f1a244555	2	-23684.86591312
f2a244555	1	33300.33256691
f0a244455	3	-331.99127398

f1a244455	2	-11943.94985642
f2a244455	1	27909.82258048
f0a233445	3	441.86724286
f1a233445	2	-7188.70986905
f2a233445	1	121936.00588399
f0a233444	3	-602.54767428
f1a233444	2	-1757.47072730
f2a233444	1	-10846.86947132
f0a233345	3	-13.88467531
f1a233345	2	-5506.40223136
f2a233345	1	-65621.98553662
f0a233344	3	-184.94366341
f1a233344	2	-1420.48325776
f2a233344	1	55143.09341147
f0a233335	3	-304.41319549
f1a233335	2	2897.07729795
f2a233335	1	-33694.35021768
f0a223355	3	535.64408921
f1a223355	2	21508.58166612
f2a223355	1	-185079.32035739
f0a222335	3	-322.60285485
f1a222335	2	-2420.58052423
f2a222335	1	45364.83670886
f0a222334	3	-86.27625199
f1a222334	2	-23275.64955786
f2a222334	1	91165.22184001
f0a222333	3	837.49727450
f1a222333	2	-9735.78898124
f2a222333	1	23213.48894334
f0a222255	3	-1054.73429410
f1a222255	2	-5600.49759169
f2a222255	1	-120246.65764004
f0a222245	3	-2365.08327965
f1a222245	2	-425.93944370
f2a222245	1	-95528.28723465
f0a222233	3	-196.40490507
f1a222233	2	2622.08353582

f2a222233	1	3042.70421381
f0a222224	3	-158.60935308
f1a222224	2	-5473.51799685
f2a222224	1	60451.68001341
f0a145555	3	-1543.51890060
f1a145555	2	-34101.96689627
f2a145555	1	47467.20431564
f0a134444	3	-443.85925332
f1a134444	2	-433.45023805
f2a134444	1	7993.30672340
f0a133444	3	354.25809783
f1a133444	2	-6422.10134075
f2a133444	1	104118.09549898
f0a133345	3	185.96332261
f1a133345	2	7675.79760531
f2a133345	1	-32308.42218913
f0a133334	3	-135.69022645
f1a133334	2	-3407.67567522
f2a133334	1	795.74735966
f0a133333	3	-830.66353327
f1a133333	2	3709.55238896
f2a133333	1	1505.52897080
f0a124555	3	1414.90143740
f1a124555	2	12027.08301129
f2a124555	1	-54643.79068547
f0a124455	3	496.69992829
f1a124455	2	12125.52609438
f2a124455	1	-19033.18386973
f0a123455	3	-546.69653529
f1a123455	2	5227.11070456
f2a123455	1	176884.02757562
f0a123345	3	210.08563045
f1a123345	2	-23646.43909564
f2a123345	1	190981.57033503
f0a113555	3	-626.63799868
f1a113555	2	3788.50704629
f2a113555	1	-88837.38325675

f0a113345	3	-207.76481964
f1a113345	2	-2248.81509049
f2a113345	1	8388.70605106
f0a112355	3	-693.52076894
f1a112355	2	11497.47803521
f2a112355	1	-55190.98451577
f0a112335	3	-1564.98025152
f1a112335	2	24780.97947327
f2a112335	1	-126341.64474855
f0a112233	3	1177.94546113
f1a112233	2	-7217.92061884
f2a112233	1	-16707.47292073
f0a111444	3	-755.69871941
f1a111444	2	6242.81832141
f2a111444	1	16177.25663295
f0a111234	3	768.93360524
f1a111234	2	-8930.93293039
f2a111234	1	-8125.74235700
f0a111233	3	-928.58757784
f1a111233	2	6224.54672253
f2a111233	1	-26087.46814436
f0a111123	3	52.97600122
f1a111123	2	348.39407654
f2a111123	1	-54134.08514733
