

На правах рукописи

Кюберис Александра Александровна

**КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ
МАЛЫХ МОЛЕКУЛ: ВЫСОКОТОЧНЫЕ РАСЧЕТЫ
МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

01.04.03 — радиофизика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном учреждении "Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук" (ИПФ РАН, г. Нижний Новгород)

Научный руководитель: Полянский Олег Львович,
кандидат физико-математических
наук, ФГБУН "Федеральный
исследовательский центр Институт
прикладной физики Российской
академии наук" (г. Нижний Новгород).

Официальные оппоненты: Столяров Андрей Владиславович,
доктор физико-математических
наук, зав. каф. лазерной химии,
Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова
(г. Москва).

Вигасин Андрей Алексеевич,
доктор физико-математических
наук, в.н.с. отдела исследования
состава атмосферы, Институт
физики атмосферы им. А.М.
Обухова РАН (г. Москва).

Ведущая организация: ФГБУН Институт оптики
атмосферы им. В.Е. Зуева РАН

Защита состоится «14» октября 2019 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д002.069.02 при ФГБУН Институт прикладной физики РАН по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, БОКС-120, ул. Ульянова, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН Институт прикладной физики РАН.

Автореферат разослан «5» сентября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук



Э.Б. Абубакиров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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.

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.

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 необхо-

димы 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.

Начиная с 90-х годов прошлого столетия в квантовой химии для оценки точности расчетов из первых принципов используют понятие спектроскопической точности, под которой вначале 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 и в среднем составляет порядка 10^{-2} см^{-1} [B15]. Подобная высокая точность экспериментальных спектральных данных предъявляет требования к точности теоретического описания как частот переходов, так и интенсивностей.

Линии в экспериментальных спектрах имеют конечную ширину, которая в основном определяется столкновительным и доплеровским механизмами уширения, поэтому 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, будем подразумеваться 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 колебательно-вращательных (КВ) уровней энергии составляет порядка 0.1 см^{-1} , является хорошим стартом для полуэмпирической ППЭ, которая как раз и даст среднюю экспериментальную точность $\approx 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ воспроизведения уровней энергии.

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. Поэтому создание теоретического подхода, свободного от использования экспериментальных данных и гарантирующего достижение экспериментальной точности в любом частотном диапазоне, является актуальной и приори-

тетной 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 и экзопланет. 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.

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.

Научная ценность

Полученные результаты закладывают фундамент для существенно новых исследований, открывая возможные перспективы для достижения реальной точности эксперимента 10^{-2} см^{-1} без использования самих данных эксперимента. Главным достижением настоящей работы является продвижение в развитии теоретической спектроскопии, а в частности создание нового метода *ab initio* расчетов КВ уровней энергии малых молекул с точностью порядка 0.1 см^{-1} . Полученные результаты открывают путь к решению целого ряда проблем, возникающих в астрофизических исследованиях, в различных направлениях физики атмосферы.

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, в астрофизических приложениях 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>).

Основные 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 здесь 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 на 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.

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 рецензируемых научных журналах и в трудах конференций.

Личный вклад автора

Автором проведена 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 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 для высокоточных *ab initio* расчетов уровней энергии малых молекул на примере молекулы воды, результаты представлены в разделе 2.2. Основной объем результатов, сформулированных в Главах 3, 4 данной диссертационной работы, получен либо самим автором, либо при ее непосредственном активном участии. Автор также внесла значительный вклад в получение теоретических данных, расчет *ab initio* точек и написание статей.

Апробация работы

По тематике диссертации опубликовано 13 работ, включая 4 статьи в рецензируемых журналах. Результаты диссертационной работы были доложены на 23-м и 24-м международных коллоквиумах по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Будапешт, Венгрия, 2013 и Дижон, Франция, 2015), 23-й международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Болонья, Италия, 2014), на

69-м, 71-м международных симпозиумах по молекулярной спектроскопии (Шампейн-Урбана, США, 2014 и 2016), на 13-й и 14-й конференциях по базе данных HITRAN (Кэмбридж, США, 2014 и Реймс, Франция, 2016), а также на 18-м симпозиуме по спектроскопии высокого разрешения (Томск, Россия, 2015).

Структура и объем диссертации

Настоящая работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений, списка цитируемой литературы, списка публикаций по теме диссертации, а также приложения. Общий объем диссертации составляет 165 страниц, включая 15 рисунков и 27 таблиц. Список литературы состоит из 171 наименования.

Основное содержание работы

Во введении определен предмет исследования, обозначены цели и задачи диссертационной работы, обоснована актуальность ее тематики, научная новизна и достоверность полученных результатов. Представлены сведения об апробации работы, сформулированы выносимые на защиту научные положения.

Первая глава посвящена обзору методов, применяемых в современной теоретической молекулярной спектроскопии при расчете и анализе как КВ уровней энергии, так и молекулярных спектров. Представлено основное приближение (приближение Борна - Опенгеймера, БО), допускающее разделение переменных в уравнении Шредингера, с последующим разделением самого уравнения на электронное и ядерное. Точность решения обоих уравнений определяет точность расчета КВ уровней энергии молекулы. Решения электронного уравнения, зависящие от координат ядер, как от параметров, называют функцией потенциальной энергии или поверхностью потенциальной энергии (ППЭ). В подразделе 1.1.1 рассмотрены различные методы решения электронного уравнения. В параграфе 1.1.1.2.1.2 представлена функциональная форма, которая используется в рамках данной диссертационной работы для описания *ab initio* точек (*ab initio* точка - решение электронного уравнения в конкретной конфигурации ядер), при создании ППЭ для молекулы воды и молекулярного иона H_2F^+ .

С точки зрения колебательно-вращательного (ядерного) уравнения Шредингера энергия, полученная из решения электронного уравнения, выступает в роли потенциала. Результатом решения ядерного уравнения являются колебательно-вращательные уровни энергии и соответствующие им волновые функции. В подразделе 1.1.1.2.2 представлены

основные методы решения ядерного уравнения: метод эффективных гамильтонианов и вариационный метод. Самым перспективным на данный момент считается вариационный метод. В данной работе ядерное уравнение Шредингера решается с помощью пакетов вариационных программ DVR3D (DVR 3 Dimensional) [B2] и TROVE (англ. Theoretical ROVibrational Energies) [B3]. Для трехатомных молекул используется DVR3D, а в случае молекулы с большим числом атомов используется программный пакет TROVE. В подразделе 1.1.2 кратко изложены способы расчета дипольных моментов переходов и создания поверхности дипольного момента. В разделе 1.2 сформулированы правила определения частот переходов, из полученных ранее колебательно-вращательных уровней энергии, с последующим формированием списка линий. В разделе 1.3 Главы 1 приведено описание поправок к приближению БО. Приближение БО пренебрегает частью эффектов, учет которых необходим, если стоит задача достижения точности *ab initio* расчета КВ уровней энергии, сравнимой с экспериментальной. Необходимо учитывать взаимосвязь ядерных и электронных движений (адиабатическая и неадиабатическая поправки), релятивистские эффекты (релятивистская поправка), а также тонкие квантово-электродинамические эффекты (например, одноэлектронный сдвиг Лэмба).

Вторая глава посвящена описанию нового теоретического подхода для создания ППЭ из первых принципов для расчетов КВ уровней энергии малых молекул с точностью, сравнимой с экспериментальной, с последующим его применением для создания новой *ab initio* ППЭ для молекулы воды. Материал, изложенный в Главе 2, представлен в работе [A1].

В разделе 2.1 Главы 2 представлен новый *ab initio* подход, состоящий из 8 компонент.

Основные компоненты подхода:

1. Применение метода MRCI для решения электронного уравнения Шредингера.

Выбор метода решения электронного уравнения во многом определяет точность решения.

2. Экстраполяция к полному базисному набору

Выбор базисного набора существенно влияет на точность расчетов. На данный момент максимальный базисный набор, вставленный в коды квантовохимических программ, типа MOLPRO [B7], это базисный набор aug-cc-pCV6z. Единственный вариант повышения

точности - это применение метода экстраполяции к полному базисному набору, фактически приближение к бесконечному базисному набору.

3. Плотная сетка *ab initio* точек

Под сеткой точек понимается набор ядерных конфигураций в которых рассчитываются *ab initio* энергии для построения ППЭ. Поэтому для создания точной ППЭ необходимо использовать густую сетку *ab initio* точек, учитывающую все возможные атомные конфигурации в сетке, попадающие в заданный энергетический диапазон.

4. Полное активное пространство (CAS)

Для компенсации неточности описания электронной корреляции необходимо корректировать выбор активного пространства.

Остальные 4 компонента метода компенсируют неточность приближения БО и приводят к повышению точности описания уровней энергии.

5. Адиабатическая поправка (BODC)

Необходимо учесть адиабатическую поправку. Предыдущий опыт работ [B4, B5] показывает, что она сдвигает уровни энергии на величины порядка нескольких см^{-1} .

6. Релятивистская поправка

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 различных релятивистских гамильтонианов (например, гамильтониан Брейта - Паули [B6]). 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, в частности, "брейтовский член" и двух-электронную Дарвиновскую поправку (D2). Величина их вклада в уровни энергии существенно меньше, чем MVD1, они сдвигают уровни на величины меньше 1 см^{-1} .

7. Квантово-электродинамическая поправка (QED)

Для лучшего описания электронных энергий необходимо учесть квантово-электродинамические эффекты, наиболее существенным из которых является одноэлектронный сдвиг Лэмба. Для молекулы воды квантово-электродинамическая поправка сдвигает расчетные уровни энергии на энергии порядка 1 см^{-1} .

8. Неадиабатическая поправка

Для полного описания электронных энергий необходимо учесть влияние движение ядер на движение электронов. Описание неадиабатических эффектов является нетривиальной задачей. Аналитически подобные эффекты были посчитаны лишь для нескольких молекул: для молекулы воды [B8] и молекулы аммиака [B9]. В остальных случаях возможно использование лишь качественных подходов. Грубо неадиабатические эффекты можно разделить на две части:

(a) Вращательная часть

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 [B10].

(b) Колебательная часть

Простейшим способом учета неадиабатической колебательной поправки является использование для вариационных расчетов эффективных масс атомов вместо ядерных масс.

Раздел 2.2 посвящен первому применению нового *ab initio* метода для создания *ab initio* ППЭ для молекулы воды. Используются все 8 компонент подхода.

Сконструированная *ab initio* ППЭ для основного изотополога молекулы воды с учетом всех поправок, включая неадиабатическую [B8], иллюстрирует *ab initio* расчет со стандартным отклонением $\sigma \approx 0.5 \text{ см}^{-1}$

для уровней энергии до 15000 см^{-1} для $J=0$. Это на данный момент лучший результат для *ab initio* расчетов, без использования экспериментальных данных и любых других полуэмпирических поправок.

Форма учета неадиабатической поправки, примененная в данной работе, а также проявления эффекта монодромии [B11, B12, B28] 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. Введены три эмпирических параметра. Первая эмпирическая коррекция возникает из-за неидеальной модели учета неадиабатических эффектов, примененной в данной работе. Следующая эмпирическая поправка также вводится для улучшения описания высоколежащих уровней изгибных колебаний и отвечает учету влияния эффекта монодромии. Третья эмпирическая поправка включена для улучшения описания асимметричных растяжений (ν_3).

С учетом трех эмпирических поправок стандартное отклонение для уровней энергии молекулы H_2^{16}O до 15000 см^{-1} составляет $\sigma=0.13\text{ см}^{-1}$. Созданная ППЭ позволяет перенести точность расчетов на остальные изотопологи молекулы воды. Стандартное отклонение для уровней энергии до 15000 см^{-1} для $J=0$ составляет $\sigma=0.13, 0.08, 0.08, 0.1\text{ см}^{-1}$ для H_2^{18}O , D_2^{16}O , HD^{16}O , T_2^{16}O соответственно. В данной работе представлены расчеты только до 15000 см^{-1} , потому что описание энергий выше 15000 см^{-1} требует более сложных манипуляций с эмпирическими параметрами, в частности с неадиабатическими поправками. В дальнейшем планируется получение двух из трех эмпирических поправок (учета барьера линейности и корректирующей кривой для асимметричных колебаний) из первых принципов.

Необходимы тестовые расчеты КВ уровней ($J > 0$), чтобы показать, что на основе созданной ППЭ, можно создать полноценный список линий. Проведены тестовые расчеты на основе новой ППЭ для $J=20$ и стандартное отклонение уровней энергии σ составляет 0.14 см^{-1} . Результаты сравнили с известными данными, на основе оптимизированной ППЭ из работы Vubukina *et al.* [B13], которая считается эталонной (с точки зрения минимального стандартного отклонения описания экспериментальных уровней энергии). Точность расчета на основе оптимизированной ППЭ [B13] с ростом J падает, и для $J=20$ практически совпадает с точностью на основе новой *ab initio* ППЭ. При дальнейшем росте J точность *ab initio* расчетов, выше, чем точность полуэмпирических расчетов. Этот результат показывает, что практически не исполь-

зую экспериментальные данные, можно получить частоты переходов для $J > 20$ с более высокой точностью, чем при использовании одной из лучших оптимизированных ППЭ. В разделе 2.3 подводятся итоги Главы 2 и перечисляются основные результаты, полученные в данной главе.

Третья глава посвящена распространению нового *ab initio* подхода, представленного в Главе 2, разделе 2.1, на молекулярный ион H_2F^+ и молекулу NH_3 , находящиеся в основных электронных состояниях. Материал, изложенный в Главе 3, представлен в работах [A2, A3]. Подраздел 3.1.1 посвящен процедуре создания новой *ab initio* ППЭ для молекулы H_2F^+ . Для молекулярного иона H_2F^+ используется подход с небольшим сокращением, не учитываются неadiaбатические эффекты. В подразделе 3.1.2 приведены результаты расчетов на основе новой *ab initio* ППЭ и их сравнительный анализ. Представлено сравнение рассчитанных уровней энергии с экспериментальными данными из работы [B14] для фундаментальных частот и с уровнями энергии из статьи [B16], которые получены на основе оптимизированной ППЭ [B16]. Проведена оценка влияния поправок к приближению БО на уровни энергии молекулярного иона H_2F^+ .

Представлено две *ab initio* ППЭ: ППЭ1 соответствует ППЭ на основе приближения БО с учетом релятивистской и адиабатической поправок, а ППЭ2 включает также квантово-электродинимическую поправку. Среднеквадратичные отклонения по всем колебательным уровням энергии из статьи [B16] с учетом экспериментальных данных для фундаментальных частот для обеих поверхностей ППЭ1 и ППЭ2 составляют $\sigma = 7.99$ и 8.14 см^{-1} . Точность же описания только фундаментальных частот составляет $\sigma = 0.22$ и 0.15 см^{-1} соответственно для ППЭ1 и ППЭ2.

В силу практического отсутствия экспериментальных данных, кроме как для фундаментальных частот, трудно оценить какая из *ab initio* ППЭ лучше: ППЭ1 или ППЭ2. На данный момент можно судить только по стандартному отклонению для фундаментальных частот, которые лучше предсказываются расчетами на основе ППЭ2. ППЭ2 принята как финальная в рамках данной работы. Сокращенный подход для *ab initio* расчетов позволил рассчитать фундаментальные уровни иона H_2F^+ с точностью порядка $\approx 0.15 \text{ см}^{-1}$.

В разделе 3.2 отоброжено использование нового *ab initio* метода, который представлен в Главе 2, разделе 2.1, для молекулы NH_3 . В подразделе 3.2.1 изложена сокращенная версия подхода для создания высокоточных *ab initio* ППЭ, вместе с причинами сокращения подхода для молекулы аммиака. В силу увеличения размерности задачи для молекулы аммиака и ограниченности компьютерных ресурсов необходимо

снизить требования к базисному набору и ограничиться aug-cc-pCV5z. Из-за этого же в данной работе используется только релятивистская поправка первого порядка малости (MVD1) и адиабатическая поправка. В качестве функциональной формы для описания *ab initio* энергий была выбрана форма, обычно используемая для молекул типа XY_3 (см. например, работы по молекулам PH_3 , SbH_3 , BeH_3 , CH_3^+ , H_3O^+ [B17–B22]).

В подразделе 3.2.2 представлена процедура расчета КВ уровней энергии молекулы аммиака. В данной работе используется программный пакет TROVE [B3]. Процедура подробно описана в работе [B23].

Изначально в TROVE использовались прямолинейные координаты. Однако в процессе работы над новой *ab initio* ППЭ для аммиака вышла новая версия TROVE с криволинейными координатами [B24], которая также была использована в рамках данной диссертационной работы. Величины равновесных параметров молекулы аммиака r_{eq} и α_{eq} можно варьировать в качестве полуэмпирической коррекции. Лучшее описание эксперимента достигнуто при следующих величинах равновесных параметров $1.0116\text{\AA}$, 106.719° , которые и будут в дальнейшем использоваться во всех расчетах КВ уровней энергии молекулы аммиака.

Рассматривается проблема сходимости расчетов с различным числом полиад, используя обе версии координат (прямолинейные и криволинейные). В подразделе 3.2.3 приводится описание результатов расчета на основе новой *ab initio* ППЭ. Представлено сравнение расчетов колебательных состояний ($J=0$) молекулы $^{14}NH_3$ на основе новой *ab initio* ППЭ с экспериментальными данными из статьи [B27]. Стандартное отклонение для новых расчетов составляет 1.15 см^{-1} . Также приведено сравнение экспериментальных данных [B26, B27] для высоковозбужденных растяжений до 18000 см^{-1} ($\nu_2=0$) с расчетами на основе новой *ab initio* ППЭ. Применение новой *ab initio* ППЭ позволяет воспроизвести высоковозбужденные уровни энергии с $\nu_2=0$ существенно лучше, по сравнению с расчетами из работы [B25]. Стандартное отклонение для расчетов на основе ППЭ, созданной в рамках данной работы, составляет $\sigma \approx 3\text{ см}^{-1}$, а для результатов из работы [B25] $\sigma \approx 9\text{ см}^{-1}$.

Метод, предложенный в данной диссертационной работе (раздел 2.1), при использовании всех его пунктов позволит достичь точности расчета КВ уровней энергии порядка 0.1 см^{-1} . Однако для молекулы аммиака использовать метод полностью в настоящее время не представляется возможным. Предел реально достижимой точности составляет $\sim 1\text{ см}^{-1}$. Проведена проверка достижимости точности расчета в 0.1 см^{-1} при использовании полной версии метода. Было показано, что использование полной версии метода позволит достичь заявленной точности в 0.1 см^{-1}

для молекулы аммиака.

В работе представлены результаты описания данных вблизи 8000 см^{-1} , которые проанализированы в работе [B29], на основе расчетов, выполненных в рамках данной работы и на основе полуэмпирической ППЭ, которая использовалась для расчета списка линий ВУТе [B30]. По результатам сравнения был сделан вывод, что полуэмпирическая ППЭ сохраняет свою точность лишь в пределах экспериментальных данных, которые использовались для ее создания, и ее точность снижается вне этих пределов. *Ab initio* расчеты сохраняют свою точность в пределах всей поверхности, и могут служить для предсказания экспериментальных результатов.

Отдельно приведены 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. В подразделах 3.1.3, 3.2.4 подводятся итоги для каждой из исследуемых молекул и перечисляются основные результаты, полученные в данной главе.

В **четвертой главе** представлены расчеты списков линий для двух изотопологов молекулы воды: H_2^{17}O и H_2^{18}O . Материал, изложенный в Главе 4, представлен в работе [A4]. В разделе 4.1 представлена процедура создания полуэмпирических ППЭ, которые используются для формирования списков линий. Этот раздел состоит из двух подразделов 4.1.1 и 4.1.2. Первый подраздел посвящен описанию процедуры оптимизации для создания двух различных полуэмпирических ППЭ, которые в работе отмечены как ППЭ1 и ППЭ2. В подразделе 4.1.2 представлены результаты сравнения рассчитанных колебательных уровней энергии на основе обеих ППЭ с экспериментальными данными. Оценена применимость ППЭ2 для расчета высоколежащих уровней энергии, для этого использованы 8 экспериментальных уровней энергии H_2^{18}O в районе 27000 см^{-1} из статьи [B31]. Расчеты показывают прекрасное совпадение с экспериментальными данными.

Расчеты частот для списка линий были проведены с помощью пакета программ DVR3D, используя обе ППЭ. Интенсивности списка линий рассчитываются в рамках пакета программ DVR3D. В качестве поверхности дипольного момента для расчета интенсивностей использовалась LTPS2011 из работы [B32]. Проведен анализ статистических сумм для обоих изотопологов. Для расчета статистических сумм использовались все рассчитанные уровни энергии до 30000 см^{-1} .

В разделе 4.2 отображена процедура создания сверхточных (псевдо-экспериментальных) уровней энергии для обоих изотопологов на основе

ППЭ1. 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 . Сама идея их создания проста и основывается на схожести колебательно-вращательной структуры уровней энергии между изотопологами молекулы воды. Представлены среднеквадратичные отклонения между псевдо-экспериментальными уровнями и уровнями энергии из статьи IUPAC [B33] для различных вращательных чисел J для обоих изотопологов H_2^{17}O , H_2^{18}O .

Псевдо-экспериментальные уровни энергии можно использовать для расчета частот переходов. Сравнение подобных псевдо-экспериментальных частот с экспериментальными данными дает практически идеальное совпадение. 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.

Раздел 4.3 посвящен сравнению новых списков линий HotWat78 с уже существующими. Новые списки линий гораздо полнее предыдущих списков линий для обоих изотопологов H_2^{17}O и H_2^{18}O . Это становится особенно заметным для высоких температур. Представлено сравнение новых расчетов для H_2^{17}O и H_2^{18}O со спектрами из наиболее поздней предшествующей работы для высокотемпературных списков линий [B34]. Также отдельно проведено сравнение с данными из базы данных HITRAN2016 [B35]. Эти сравнения позволяют оценить точность расчета частот переходов и интенсивностей для низких частот. Все линии, представленные в HITRAN, присутствуют и в новых расчетных списках, и их точность как по интенсивностям, так и по частотам переходов сопоставима с точностью HITRAN. Наконец, в разделе 4.4 подводятся итоги и перечисляются результаты, полученные в данной главе.

В **заключении** сформулированы основные результаты настоящей диссертационной работы.

Основные результаты 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 псевдо-экспериментальные КВ уровни энергии, дополняющие имеющийся к настоящему времени набор уровней, известных из экспериментальных данных.

Список работ по теме диссертации

- [A1] 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.
- [A2] *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.
- [A3] 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.
- [A4] 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.

- [A5] 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.] // 23rd colloquium on high-resolution molecular spectroscopy. Program and Abstracts. , Budapest, Hungary: 2013.
- [A6] Predicting rotation-vibration levels of isotopically substituted molecules: water as an example. / O.L. Polyansky, A.A. Kyuberis, L. Lodi [и др.] // 69th International Symposium on Molecular Spectroscopy. Champaign - Urbana, Illinois, USA: 2014.
- [A7] 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.
- [A8] *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.
- [A9] 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.
- [A10] 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.
- [A11] 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.
- [A12] *Ab initio* calculations of NH_3 spectrum. / O.L. Polyansky, R.I. Ovsyannikov, A.A. Kyuberis [и др.] // 71st International Symposium on Molecular Spectroscopy. Champaign-Urbana, Illinois, USA: 2016.
- [A13] Progress towards new "spectroscopic" PES and *ab initio* 14NH_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.

Список цитированной литературы

- [B1] 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. T. 376. c. 20170149.
- [B2] 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.
- [B3] 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.
- [B4] 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.
- [B5] 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.
- [B6] 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.
- [B7] 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.
- [B8] 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.
- [B9] 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.
- [B10] Gauss J., Puzzarini C. Quantum-chemical calculation of Born–Oppenheimer breakdown parameters to rotational constants // Mol. Phys. 2010. T. 108. C. 269–277.

- [B11] Child M. S., Weston T., Tennyson J. Quantum monodromy in the spectrum of H_2O and other systems: new insight into the level structures of quasi-linear molecules // *Mol. Phys.* 1999. T. 96. C. 371–379.
- [B12] 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.
- [B13] 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.
- [B14] Fujimori R., Hirata Y., Kawaguchi K. FTIR Spectroscopy of Three Fundamental Bands of H_2F^+ // *Journal of Physical Chemistry A.* 2013. T. 117. C. 9882–9888.
- [B15] 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. T. 279. C. 16–25.
- [B16] Gutle C., Coudert L.H. *Ab initio* potential energy surface and rovibrational energies of H_2F^+ // *J. Mol. Spectrosc.* 2012. T. 273. c. 44.
- [B17] 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. T. 117. C. 11265–11276.
- [B18] 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. T. 240. C. 174–187.
- [B19] Yurchenko S.N., Bunker P.R., Jensen P. Coulomb explosion imaging: the CH_3^+ and H_3O^+ molecules // *J. Molec. Struct. (THEOCHEM).* 2005. T. 742. C. 43–48.
- [B20] 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. T. 252. C. 121–128.
- [B21] *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. T. 346. C. 146–159.

- [B22] 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. T. 15. C. 10118–10125.
- [B23] 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. T. 113. C. 11845–11855.
- [B24] 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. T. 143. c. 014105.
- [B25] 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. T. 117. C. 7502–7522.
- [B26] 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.
- [B27] Lehmann K.K., Coy S.L. Spectroscopy and intramolecular dynamics of highly excited vibrational states of NH_3 // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1988. T. 84. C. 1389–1406.
- [B28] Sadvskii D.A., Zhilinskii B.I. Quantum monodromy and its generalizations and molecular manifestations // Mol. Phys. 2006. T. 104. C. 2595–2615.
- [B29] A near infrared line list for NH_3 : Analysis of a Kitt Peak spectrum after 35 years / E.J. Barton, S.N. Yurchenko, J. Tennyson [и др.] // J. Mol. Spectrosc. 2016. T. 325. C. 7–12.
- [B30] Yurchenko S.N., Barber R.J., Tennyson J. A variationally computed line list for hot NH_3 // MNRAS. 2011. T. 413. C. 1828–1834.
- [B31] Dissociation threshold of H_2^{18}O : 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.
- [B32] 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.

- [B33] IUPAC critical Evaluation of the Rotational-Vibrational Spectra of Water Vapor. Part I. Energy Levels and Transition Wavenumbers for H_2^{17}O and H_2^{18}O / J. Tennyson, P.F. Bernath, L.R. Brown [и др.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2009. T. 110. C. 573–596.
- [B34] Water line lists close to experimental accuracy using a spectroscopically determined potential energy surface for H_2^{16}O , H_2^{17}O and H_2^{18}O . / S.V. Shirin, N.F. Zobov, R.I. Ovsyannikov [и др.] // J. Chem. Phys. 2008. T. 128. с. 224306.
- [B35] Gordon I.E., *et al.* . The *HITRAN* 2016 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2017. T. 203. C. 3–69.

Кюберис Александра Александровна

**КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ
МАЛЫХ МОЛЕКУЛ: ВЫСОКОТОЧНЫЕ РАСЧЕТЫ
МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

Автореферат

Подписано к печати 17.06.2019

Формат $60 \times 90 \frac{1}{16}$. Усл. печ. л. 1.5. Тираж 100 экз. Заказ №41 (2019).

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