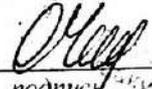


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физический факультет

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Руководитель ООП
д-р физ.-мат. наук, доцент


подпись О.Н. Чайковская
« 14 » июня 2021 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

ПРИМЕНЕНИЕ ВАРИАЦИОННЫХ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ АЛГОРИТМОВ ДЛЯ
РАСЧЕТА СПЕКТРОВ 4-5-АТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

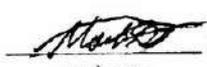
по направлению подготовки 03.03.02 Физика
направленность (профиль) «Фундаментальная физика»

Малышев Данил Григорьевич

Руководитель ВКР:
д-р физ. – мат. наук.,
профессор


А.В. Никитин
« 14 » июня 2021 г.

Автор работы
студент группы № 051731


подпись Д.Г. Малышев
« 14 » июня 2021 г.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физический факультет

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель ООП
д-р физ.-мат. наук, доцент


подпись О.Н. Чайковская
« 14 » июня 2021 г.

ЗАДАНИЕ

по выполнению выпускной квалификационной работы бакалавра обучающемуся

Мальшеву Данилу Григорьевичу

Фамилия Имя Отчество обучающегося

по направлению подготовки 03.03.02 Физика, направленность (профиль) «Фундаментальная физика»

1 Тема выпускной квалификационной работы

Применение вариационных и квантово-химических алгоритмов для расчета спектров

4-5-атомных молекул

2 Срок сдачи обучающимся выполненной выпускной квалификационной работы:

а) в учебный офис / деканат – 15 июня 2021 года б) в ГЭК – 15 июня 2021 года

3 Исходные данные к работе:

Объект исследования – Молекулы $CClF_3$ и $COCl_2$

Предмет исследования – Теоретическая молекулярная спектроскопия

Цель исследования – Построить поверхность потенциальной энергии (ППЭ) и поверхность дипольного момента (ПДМ) молекулы $CClF_3$, построить ППЭ молекулы $COCl_2$

Задачи:

1) Обзор литературы по расчетам и измерениям спектров изучаемых молекул, а также их возможного влияния на окружающую среду; 2) построение ППЭ и ПДМ $CClF_3$; 3) вывод симметризованных координат молекулы $COCl_2$; 4) оптимизация геометрии молекулы $COCl_2$; 5) вычисление одномерных сечений поверхности потенциальной энергии $COCl_2$; 6) расчет сетки полной 6-мерной поверхности; 7) Построение ППЭ $COCl_2$

Методы исследования:

квантово-химические методы, методы вычислительной спектроскопии

Организация или отрасль, по тематике которой выполняется работа, –

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук

Краткое содержание работы

1) Обзор литературы

2) Расчёт равновесной геометрии и энергии $CClF_3$ в различных базисах;

3) Вывод симметризованных координат молекулы $CClF_3$;

4) Получение ППЭ $CClF_3$ и ее подгонка

- 5) Получение ПДМ CClF_3 и ее подгонка
- 6) Расчет равновесной геометрии COCl_2 в различных базисах
- 7) Вывод симметризованных координат COCl_2
- 8) Получение ППЭ COCl_2 и ее подгонка

Руководитель выпускной квалификационной работы

ВНС, ИОА СО РАН

должность, место работы


подпись

А.В. Никитин

И.О. Фамилия

Задание принял к исполнению

Студент ФФ ТГУ

должность, место работы


подпись

Д.Г. Малышев

И.О. Фамилия

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа бакалавра «Применение вариационных и квантово-химических алгоритмов для расчета спектров 4-5-атомных молекул» содержит 39 страниц, 18 рисунков, 9 таблиц, использован 41 источник литературы.

Объектом исследования в данной работе являлись молекулы CClF_3 и COCl_2 , исследовалась поверхность потенциальной энергии (ППЭ) обеих молекул и поверхность дипольного момента (ПДМ) молекулы CClF_3 .

Цель работы: Построить ППЭ и ПДМ молекулы CClF_3 , построить ППЭ молекулы COCl_2 .

В ходе работы, методами квантовой химии и вычислительной спектроскопии были получены 9-мерные ППЭ и ПДМ молекулы CClF_3 , стандартные отклонения для которых составило, соответственно, 0.977 см^{-1} и $3.7 \cdot 10^{-5}$ а.е.д.м., а также 6-мерная ППЭ молекулы COCl_2 с величиной стандартного отклонения 3.472 см^{-1} . ПДМ CClF_3 была подогнана в нормальных координатах, в плоскости XY стандартное отклонение составило $7 \cdot 10^{-5}$ а.е.д.м., а вдоль оси OZ – $4.5 \cdot 10^{-5}$ а.е.д.м. Был произведен предварительный расчет фундаментальных колебательных частот и обертонов CClF_3 вариационным методом, которые сравнивались с экспериментом.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	3
1 Обзор литературы	5
1.1 Квантово-химические <i>ab initio</i> методы расчетов и базисные наборы	5
1.2 Симметризованные координаты	10
2 Построение ППЭ и ПДМ молекулы CClF_3	14
2.1 Построение ППЭ	14
2.2 Построение ПДМ	24
3. Построение ППЭ молекулы COCl_2	27
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	35
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ	36

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время возрастает актуальность изучения спектров молекул, которые используются во многих приложениях по дистанционному анализу газовых сред различного происхождения. Такими средами могут являться атмосфера Земли, актуальна задача по отслеживанию концентрации парниковых газов в ее составе, а также атмосферы других планет, как внутри Солнечной системы, так и за ее пределами, основной проблемой в этом направлении является расшифровка состава атмосферы по спектральным данным. Вместе с тем, спектры – незаменимый источник фундаментальной информации о внутреннем строении молекул, атомов и характере протекания химических реакций. Это подтверждается созданием и развитием известных баз спектроскопических данных и информационных систем: HITRAN [1], GEISA [2], JPL [3], CDMS [4], ExoMol [5], TheoReTS [6], VAMDC [7] и других.

Моделирование спектра молекулы CClF_3 актуально с точки зрения экологических приложений, т.к. CClF_3 относится к хлорфторуглеродам (CFC – chlorofluorocarbon) – органическим соединениям, образованных только из атомов хлора, фтора и углерода, некоторые из которых могут быть токсичны. 1) Благодаря высокому атмосферному времени жизни многие молекулы, относящиеся к CFC, в том числе и CClF_3 , способны достигать стратосферы, где под действием солнечного излучения высвобождают атомы хлора и разрушают молекулы озона [8-12]. 2) Большинство из них являются эффективными парниковыми газами, поскольку поглощают тепловое излучение в спектральной области примерно в диапазоне 8-13 мкм. В зависимости от силы ИК-полос поглощения и продолжительности жизни в атмосфере их потенциал глобального потепления (ПГП) по отношению к CO_2 может достигать высоких значений [11]. Хлорфторуглероды с начала 1930-х годов использовались при производстве пенообразователей, чистящих средств, аэрозолей и хладагентов, пока в 1987 году не был подписан Монреальский протокол, с планом прекращения производства всех хлорфторуглеродов и заменой их на экологически более приемлемые гидрофторуглероды (HFC – hydrofluorocarbon) [11]. Кроме того, теоретически смоделированный спектр CClF_3 не был ранее приведен ни в одной из вышеупомянутых баз спектроскопических данных. Однако были проведены эксперименты по измерению сечений поглощения [13-15] при температурах 203-323.15 К в диапазоне 165-1235 cm^{-1} , в работе [16] приведено сравнение интегральных интенсивностей между данными из [13-15]. Были проведены эксперименты [17,18] по измерению интенсивностей фундаментальных полос, вторых обертонов и комбинационных полос в ИК-спектре CClF_3 .

Построение поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы SOCl_2 (фосген) также актуально для экологических приложений. Согласно [1], фосген – долгоживущий,

высокотоксичный синтетический газ, который широко используется на фармацевтических и полимерных производствах. Фосген представляет серьезную опасность для здоровья (использовался в качестве химического оружия во время Первой мировой войны). Измерения распределения фосгена в атмосфере Земли были проведены в ряде работ [19-23], в [20, 23] упоминается, что помимо выбросов в атмосферу, совершаемых человеком, атмосферный фосген также образуется в тропосфере путем окисления гидроксильными группами хлорированных углеводородов, таких как CHCl_3 (хлороформ), CH_2Cl_2 (дихлорметан), C_2Cl_4 (тетрахлорэтилен) и C_2HCl_3 (трихлорэтилен). В стратосфере он образуется в результате окисления его тропосферных исходных молекул и фотохимического распада CCl_4 . Стратосферный фосген является слабым поглотителем в УФ-области и имеет длительный срок жизни (несколько лет), медленно окисляясь, образует соединения ClO_x , которые играют значительную роль в разрушении стратосферного озонового слоя [19]. Напротив, время жизни фосгена в тропосфере короче (около 70 дней), откуда он быстро удаляется каплями воды и осаждается в океанах [20, 21]. Как и в случае CClF_3 , для молекулы фосгена не был представлен теоретически рассчитанный список линий ни в одной из упомянутых выше баз спектроскопических данных. Согласно [1], фосген — это тяжелая молекула с небольшими значениями вращательных констант и с рядом низколежащих колебательных состояний. Как следствие, для проведения детального и обширного анализа области его поглощения необходимо регистрировать спектры при низких температурах. Анализ спектра фосгена в области 11.75 мм был проведен при температуре 169 К в работе [24]. Что касается интенсивностей линий, то они были рассчитаны [23] с использованием синглетных дипольных переходов, с калибровкой на поперечные сечения поглощения из [15]. Кроме того, молекула COCl_2 была объектом ряда исследований в микроволновой области излучения, например [25, 26], фокус которых был преимущественно на основных и возбужденных состояниях различных изотопологов.

Геометрия молекул CClF_3 и COCl_2 представлена на рисунке 1.

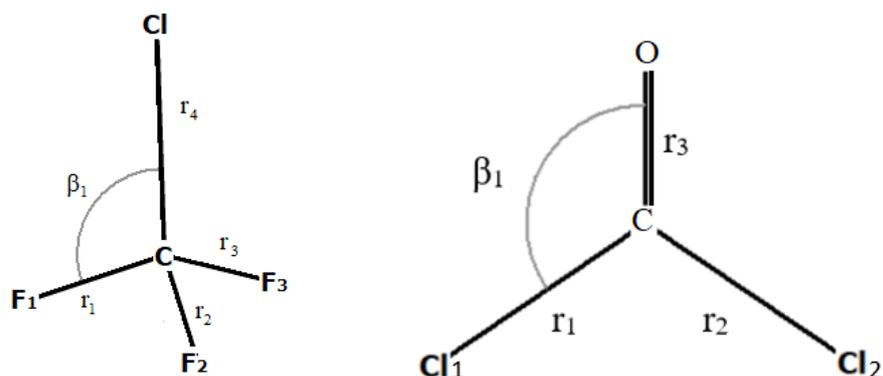


Рисунок 1 – Геометрия молекул CClF_3 , COCl_2

1 Обзор литературы

1.1 Квантово-химические *ab initio* методы расчетов и базисные наборы

Если решение уравнения Шредингера ищется при помощи различных методов, не требующих вовлечения экспериментальных данных, то такие методы называются неэмпирическими, или *ab initio* (лат.: от начала). Известно, что решение уравнения Шредингера является трудно реализуемой задачей, в связи с чем часто пользуются различного рода упрощающими приближениями, например, приближение Борна-Оппенгеймера, метод Хартри-Фока (ХФ), корреляционные методы, определяющие соответствующий теоретический уровень, который характеризуется: 1) степенью учета корреляции; 2) размером используемого базиса.

В приближении Борна-Оппенгеймера отталкивание ядер друг от друга не зависит от координат электронов и является неизменным для заданной геометрии ядер. Притяжение электронов к ядрам представляет собой сумму вкладов, каждый из которых зависит от координат только одного электрона. Однако электроны также взаимодействуют между собой, что вовлекает вклад в энергию, зависящий от координат двух электронов, который исключает возможность точного расчета гамильтониана системы.

Основная идея метода решения такой задачи, предложенного Дугласом Хартри, состоит в том, что взаимодействие каждого электрона в атоме с каждым из всех остальных заменяется взаимодействием электрона с усреднённым полем, создаваемым остальными электронами. Хартри предложил искать волновую функцию системы, содержащей n электронов, в виде произведения одноэлектронных функций:

$$\Psi = \Psi_1(1)\Psi_2(2)\Psi_3(3)\dots\Psi_n(n).$$

Однако электроны являются фермионами, что в соответствии с принципом Паули приводит к тому, что система из нескольких электронов должна быть описана антисимметричной волновой функцией, чего не наблюдается для функции, полученной Хартри. Впоследствии В.А. Фок усовершенствовал данный метод, введя антисимметричную общую волновую функцию в виде определителя Слэйтера [27], составленного из ортонормированных одноэлектронных функций, раскрывая его получают линейные комбинации одноэлектронных функций с разными знаками, что и отличает данный подход от подхода Хартри.

Недостатком метода ХФ является представление о движении электронов в усредненном поле всех электронов. На самом же деле электроны взаимодействуют между собой и стремятся расположиться как можно дальше друг от друга. Получается, что в

действительности электроны располагаются несколько дальше, чем описывается моделью поля Хартри, из чего следует завышение общей энергии в методе ХФ. Корреляционной энергией называется разница между энергией, полученной методом ХФ, и минимально возможной энергией, которую можно рассчитать в данном базисе.

Основной идеей корреляционных методов является усовершенствование метода ХФ путем добавления к определителю Слэйтера Φ_{HF} совокупности возбужденных определителей Слэйтера Φ_i , получаемых из Φ_{HF} заменой одной или нескольких связывающих молекулярных орбиталей на виртуальные, что соответствует возбужденной конфигурации:

$$\Psi = a_0 \Phi_{HF} + \sum_{i=1} a_i \Phi_i.$$

Отличие корреляционных методов состоит только в способе вычисления коэффициентов a_i перед детерминантами ХФ. Например, в методе связанных кластеров (coupled clusters, CC) волновая функция приобретает вид:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Phi_0,$$

где Φ_0 – детерминант Слэйтера, $e^{\hat{T}}$ – экспоненциальный оператор, \hat{T} – кластерный оператор:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N,$$

действие этого оператора на исходную волновую функцию ХФ дает все возможные возбужденные детерминанты Слэйтера. Подстановка кластерного оператора в виде суммы в разложение экспоненциального оператора, и группировка полученных произведений по степеням дает:

$$e^{\hat{T}} = \hat{1} + \hat{T}_1 + (\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2) + (\hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3) + \\ + (\hat{T}_4 + \hat{T}_3 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1^2 + \frac{1}{24} \hat{T}_1^4) + \dots$$

Физический смысл операторов заключается в следующем: операторы связанного типа (\hat{T}_2, \hat{T}_4) соответствуют двум или четырём совместно взаимодействующим электронам (электронным "кластерам"), оператор \hat{T}_2^2 соответствует двум невзаимодействующим парам двух взаимодействующих электронов. Вовлечение всех кластерных операторов \hat{T}_n в \hat{T} приводит к определению всех возможных возбужденных детерминантов Слэйтера, а, следовательно, и к полному учету взаимодействия электронов друг с другом. Однако такое возможно только для очень маленьких систем, поэтому обычно кластерный оператор урезается до определенного уровня возбуждения. Например, при $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$ получается

метод, который обозначается как CCSD(T), в котором учитывается возбуждение до 3-го порядка включительно, о чем можно судить также из его названия, где CC означает общее название метода (coupled clusters), а S, D, и T относятся к single, double и triple, соответственно, то есть обозначают одиночное, двойное и тройное возбуждение.

В рамках *ab initio* методов решение уравнения Шредингера осуществляется без подгонки параметров к экспериментальным данным. Вместе с этим, применение экспериментальных данных в методах *ab initio* необходимо для оценки точности конкретного метода. Существует много различных приближенных методов решения уравнения Шредингера, и какой из них использовать для конкретной задачи, как правило, выбирается путем сравнения производительности с известными экспериментальными данными. Экспериментальные данные, таким образом, скорее направляют выбор вычислительной модели, чем непосредственно входят в процедуру вычисления.

Одним из приближений, присущих практически всем *ab initio* методам, является введение базисного набора. Молекулярная орбиталь (МО) может быть представлена в виде линейной комбинации функций некоторого базисного набора, обычно в качестве таких функций выступают атомные орбитали (АО), центрированные на ядрах, на серединах связей или между несвязанными атомами для учета Ван-дер-Ваальсовских сил.

При осуществлении квантово-химических расчетов обычно используют базис, состоящий из конечного числа АО, центрированных на каждом атомном ядре, входящем в состав молекулы. Чем лучше одна базисная функция описывает неизвестную МО, тем меньше АО необходимо для достижения заданного уровня точности. Принимая во внимание, что вычислительные затраты в *ab initio* методах примерно пропорциональны как минимум четвертой степени размерности базисного набора [28], первостепенная задача состоит в получении наименьшего базисного набора, не теряя при этом в точности. Разложение молекулярных орбиталей приводит к интегралам квантово-механических операторов над базисными функциями, и легкость, с которой эти интегралы могут быть вычислены, также зависит от типа базисной функции.

Существует два типа базисных функций (АО) – орбитали слэйтеровского типа (STO – Slater Type Orbitals) и гауссовского типа (GTO – Gaussian Type Orbitals), выражения для которых имеют следующий вид:

$$\text{STO: } \chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r};$$

$$\text{GTO: } \chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{(2n-2-l)}e^{-\zeta r^2},$$

где N – нормировочный множитель, $Y_{l,m}$ – сферическая функция. Как STO, так и GTO могут быть выбраны для формирования полного набора, однако можно показать, что для достижения определенной точности требуется больше GTO, чем STO. Грубые расчеты показывают, что для достижения заданного уровня точности требуется в три раза больше GTO, чем STO [28]. Однако, использование гауссовских функций дает значительное преимущество в удобстве расчета ряда интегралов, поэтому орбитали слэйтеровского типа чаще используются при работе с небольшими двух- или трехатомными молекулами.

Минимальные базисные наборы состоят из минимального набора базисных функций, необходимого для представления всех электронов на каждом из атомов молекулы. Улучшить базисный набор можно путем увеличения количества базисных функций. В образовании химической связи основную роль играют валентные электроны, но удваивание числа функций позволяет также лучше описывать и остовные 1s-электроны, которые почти не вносят вклад в образование связей. Поэтому почти всегда удваивают количество валентных базисных функций, такой базис называется валентно расщепленным (split valence basis). Обычно термин DZ соответствует дважды валентно расщепленному базису, который также обозначается как VDZ (valence double zeta). Существуют также трижды, четырежды и более расщепленные базисы, из которых чаще всего используется базис TZ (Triple Zeta). Зачастую важную роль играют функции с большим значением углового момента, такие функции называются поляризационными. Поляризуемость в основном зависит от внешней части волновой функции, которая не важна для расчёта энергии, так как большая ее часть сосредоточена в остоле. Базисные наборы, хорошо описывающие внешнюю часть волновой функции, должны быть очень большими, что является не особо эффективным методом, вместо этого в базисы включают диффузные функции – функции с малыми экспонентами.

Для описания электронного остова используется много базисных функций, так как он является энергетически важной частью системы, но при этом не имеет практически никакого значения в образовании химической связи, поэтому остовные электроны являются основой для сгруппированных базисных наборов. Объединение полного набора базисных функций, называемых также гауссовыми примитивами (PGTO – Primitive Gaussian Type Orbitals), в меньшие наборы функций, образованные фиксированными линейными комбинациями, даёт сгруппированные базисные наборы (CGTO – Contracted Gaussian Type Orbitals) [28]

$$\chi(\text{CGTO}) = \sum_i^k a_i \chi_i(\text{PGTO}),$$

при этом учитывается, что коэффициенты перед остовными функциями являются константами.

Есть два способа группировки гауссовых примитивов в сгруппированный набор: группировка сегментированного и общего вида. В сегментированной группировке каждая гауссова функция входит только в один сгруппированный набор, то есть набор примитивов разбивается на несколько различных наборов. Можно также построить достаточно точную волновую функцию по схеме общей группировки, где каждая гауссова функция входит в каждый сгруппированный набор, но с разными коэффициентами. Примером базиса общей группировки является так называемый корреляционно-согласованный базис.

Корреляционно-согласованный (cc – correlation consistent) базис предназначен для расчета корреляционной энергии валентных электронов. Такое название говорит о том, что базисные наборы сконструированы таким образом, что функции, вносящие одинаковый вклад в энергию корреляции, включаются вместе независимо от типа функции. Например, первая *d*-орбиталь сильно понижает энергию, но вклад второй *d*-орбитали подобен вкладу первой *f*-орбитали, понижение энергии от третьей *d*-орбитали подобно понижению от второй *f*-орбитали и от первой *g*-орбитали. Таким образом, поляризационные функции добавляются в следующем порядке: $1d \rightarrow 2d1f \rightarrow 3d2f1g$.

Важным преимуществом корреляционно-согласованных наборов является возможность формирования последовательного ряда базисов для аппроксимации базисного предела. Возможны несколько вариантов размеров этих базисов в зависимости от конечного числа используемых сгруппированных функций, которые обозначаются аббревиатурами: cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z и cc-pV6Z (correlation consistent polarized Valence Double/Triple/Quadruple/Quintuple/Sextuple Zeta), т.е. корреляционно-согласованные поляризованные валентно-расщепленные с двойным/тройным и т.д. количеством орбиталей соответственно. Полученные базисные наборы могут быть расширены путем добавления диффузными функциями, которые обсуждались выше, это обозначается добавлением приставки *aug*- (augmented) к названию базиса, расширение состоит в добавлении одной функции с меньшей экспонентой на каждый угловой момент, учитываемый в данном базисе, т.е. базис aug-cc-pVDZ (также записывается, как AVDZ) будет иметь по одной дополнительной *s*-, *p*- и *d*-функции. Корреляционно-согласованные наборы могут также быть расширены дополнительными «плотными» функциями с большими экспонентами, если требуется рассмотреть взаимодействие между внутренними-валентными или внутренними-внутренними электронами, для этого вводится акроним «C»: CVXZ ($X = D, T, Q, 5$), например, базис CVDZ имеет одну «плотную» *s*- и *p*-функцию [28].

1.2 Симметризованные координаты

Эффективность и простота решения уравнения Шредингера для многоатомных молекул во многом зависят от выбора координат, в которых будут проводиться расчеты. В работе [29] приведен краткий обзор наборов координат, которые могут быть использованы для решения задач по построению спектров n -атомных молекул, например, внутренние, ортогональные и неортогональные, зависимые, симметризованные и нормальные, в данной работе в основном были использованы внутренние и симметризованные координаты, поэтому их стоит рассмотреть более подробно.

Внутренние координаты представляют собой набор длин связей между атомами r , углов между двумя связями q и торсионных углов t , т.е. углов между плоскостями, образуемых тремя атомами или двумя связями. В общем случае n -атомная молекула описывается $3n$ координатами, но после отделения вращательного и поступательного движения молекулы остается $3n - 6$ ($3n - 5$ в случае линейных молекул) координат, достаточных для точного описания молекулярной системы. Таким образом, для 5-атомной молекулы будет достаточно 9-ти координат (внутренних или симметризованных), а для 4-атомной достаточно 6-ти, чтобы точно описать их поведение в различных геометрических конфигурациях. Например, для рассматриваемых в данной работе молекул фосгена и трифторхлорметана внутренние координаты приведены на рисунке 1 в равновесном состоянии, слева на рисунке у CClF_3 не хватает определения торсионных углов, которые хорошо видны на приведенном в работе [29] рисунке, который приводится ниже, как рисунок 2, где за точку G берется атом углерода C , за B_1 атом хлора Cl , а за B_2, B_3, B_4 атомы фтора $\text{F}_1, \text{F}_2, \text{F}_3$ в соответствии с рисунком 1. Для фосгена на рисунке 1 также не хватает торсионного угла между плоскостями, образованными связями $\text{CO}-\text{Cl}_1\text{O}$ и $\text{CO}-\text{Cl}_2\text{O}$, равный 180° в равновесной конфигурации.

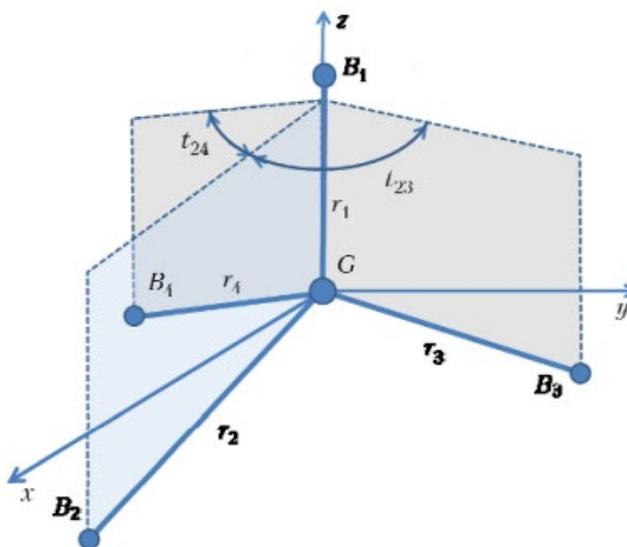


Рисунок 2 – Определение внутренних координат пятиатомных молекул типа $\text{AB}_4, \text{AB}_3\text{C}$

Как уже упоминалось выше, выбор координат диктуется простотой вычислений и сходимостью задачи. Так, в случае симметричных молекул ППЭ удобнее строить в симметризованных координатах, которые являются линейными комбинациями внутренних (или нормальных) координат, преобразующихся в соответствии с неприводимыми представлениями группы симметрии молекулы. Часто при решении реальных задач вместо самих внутренних координат берут некоторые функции от них, что упрощает дальнейшие вычисления, тогда симметризованные координаты будут определяться, как линейные комбинации функций от внутренних координат, преобразующихся по неприводимым представлениям группы симметрии молекулы, более подробно такие функции будут рассмотрены в последующих пунктах. Для получения симметризованных координат применяется техника проекционных операторов, описанная в [30]. Так, каждое неприводимое представление группы обладает различными проекционными операторами, для составления которых надо знать элементы матриц неприводимых представлений $D^{\Gamma_i}[R]$, здесь Γ_i обозначает неприводимое представление группы симметрии молекулы, а R обозначает конкретную операцию симметрии группы симметрии молекулы. Общий вид проекционного оператора записывается в виде (1)

$$P_{mm}^{\Gamma_i} = \frac{l_i}{h} \sum_R D^{\Gamma_i}[R]_{mm}^* R, \quad (1)$$

где l_i – размерность Γ_i , h – порядок группы, $D^{\Gamma_i}[R]_{mm}$ – диагональный элемент матрицы $D^{\Gamma_i}[R]$ неприводимого представления Γ_i , суммирование ведется по всем операциям группы.

Если неприводимое представление Γ_i одномерно, тогда его матрицы $D^{\Gamma_i}[R]$ имеют только один элемент $D^{\Gamma_i}[R]_{11} = \chi^{\Gamma_i}[R]$ – характер операции R . В этом случае можно записать проекционный оператор через равенство (2)

$$P^{\Gamma_i} = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{\Gamma_i}[R]^* R. \quad (2)$$

Оператором, связанным с проекционным оператором $P_{mm}^{\Gamma_i}$, является так называемый оператор переноса (3)

$$P_{mt}^{\Gamma_i} = \frac{l_i}{h} \sum_R D^{\Gamma_i}[R]_{mt}^* R, \quad (3)$$

где $t \neq m$, этот оператор содержит недиагональные элементы матриц $D^{\Gamma_i}[R]$, оператор переноса применяется в случае, когда в группе есть представления размерности выше единицы, тогда для получения симметризованных координат будет недостаточно операторов (1) и (2), и чтобы дополнить набор координат, обычно применяется оператор типа (3). Можно показать, что если

функция Ψ_{im} , которая принадлежит m -ой строке Γ_i , уже определена, тогда, применяя $P_{mt}^{\Gamma_i}$ к этой функции,

$$P_{mt}^{\Gamma_i} \Psi_{im} = \Psi_{it},$$

можно получить функцию Ψ_{it} , которая принадлежит t -ой строке Γ_i .

Таким образом, симметризованные координаты – результат действия описанных выше проекционных операторов на внутренние координаты или функции от них. Стоит заметить, что обычно берут не сами внутренние координаты, а их смещение относительно равновесного значения, т.е., например, вместо координаты r_1 (см. рис. 2) берут $\Delta r_1 = r_1 - r_{1e}$, где r_{1e} – равновесное значение координаты r_1 (индекс e : от англ. “equilibrium” – “равновесие”).

Рассмотрим простой пример получения симметризованных координат для молекулы воды (рис. 3) [31], которая относится к точечной группе C_{2v} , таблица характеров представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Таблица характеров группы симметрии C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Примечание: Здесь A_1, A_2, B_1 и B_2 – неприводимые представления группы симметрии C_{2v}

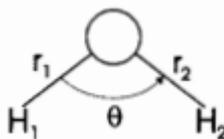


Рисунок 3 – Внутренние координаты молекулы H_2O

Осью симметрии 2-го порядка C_2 является ось, проходящая через атом кислорода, делящая угол θ пополам, плоскость отражения σ_v перпендикулярна плоскости молекулы, а σ'_v лежит в плоскости молекулы.

В случае группы C_{2v} полносимметричный проекционный оператор (2) имеет вид (4):

$$P^{A_1} = \frac{1}{4} \sum_R \chi^{A_1}[R]^* R = \frac{1}{4} (E + C_2 + \sigma_v + \sigma'_v), \quad (4)$$

его действие на Δr_1 (изменение длины связи r_1 относительно своего равновесного значения) дает следующее выражение:

$$P^{A_1} \Delta r_1 = \left\{ \frac{1}{4} \sum_R \chi^{A_1}[R]^* R \right\} \Delta r_1 = \frac{1}{4} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_1 + \Delta r_2) = \frac{1}{2} (\Delta r_1 + \Delta r_2).$$

Аналогично действие операторов P^{B_2} на Δr_1 и P^{A_1} на $\Delta\theta$ дает

$$P^{B_2}\Delta r_1 = \frac{1}{2}(\Delta r_1 - \Delta r_2) \text{ и } P^{A_1}(\Delta\theta) = \theta.$$

С учетом нормировки определим три симметризованные координаты для молекулы воды, как

$$S_1 = \frac{\Delta r_1 + \Delta r_2}{\sqrt{2}} \text{ (симметрия } A_1), S_2 = \theta \text{ (симметрия } A_1), S_3 = \frac{\Delta r_1 - \Delta r_2}{\sqrt{2}} \text{ (симметрия } B_2).$$

Таким образом, три координаты S_1 , S_2 и S_3 обладают подходящей симметрией для молекулы, принадлежащей точечной группе C_{2v} .

2 Построение ППЭ и ПДМ молекулы CClF_3

2.1 Построение ППЭ

Процесс построения ППЭ аналогичен описанному в ряде работ [29, 32-35], в которых отличие симметрии молекул не влияет на общий принцип подхода. На первом этапе требовалось провести расчет равновесной геометрии молекулы, которая используется как отправная точка для дальнейших вычислений. При помощи средств программы MOLPRO, вычисления проводились в нескольких базисных наборах методом CCSD(T), который дает хороший результат для относительно небольших атомных систем. В таблице 2 приведены полученные значения равновесных координат, обозначения соответствуют приведенным выше на рисунке 1, E_0 – минимум потенциальной энергии, выраженный в атомных единицах Хартри, торсионные углы t между плоскостями $\text{F}_1\text{-C-Cl}$, $\text{F}_2\text{-C-Cl}$ и $\text{F}_3\text{-C-Cl}$ брались равными 180° . Для уточнения дальнейших результатов расчетов стоит отметить, что в спектроскопии удобно работать с энергиями, выраженными в см^{-1} , но в MOLPRO стандартной единицей измерения энергии является Хартри, поэтому когда в дальнейшем будут приводиться значения энергии в см^{-1} , то нужно иметь в виду, что они были переведены из Хартри по следующей формуле:

$$E_{cm} = (E_h - E_{h0}) * 219474.6313702,$$

где E_{cm} – энергия в обратных сантиметрах, E_h – энергия в Хартри, которую необходимо перевести в обратные сантиметры, E_{h0} – равновесная энергия молекулы в Хартри.

Таблица 2 – Равновесная геометрия молекулы CClF_3

Базис	$r_{4e}, \text{Å}$	$r_{1e} = r_{2e} = r_{3e}, \text{Å}$	$\beta_{1e} = \beta_{2e} = \beta_{3e}, ^\circ$	E_0 , Хартри
cc-pVTZ	1.7627	1.3243	110.2149	-796.9796008
cc-pCVQZ	1.7559	1.3225	110.2576	-797.7583722
cc-pCVQZ-DK	1.7559	1.3225	110.2576	-797.4672772
aug-cc-pVTZ	1.7499	1.3210	110.2704	-797.0143533

Использование различных базисов, например, высокоуровневого cc-pCVQZ-DK, в котором учитываются релятивистские эффекты, обусловлено дальнейшим уточнением результатов расчетов, уже полученных в менее требовательном базисе VTZ. Такой базис был выбран с целью экономии времени для расчета тестовой поверхности потенциальной энергии, на которой была проведена проверка подгонки к ее аналитическому виду.

Согласно пункту 1.2 для однозначного описания геометрии молекулы достаточно $3N-6$ координат, в случае CClF_3 $3N-6 = 9$. Внутренние координаты молекулы представлены на

рисунке 1 слева, при этом можно заметить, что она является симметричной относительно поворотов вокруг оси C-Cl на угол равный 120° , а также относительно отражений в плоскостях, образованных связями C-Cl и C-F₁₂₃, откуда можно сделать вывод о том, что молекула CClF₃ принадлежит точечной группе симметрии C_{3v}, таблица характеров которой представлена в таблице 3.

Таблица 3 – Таблица характеров точечной группы симметрии C_{3v}

C _{3v}	E	2C ₃	3σ _v
A ₁	1	1	1
A ₂	1	1	-1
E	2	-1	0

Следовательно, т.к. молекула симметрична, то достаточно будет ввести 9 симметризованных координат. Применяя технику проекционных операторов (см. пункт 1.2), был получен набор из девяти симметризованных координат, связанных с внутренними следующим образом:

$$A_1 \begin{cases} S_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) \\ S_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta \beta_1 + \Delta \beta_2 + \Delta \beta_3) \\ S_3 = \Delta r_4 \end{cases}; E_a \begin{cases} S_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 - \Delta r_2) \\ S_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta \beta_1 - \Delta \beta_2) \\ S_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta t_{12} - \Delta t_{13}) \end{cases}; E_b \begin{cases} S_7 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta r_3 - \Delta r_1 - \Delta r_2) \\ S_8 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta \beta_3 - \Delta \beta_1 - \Delta \beta_2) \\ S_9 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta t_{23} - \Delta t_{12} - \Delta t_{13}) \end{cases}, \quad (5)$$

где E_a и E_b – это одномерные представления, составляющие двумерное представление E. При этом, (5) является частным случаем представления симметризованных координат, в общем случае вместо, например, Δr₁ стоит некая функция f(Δr₁), и так для всех остальных внутренних координат.

Следующим шагом было получение девяти одномерных сечений вдоль каждой координаты симметрии, представляющих значения потенциальной энергии, найденные при помощи программы MOLPRO в различных конфигурациях молекулы, которые были получены решением уравнений (5). Для каждого типа координат (радиальных, угловых и торсионных) составлялась система из трех уравнений, при этом S₃ рассматривалась отдельно, а к торсионным S₆ и S₉ было добавлено еще одно: t₁ + t₂ + t₃ = 180°. Таким образом, варьированием внутренних координат и решением упомянутых систем уравнений были получены девять одномерных сечений E(S), при этом симметричными относительно нуля оказались только сечения по координатам S₄, S₅ и S₆, остальные были разбиты на положительную и отрицательную части (рисунок 4-6), при этом график E(S₃) принимает форму потенциала Морзе.

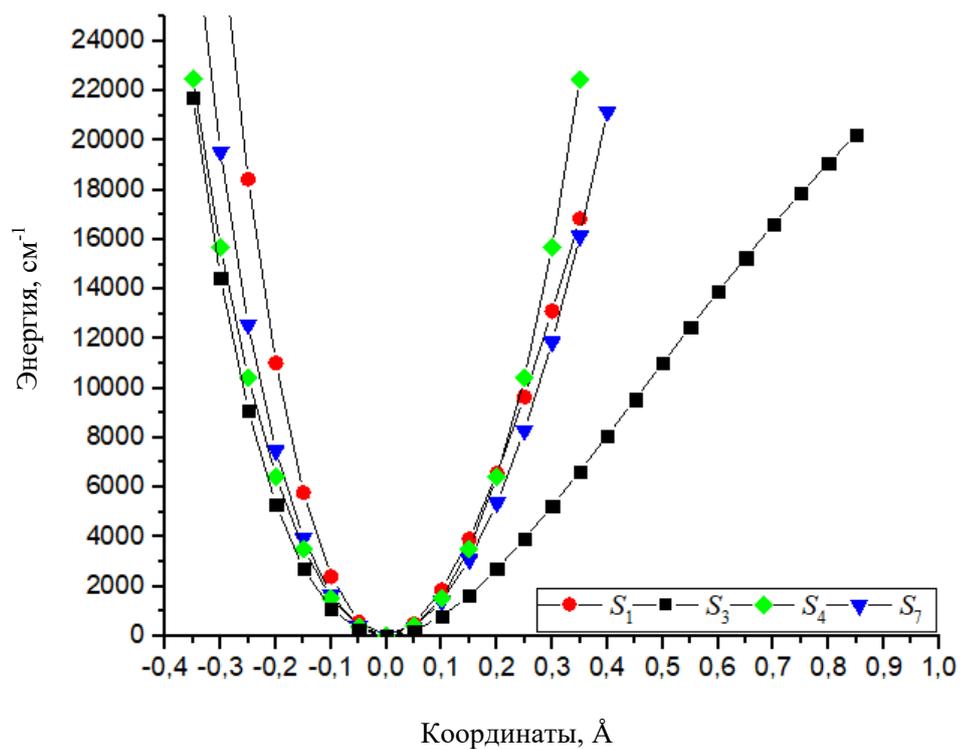


Рисунок 4 – Одномерные сечения ППЭ SF_6 вдоль радиальных симметризованных координат: S_1 , S_3 , S_4 и S_7

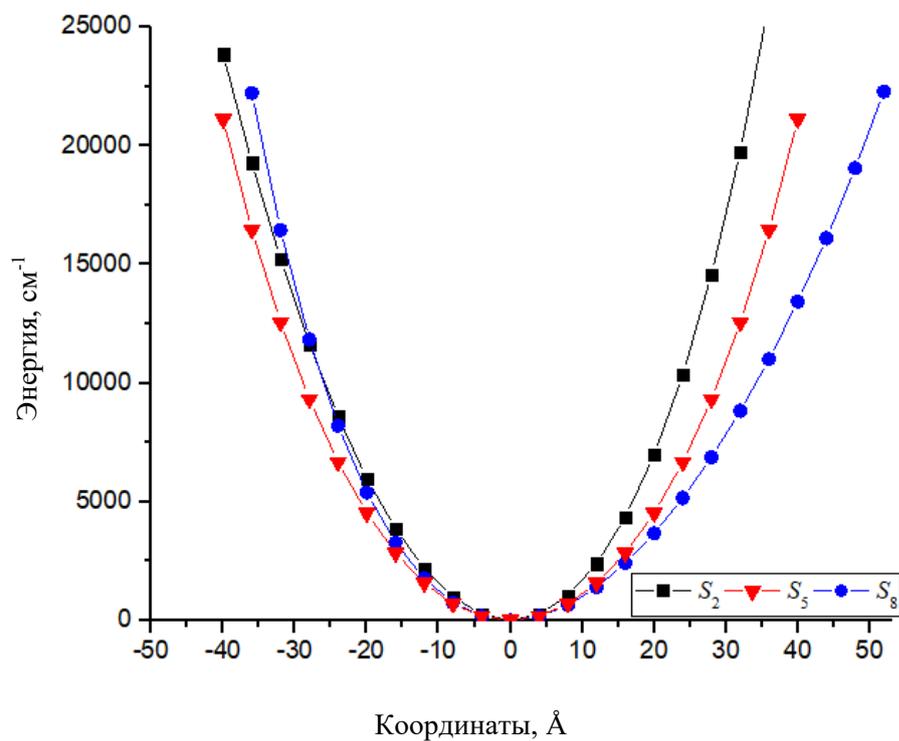


Рисунок 5 – Одномерные сечения ППЭ SF_6 вдоль угловых симметризованных координат: S_2 , S_5 и S_8

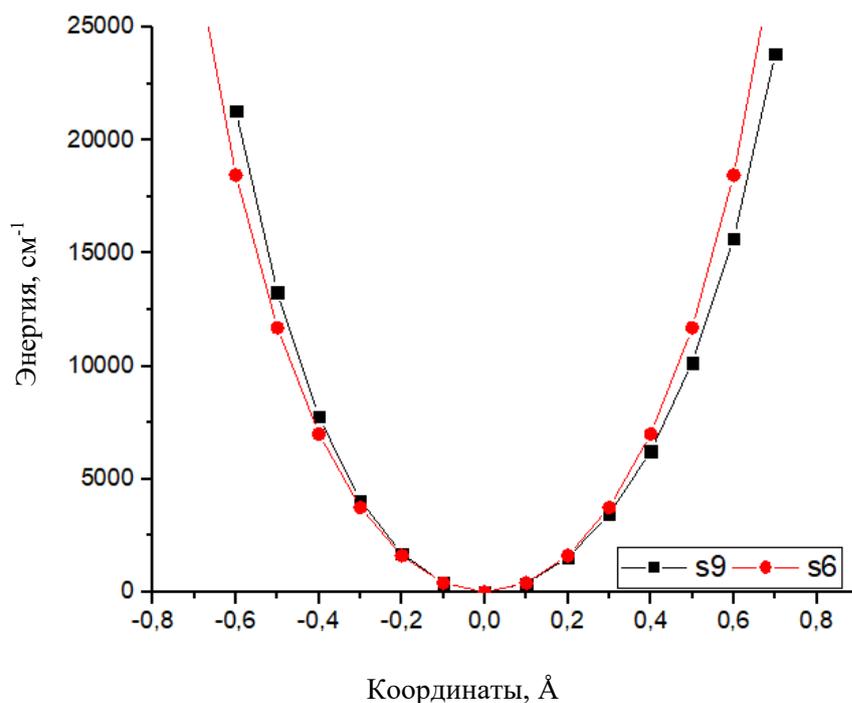


Рисунок 6 – Одномерные сечения ППЭ CClF_3 вдоль торсионных симметризованных координат: S_6 и S_9

Далее сечения были аппроксимированы степенными функциями $E(S)$ до 8-го порядка, которые позволили получить симметризованные координаты S для дискретного ряда значений потенциальной энергии E : 1000, 2500, 4000, 7000, 10000, 13000, 17000 и 20000 см^{-1} , которые подбирались для лучшего описания дна потенциальной ямы (большая часть энергий лежит ниже 10000 см^{-1}); результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Значения симметризованных координат, соответствующих энергиям 1000, 2500, 4000, 7000, 10000, 13000, 17000 и 20000 см^{-1}

Энергия, см^{-1}	$S_{1-}, \text{Å}$	$S_{1+}, \text{Å}$	$S_{2-}, ^\circ$	$S_{2+}, ^\circ$	$S_{3-}, \text{Å}$	$S_{3+}, \text{Å}$	$S_{4+}, \text{Å}$	$S_{5+}, ^\circ$
1000	-0.07231	0.07221	-0.14107	0.13698	-0.09546	0.11373	0.08102	0.16754
2500	-0.10401	0.11741	-0.22430	0.21406	-0.14454	0.19091	0.12715	0.26255
4000	-0.12676	0.15163	-0.28462	0.26829	-0.17744	0.25299	0.15962	0.32928
7000	-0.16177	0.20751	-0.37783	0.34947	-0.22459	0.36220	0.20808	0.42859
10000	-0.18974	0.25524	-0.45235	0.41216	-0.25957	0.46499	0.24532	0.50455
13000	-0.21374	0.29852	-0.51610	0.46426	-0.28792	0.56839	0.27613	0.56715
17000	-0.24175	0.35204	-0.59014	0.52306	-0.31930	0.71542	0.31077	0.63714
20000	-0.26064	0.39033	-0.63976	0.56145	-0.33952	0.83999	0.33334	0.68247

Продолжение таблицы 4

Энергия, см ⁻¹	S ₆₊ , °	S ₇₋ , Å	S ₇₊ , Å	S ₈₋ , °	S ₈₊ , °	S ₉₋ , °	S ₉₊ , °
1000	9.08414	-0.0786	0.08404	-0.16069	0.17615	-0.15508	0.16214
2500	14.1802	-0.1214	0.13468	-0.24683	0.28493	-0.24006	0.25618
4000	17.7247	-0.1509	0.17168	-0.30570	0.36576	-0.29834	0.32289
7000	22.9227	-0.1942	0.22912	-0.39136	0.49336	-0.38267	0.42218
10000	26.8037	-0.2269	0.27502	-0.45564	0.59698	-0.44533	0.49671
13000	29.9197	-0.2536	0.31412	-0.50796	0.68617	-0.49590	0.55625
17000	33.3053	-0.2835	0.35921	-0.56592	0.78972	-0.55156	0.62025
20000	35.4407	-0.3028	0.38917	-0.60321	0.85876	-0.58722	0.66013

В общем случае ППЭ строится в виде разложения в многомерный ряд Тейлора от элементарных функций координат [29], при этом коэффициенты разложения называют константами силового поля, но если молекула симметрична, то ППЭ проще строить от симметризованных координат. Аналитическая модель ППЭ выбиралась в форме степенного ряда с неизвестными параметрами K_i [30-32]:

$$V(r_1, r_2, r_3, r_4, \beta_1, \beta_2, \beta_3, t_{12}, t_{23}, t_{13}) = \sum_i K_i R_i^p (r_1, r_2, r_3, r_4, \beta_1, \beta_2, \beta_3, t_{12}, t_{23}, t_{13}), \quad (6)$$

где R_i^p – полносимметричные неприводимые тензоры, которые определяются через элементарные функции или симметризованные функции S_i от элементарных функций, выбор которых был аналогичен работам [30-32]:

$$\phi(r) = 1 - \exp[-\alpha * (r_i - r_e)],$$

$$\phi(q) = \cos(q) - \cos(q_e),$$

$$\phi(t) = \cos(t), \quad (7)$$

где r, q, t – соответственно радиальные, угловые и торсионные внутренние координаты; индекс e указывает на равновесное значение (см. таблицу 2); α – параметр Морзе, который характеризует ширину потенциала (чем меньше α , тем шире потенциал), причем для связи C – Cl $\alpha = 1.9 \text{ \AA}^{-1}$, а для связей C – F $\alpha = 1.45 \text{ \AA}^{-1}$, такой выбор мотивирован в основном лучшим описанием одномерных сечений вдоль соответствующих симметризованных координат. Согласно алгоритму, описанному в работе [36], был построен полный набор из 967 тензоров

до 6-го порядка. Каждый тензор R_i^p можно представить в виде суммы произведений симметризованных степеней [37]:

$$R_i^p = S_{RF,A_1}^{p_1} S_{RCL,A_1}^{p_2} S_{QF,A_1}^{p_3} S_{RF,E}^{p_4} S_{QF,E}^{p_5} S_{TF,E}^{p_6}, \quad (8)$$

где S_R – радиальная, S_Q – угловая, а S_T – торсионная координаты, p_i – степень симметризованной координаты S_i ; A_1 и E указывают на неприводимые представления группы C_{3v} ; $p = p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6$ – суммарная степень. Тензоры с одинаковой структурой $\{p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6\}$ были объединены в один набор и рассматривались вместе, порядок ППЭ определяется, как максимальная степень p_{max} в (8).

Далее были найдены все точки пространства конфигураций молекулы $\{S_i\}$, необходимые для построения методом конечных разностей всех вышеупомянутых тензоров (8), причем эти точки однозначно определяют все 967 тензоров. Конфигурации $\{S_i\}$, совпадающие после трех перестановок трех одинаковых атомов F , были исключены из конечного набора $\{S_i\}$. Таким образом, была построена полная сетка геометрий в конфигурационном пространстве молекулы, состоящая из 22403 точек, в которых находились значения ППЭ в базисе aug-cc-pVTZ (AVTZ) методом CCSD(T) в программе MOLPRO, из полученных 22403 точек были рассчитаны 19990, остальные отброшены, т.к. они не вносят существенного вклада в качественное описание ППЭ.

Следующим шагом была подгонка полученных *ab initio* энергий к аналитической поверхности типа (6), учитывающей симметрию молекулы. Построение девятимерных полносимметричных членов (8) разложения потенциальной энергии (6) проводилось в два шага. Первый шаг состоял в построении симметризованных координат в (8) как функций от элементарных функций (7), где внутренние координаты брались из рассчитанной ранее сетки геометрий, а равновесные значения приведены в таблице 2 (базис AVTZ), при помощи техники проекционных операторов (п. 1.2). Вторым шагом было связывание симметризованных степеней координат S_i при помощи древесной структуры согласно алгоритму, описанному в [36], что позволило построить полный набор 9D членов разложения (6). Далее подгонка *ab initio* энергий с помощью аналитического выражения (6) и весовых функций (9) [38], зависящих от энергии E ,

$$\omega(E) = \frac{\tanh(-0.0005(E - E_1) + 1.002002002)}{2.002002002}. \quad (9)$$

Эта весовая функция спадает с ростом энергии E (см^{-1}), чтобы при энергиях, больших $E_1 = 9000 \text{ см}^{-1}$, вклад больших отклонений в сетке геометрий при подгонке к аналитической ППЭ был незначительный. Таким образом, было получено, что после подгонки всей сетки из 19990 *ab initio* точек статистически достаточно точно был определен 621 параметр K_i (из 967

изначально включенных), стандартное отклонение составило 0.977 см^{-1} . Для сравнения, в работе [33] стандартное отклонение подгонки ППЭ для молекулы CH_3F составило 0.334 см^{-1} , но там использовался более высокоуровневый базис VQZ. График, показывающий распределение ошибок (которые выражались, как разность между значениями энергии, полученных из *ab initio* расчетов, и из аналитической модели) подгонки ППЭ к аналитической форме, а также распределение *ab initio* точек по энергиям (от минимума при равновесной конфигурации), представлен на рисунке 7.

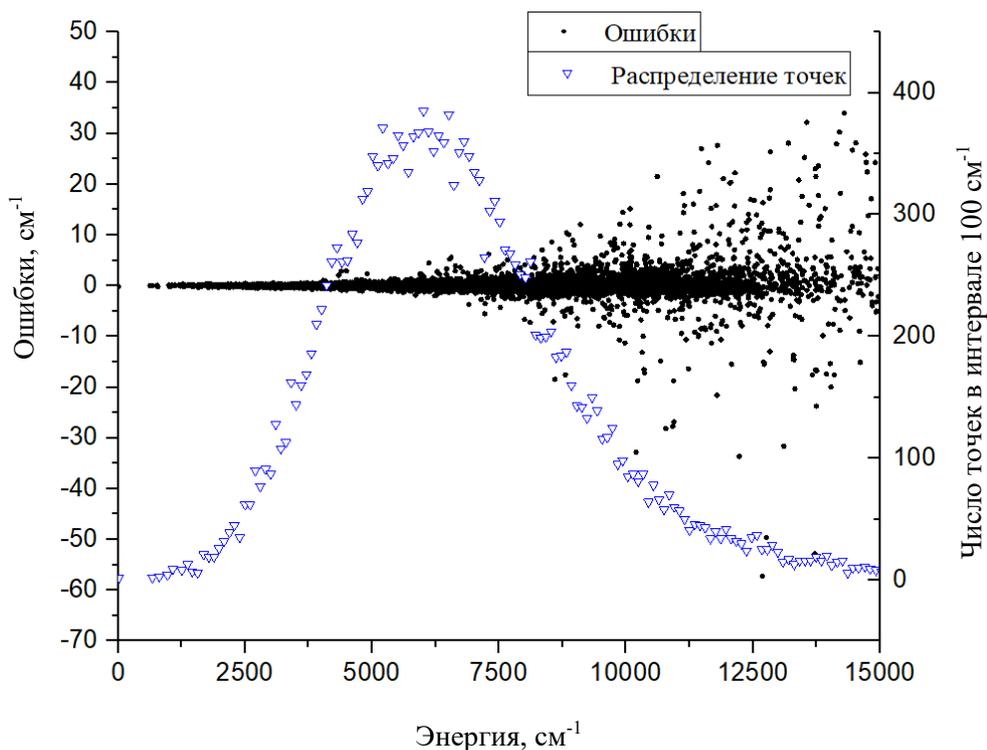


Рисунок 7 – Распределение *ab initio* точек CClF_3 по энергиям и ошибка подгонки к аналитической ППЭ в диапазоне $0\text{-}15000 \text{ см}^{-1}$

Ошибки довольно малы вплоть до 9000 см^{-1} , увеличение разброса точек при больших энергиях объясняется тем, что весовая функция (9) начинает быстро спадать для энергий выше этого порога. Улучшения полученного результата подгонки можно добиться добавлением членов более высокого порядка в разложение (6) или применение более высокоуровневого базиса при расчете сетки геометрий. Такие же графики для распределения точек по энергиям и ошибки подгонки характерны и для других молекул [32-35]. На рисунке 8 приведен график подгонки ППЭ CClF_3 к аналитическому виду в более интересной для нас области спектра (до 6000 см^{-1}), где находятся полосы поглощения большинства атмосферных газов. На 6000 см^{-1} приходится наибольшее количество точек и в области $0\text{-}6000 \text{ см}^{-1}$ наблюдается значительно меньшее отклонение, чем при больших энергиях.

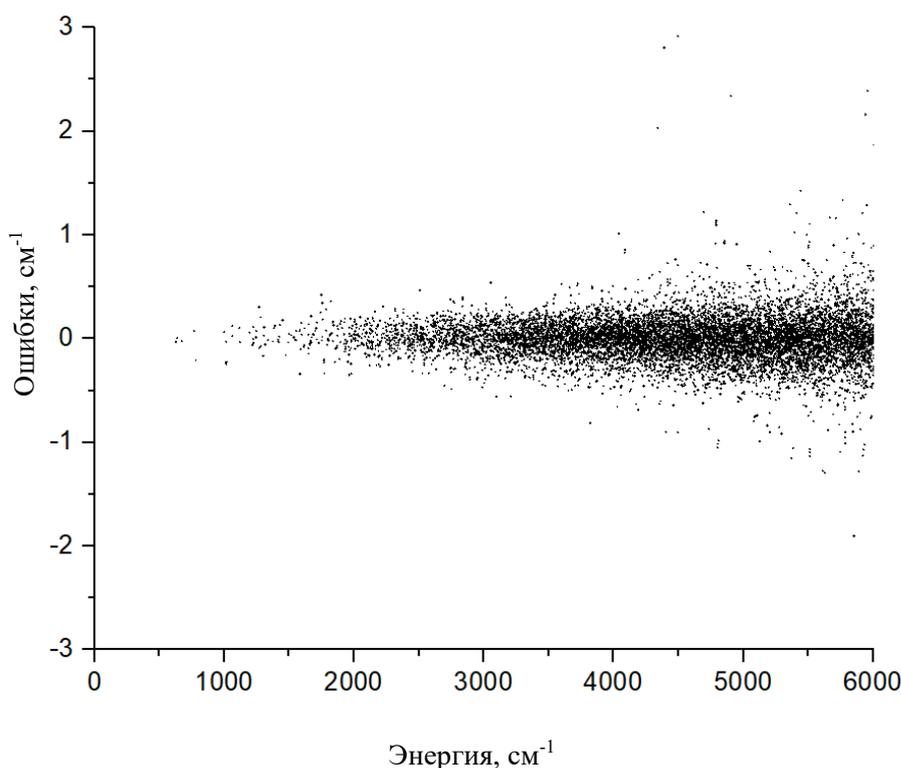


Рисунок 8 – Ошибка подгонки к аналитической ППЭ CClF_3 в диапазоне 0-6000 cm^{-1}

Классическое выражение для кинетической энергии колебаний включает скорости смещений в декартовых координатах, а потенциальная энергия зависит от приращений длин связей валентных углов относительно их равновесных значений. В связи с этим, требуется найти общий набор переменных для обоих выражений. Наиболее часто в роли колебательных переменных выбираются нормальные координаты, являющиеся линейными функциями смещений в декартовых координатах, которые аппроксимируют приращения длин связей и валентных углов в пределе бесконечно малых амплитуд. Целью введения нормальных координат является минимизация взаимодействия между модами в колебательном гамильтониане. Способ введения нормальных координат описан во многих источниках, например, в [30]. Так, переход от внутренних координат к нормальным имеет следующий вид:

$$\mathbf{r} = \mathbf{L}\mathbf{Q},$$

где \mathbf{r} – $(3N-6)$ -компонентный столбец внутренних координат, \mathbf{Q} – $(3N-6)$ -компонентный столбец нормальных координат, а \mathbf{L} – $(3N-6) \times (3N-6)$ -матрица коэффициентов с не зависящими от времени элементами. Матрица \mathbf{L} определяется так, чтобы кинетическая энергия была представлена в виде:

$$T_{vib} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \left(\frac{dQ_r}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \frac{d\tilde{\mathbf{Q}}}{dt} \frac{d\mathbf{Q}}{dt},$$

а гармоническая потенциальная энергия – в виде:

$$V_{harm} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \lambda_r Q_r^2 = \frac{1}{2} \tilde{Q} \Lambda Q,$$

где «волна» означает транспонирование, λ_r – константы, а Λ – $(3N-6) \times (3N-6)$ -мерная диагональная матрица с элементами $\Lambda_{rr} = \lambda_r$, $r = 1, 2, 3, \dots, 3N-6$.

При этом, для матриц L и Λ выполняется следующее условие [30]:

$$L^{-1} G F L = \Lambda, \quad (12)$$

где элементами матрицы F являются гармонические силовые постоянные в разложении потенциальной энергии по независимым ядерным смещениям, а элементы матрицы G зависят от атомных масс, равновесных длин связей и валентных углов. λ_r представляет собой r -е собственное значение матрицы GF , а r -й столбец матрицы L есть соответствующий собственный вектор. Таким образом, уравнение (12) можно решить относительно L и Λ , пользуясь стандартными численными методами диагонализации матриц. Столбцы матрицы L должны быть нормированы так, чтобы выполнялось:

$$L \tilde{L} = G.$$

По полученной ППЭ были вычислены колебательные уровни основного состояния энергии молекулы ($E^{Calc}(Var)$). Вариационный метод расчета, опробованный на других молекулах группы C_{3v} и T_d , описывается в работах [32-35]. Как уже было сказано ранее, эксперименты (E^{Obs}) по определению частот поглощения были проведены в работах [17-18], результаты в которых были очень схожи. Также фундаментальные частоты были вычислены в программе Gaussian ($E^{Calc}(Gaus)$) методами теории функционала плотности (density functional theory (DFT)), с функционалом $\omega B97X-D$, в базисе Попла 6-31G(d,p) [28]. Кроме того, были получены фундаментальные частоты в гармоническом приближении Ω , когда в матрице F (12) учитываются силовые постоянные до 2-го порядка. Полученные фундаментальные частоты их сравнение с экспериментом представлены в таблице 5 (экспериментальные данные были взяты из [17]).

Таблица 5 – Сравнение вычисленных фундаментальных колебательных частот молекулы $CClF_3$ с экспериментом

C_{3v}	ν	${}^\dagger E^{Obs}, \text{ см}^{-1}$	$E^{Calc}(Var), \text{ см}^{-1}$	$E^{Obs} - E^{Calc}(Var), \text{ см}^{-1}$	$E^{Calc}(Gaus), \text{ см}^{-1}$	$E^{Obs} - E^{Calc}(Gaus), \text{ см}^{-1}$	$\Omega, \text{ см}^{-1}$
E	ν_6	348,00	347,15	0,85	350,21	-2,21	353,69
A_1	ν_3	476,50*	383,37	93,13	478,60	-2,1	391,52
E	ν_5	562,00	562,31	-0,31	567,85	-5,85	572,24

Продолжение таблицы 5

C_{3v}	ν	$E^{Obs}, \text{см}^{-1}$	$E^{Calc}(\text{Var}), \text{см}^{-1}$	$E^{Obs} - E^{Calc}(\text{Var}), \text{см}^{-1}$	$E^{Calc}(\text{Gaus}), \text{см}^{-1}$	$E^{Obs} - E^{Calc}(\text{Gaus}), \text{см}^{-1}$	$\Omega, \text{см}^{-1}$
A_1	ν_2	785,00	770,13**	14,87	792,59	-7,59	767,34
A_1	ν_1	1109,00	1091,80	17,20	1130,64	-21,64	1117,73
E	ν_4	1212,00	1238,59	-26,59	1263,59	-51,59	1270,32

† – в эксперименте была взята естественная смесь $C^{35}ClF_3$ и $C^{37}ClF_3$, а при расчетах только $C^{35}ClF_3$; * – экспериментально не наблюдалась, но наблюдалась $2\nu_3 = 953 \text{ см}^{-1}$; ** – при расчете было определено, что состояние на самом деле смешанное ($\nu_2 + \nu_3$)

Разброс значений в сравнении с экспериментальными данными может быть вызван тем, что в эксперименте была взята естественная смесь $C^{35}ClF_3$ и $C^{37}ClF_3$, а при расчетах только $C^{35}ClF_3$. Кроме того, сравнивались обертоны, полученные из вариационных расчетов ($E^{Calc}(\text{Var})$), с экспериментом (E^{Obs}) [17] (табл. 6).

Таблица 6 – Сравнение обертонов колебательных частот молекулы $CClF_3$, вычисленных из *ab initio* ППЭ, с экспериментом

C_{3v}	† ν	$E^{Obs}, \text{см}^{-1}$	$E^{Calc}(\text{Var}), \text{см}^{-1}$	$E^{Obs} - E^{Calc}(\text{Var}), \text{см}^{-1}$
E	$\nu_3 + \nu_6$	822,00	729,76	92,24
A_1	$\nu_5 + \nu_6$	910,00	908,99	1,01
E	$\nu_2 + \nu_6$	1132,00	1116,01	15,99
A_1	$\nu_2 + \nu_3$	1256,00	1126,00	130,00
E	$\nu_2 + \nu_5$	1338,00	1311,43	26,57
E	$\nu_1 + \nu_6$	1452,00	1437,84	14,16
E	$\nu_4 + \nu_6$	1580,00	1584,70	-4,70
A_1	$\nu_1 + \nu_3$	1585,00	1471,49	113,51
E	$\nu_1 + \nu_5$	1659,00	1651,79	7,21
E	$\nu_3 + \nu_4$	1660,00	1622,35	37,65
E	$\nu_4 + \nu_5$	1777,00	1795,50	-18,50
A_1	$\nu_1 + \nu_2$	1890,00	1835,53	54,47
E	$\nu_2 + \nu_4$	1989,00	1982,24	6,76
E	$\nu_1 + \nu_4$	2310,00	2325,87	-15,87

† – в эксперименте идентификация не точная, т.к. спектр был снят для двух изотопологов $C^{35}ClF_3$ и $C^{37}ClF_3$

Стоит отметить, что в данной работе вариационные расчеты частот носят предварительный характер и в дальнейшем будут уточняться.

2.2 Построение ПДМ

Если ППЭ определяет положение линий в спектре, то ПДМ характеризует интенсивности этих линий. В данной работе для расчета ПДМ был использован метод CCSD(T) в базисе aug-cc-pVTZ (AVTZ) с фиксированным положением ядер, опробованный на молекуле РН₃ в работе [39]. Дипольные моменты были рассчитаны, как производные энергии по слабому внешнему электрическому полю методом конечных разностей, при этом напряженность принимала значения -0.0002 и 0.0002 атомных единиц напряженности (1 а.е.н = 5.142·10¹¹ В/м). Варьирование модуля поля при фиксированных ядерных конфигурациях в промежутке от 0.0001 до 0.002 не привело к значительным изменениям значений дипольных моментов, результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Зависимость трех компонент дипольного момента CClF₃ от модуля внешнего электрического поля при фиксированной конфигурации ядер

Модуль поля, а.е.н.	dx	dy	dz
0.0001	0.0000000131	-0.0000000472	-0.1824662002
0.0002	0.000000114	-0.0000000597	-0.1824653896
0.0006	0.0000000705	0.0000004501	-0.1824619847
0.001	-0.0000001588	0.0000008567	-0.1824560009
0.002	-0.0000006134	0.0000033787	-0.1824296521

В данной таблице за dx, dy, dz обозначены компоненты дипольного момента вдоль осей в молекулярно-фиксированной системе координат, оси выбраны следующим образом: атом хлора лежит в начале координат, ось z направлена вдоль связи C-Cl, первый атом фтора F₁ лежит в плоскости yz, а оставшиеся два F₂ и F₃ расположены симметрично относительно оси z, расстояния между атомами и углы между связями определяются согласно таблице 2 в базисе VTZ. Представленные в таблице 6 расчеты получены с помощью программы MOLPRO, в которой все единицы измерения представлены в атомных единицах, поэтому размерностью dx, dy, dz является атомная единица дипольного момента (а.е.д.м.), что примерно соответствует 2.541 Дебая.

Алгоритм получения ПДМ, примененный в данной работе, аналогичен уже опробованному на молекуле РН₃ в [40]. Так, первым этапом построения ПДМ был расчет дипольных моментов в основном электронном состоянии в базисе AVTZ на сетке из 19990

геометрий, полученной в пункте 2.1, расчет проводился в MOLPRO. Далее производилась взвешенная подгонка к аналитической поверхности дипольного момента следующего вида:

$$\mu(r_1, r_2, r_3, r_4, \beta_1, \beta_2, \beta_3, t_{12}, t_{23}, t_{13}) = \sum_i K_i R_i^p(r_1, r_2, r_3, r_4, \beta_1, \beta_2, \beta_3, t_{12}, t_{23}, t_{13}), \quad (13)$$

где члены разложения R_i^p определялись также, как в пункте 1.2, с тем только отличием, что в элементарных радиальных функциях $\phi(r)$ (7) потенциал Морзе $\alpha = 1.45 \text{ \AA}^{-1}$ для связи C-Cl и $\alpha = 1.9 \text{ \AA}^{-1}$ для C-F, что дало лучший результат при подгонке. Были построены 549 полносимметричных тензоров R_i^p до 4-го порядка включительно.

Для взвешенной подгонки использовались весовые функции (зависящие от энергии E) типа гиперболического тангенса, аналогичные использованным в [40], имеющие вид (14)

$$\omega(E) = \frac{\tanh(-0.005(E - 9000)) + 1.002002002}{2.002002002}. \quad (14)$$

В результате была получена поверхность дипольного момента, для которой стандартное отклонение в среднем составило $0.000037 (3.7 \cdot 10^{-5})$ а.е.д.м., для сравнения в работе [40], в которой использовался базис V5Z, был достигнут результат в 0.000015 а.е.д.м. Из 549 включенных параметров K_i в (10) все были определены с достаточной статистической точностью. График распределения ошибок (в а.е.д.м.) и точек по энергиям представлен на рисунке 9, распределение точек имеет вид аналогичный рис. 7, т.к. расчет производился по той же сетке геометрических конфигураций.

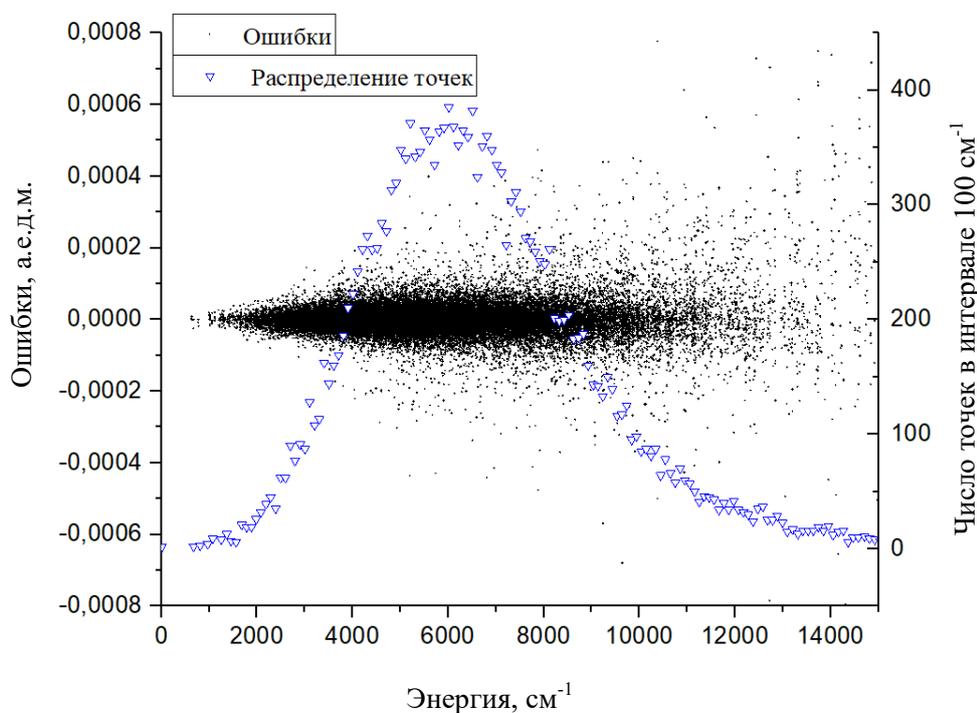


Рисунок 9 – Распределение *ab initio* точек CClF₃ по энергиям и ошибка подгонки к аналитической ПДМ в диапазоне 0-15000 см⁻¹

Ошибки (определяемые, как разность между *ab initio* значениями дипольного момента и аналитическим представлением ПДМ) довольно малы вплоть до 8000-9000 см^{-1} , увеличение разброса точек выше этого промежутка вызвано быстрым спадом весовой функции (14). Более интересный для атмосферных спектроскопических приложений диапазон спектра представлен на рисунке 10, где разброс ошибок при подгонке наименьший.

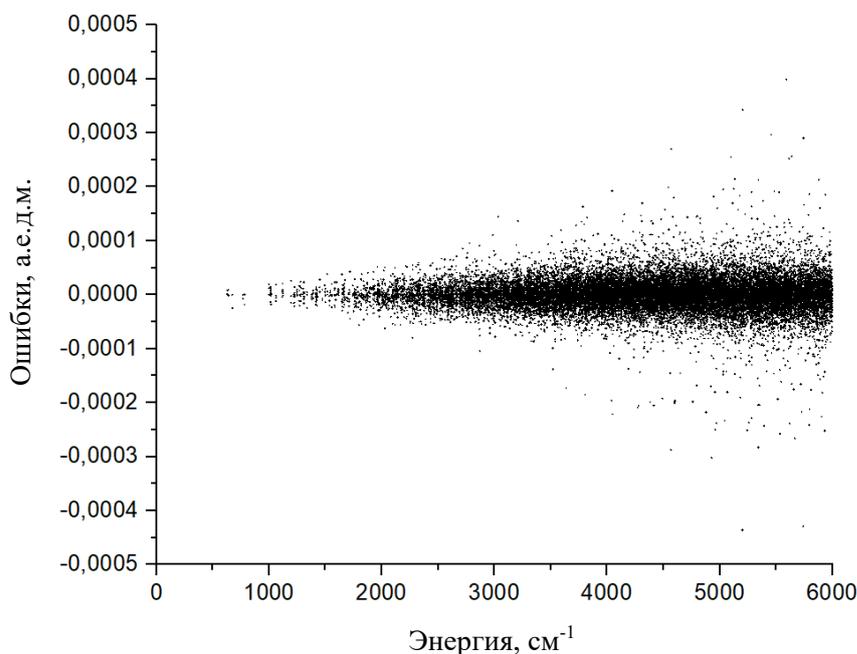


Рисунок 10 – Ошибка подгонки к аналитической ПДМ CClF_3 в диапазоне 0-6000 см^{-1}

Также была осуществлена подгонка ПДМ в нормальных координатах. Во внутренних координатах ориентация молекулы определяется 2-мя векторами, и при подгонке не было различия в стандартном отклонении в различных плоскостях, а в нормальных координатах ориентация определяется 4-мя векторами, поэтому при подгонке выделялась подгонка вдоль оси Z и в плоскости XY . На рисунке 11 представлено распределение ошибок вдоль оси OZ , для которого среднеквадратичное отклонение составило $4.5 \cdot 10^{-5}$ а.е.д.м., а на рисунке 12 – в плоскости XY , где среднеквадратичное отклонение составило $7 \cdot 10^{-5}$ а.е.д.м.

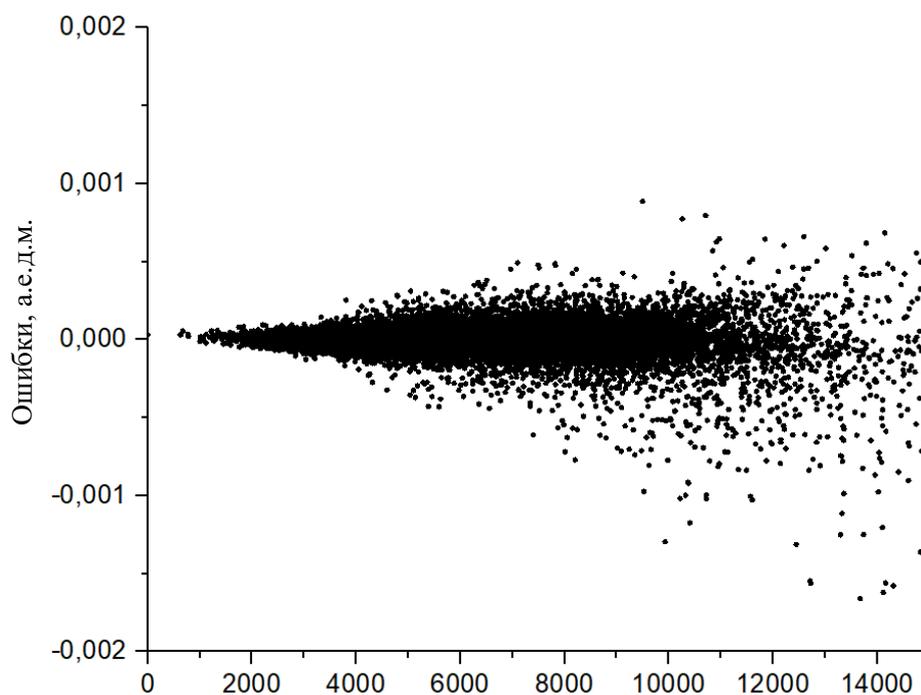


Рисунок 11 – Ошибка подгонки к аналитической ПДМ CClF_3 в нормальных координатах
вдоль оси OZ

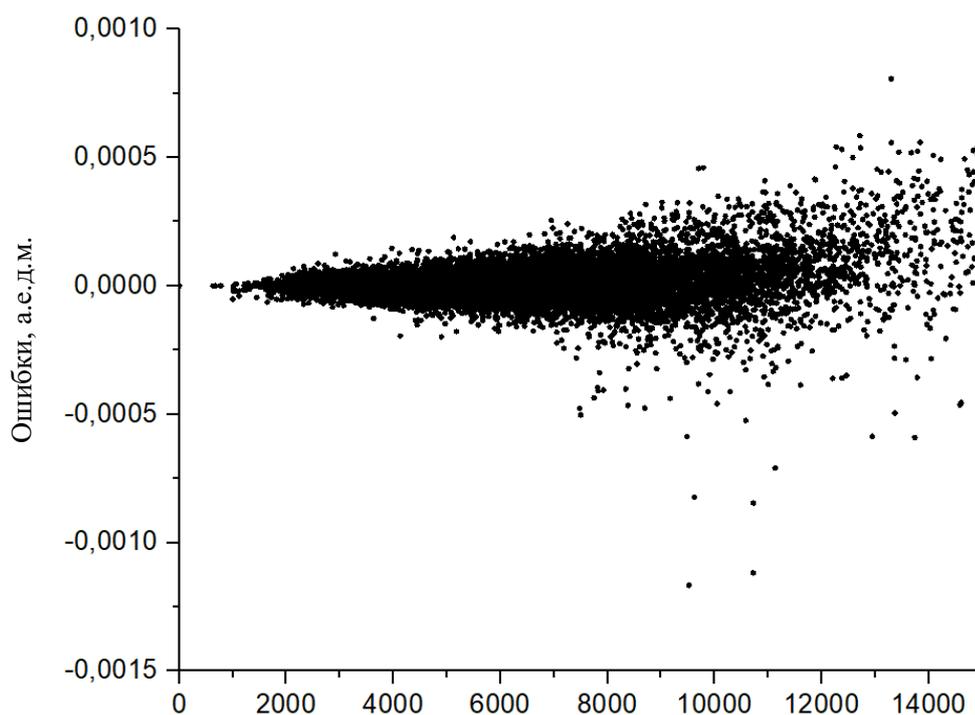


Рисунок 12 – Ошибка подгонки к аналитической ПДМ CClF_3 в нормальных координатах
вдоль осей OX и OY

3. Построение ППЭ молекулы COCl_2

Первым этапом построения ППЭ был расчет равновесной геометрии, для этого был использован метод связанных кластеров CCSD(T) . В таблице 8 приведены результаты расчетов равновесной геометрии и энергии, соответствующей минимуму потенциальной

энергии, в базисах *сс-р*CVTZ-DK (CVTZ-DK) и *сс-р*CVQZ-DK (CVQZ-DK), здесь добавка DK (Douglas-Kroll) указывает на учет релятивистских эффектов.

Таблица 8 – Равновесная геометрия молекулы COCl₂

Базис	$r_{30}, \text{Å}$	$r_{10}=r_{20}, \text{Å}$	$\beta_{10} = \beta_{20}, ^\circ$	$t, ^\circ$	E_0 , хартри
CVTZ-DK	1.178390	1.743733	124.057877	180.0	-1036.239298
CVQZ-DK	1.176267	1.738769	124.063167	180.0	-1036.245404

Как уже упоминалось выше, выбор координат, в которых будут вестись дальнейшие вычисления, очень важен на первых этапах решения задач о построении спектров молекул. В случае молекулы фосгена, также, как и для молекулы CClF₃, было принято решение использовать симметризованные координаты.

Группа симметрии COCl₂ относится к точечной группе C_{2v} , таблица характеров которой приведена в таблице 1. Осью симметрии второго порядка является связь С-О (см. рисунок 1), поворот относительно которой на 180° переводит молекулу саму в себя, σ_v и σ'_v соответственно перпендикулярная к плоскости молекулы и лежащая в ней плоскости отражения. Общая процедура получения симметризованных координат описана в пункте 1.2, у группы C_{2v} все представления являются одномерными, поэтому можно воспользоваться проекционным оператором типа (2), при этом, т.к. молекула воды также принадлежит группе C_{2v} , то оператор (2) примет вид (4). Действие проекционного оператора симметрии A_1 на изменение длины связи С-О (Δr_1 или Δr_2) дает такой же результат, что и в случае молекулы воды, т.е.

$$P^{A_1} \Delta r_1 = \left\{ \frac{1}{4} \sum_R \chi^{A_1}[R]^* R \right\} \Delta r_1 = \frac{1}{4} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_2 + \Delta r_1) = \frac{1}{2} (\Delta r_1 + \Delta r_2) = P^{A_1} \Delta r_2.$$

Аналогичный результат получаем после действия оператором P^{A_1} на приращения $\Delta \beta_1$, $\Delta \beta_2$, и Δr_3 :

$$P^{A_1} \Delta \beta_1 = P^{A_1} \Delta \beta_2 = \frac{1}{2} (\Delta \beta_1 + \Delta \beta_2); P^{A_1} \Delta r_3 = \Delta r_3,$$

где β_2 – угол между связями С-О и С-Cl₂, при этом действие P^{A_1} на торсионный угол t дает 0, т.к. он меняет знак при повороте молекулы на 180° и отражении в плоскости молекулы:

$$P^{A_1} \Delta t = \left\{ \frac{1}{4} \sum_R \chi^{A_1}[R]^* R \right\} \Delta t = \frac{1}{4} (\Delta t - \Delta t + \Delta t - \Delta t) = 0.$$

Далее, действуя проекционным оператором симметрии A_2 на внутренние координаты, получаем, что полученные выражения обращаются в нуль, например, действие на Δr_1 дает:

$$P^{A_2} \Delta r_1 = \left\{ \frac{1}{4} \sum_R \chi^{A_2}[R]^* R \right\} \Delta r_1 = \frac{1}{4} (\Delta r_1 + \Delta r_2 - \Delta r_2 - \Delta r_1) = 0,$$

что также будет верно и для остальных внутренних координат, т.е. для молекулы COCl_2 , принадлежащей группе симметрии C_{2v} , нельзя построить симметризованные координаты, преобразующиеся по неприводимому представлению A_2 . Результатом действия оператора P^{B_1} на все внутренние координаты, кроме торсионного угла, будет ноль, действие же на торсионный угол дает следующее выражение:

$$P^{B_1} \Delta t = \left\{ \frac{1}{4} \sum_R \chi^{B_1}[R]^* R \right\} \Delta t = \frac{1}{4} (\Delta t + \Delta t + \Delta t + \Delta t) = \Delta t,$$

т.е. симметрией B_1 будет обладать только симметризованная координата, соответствующую торсионному углу. Теперь остается только подействовать оператором P^{B_2} на внутренние координаты молекулы, тогда ненулевыми останутся только следующие выражения:

$$P^{B_2} \Delta r_1 = \left\{ \frac{1}{4} \sum_R \chi^{B_2}[R]^* R \right\} \Delta r_1 = \frac{1}{4} (\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_2 + \Delta r_1) = \frac{1}{2} (\Delta r_1 - \Delta r_2) = -P^{B_2} \Delta r_2,$$

$$P^{B_2} \Delta \beta_1 = \left\{ \frac{1}{4} \sum_R \chi^{B_2}[R]^* R \right\} \Delta \beta_1 = \frac{1}{4} (\Delta \beta_1 - \Delta \beta_2 - \Delta \beta_2 + \Delta \beta_1) = \frac{1}{2} (\Delta \beta_1 - \Delta \beta_2) = -P^{B_2} \Delta \beta_2.$$

Таким образом, из приведенных выше выражений можно составить набор симметризованных координат, однозначно описывающих геометрию молекулы COCl_2 , т.к. эта молекула 4-хатомная, то достаточно будет ввести 6 координат симметрии, которые после нормировки принимают вид (12):

$$\begin{aligned} S_1^{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 + \Delta r_2); S_2^{A_1} = \Delta r_3; S_3^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \beta_1 + \Delta \beta_2); \\ S_4^{B_1} &= \Delta t; \\ S_5^{B_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 - \Delta r_2); S_6^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \beta_1 - \Delta \beta_2), \end{aligned} \quad (15)$$

где верхний индекс указывает на неприводимое представление, по которому преобразуется данная координата.

Далее для построения одномерных сечений решались 2 системы, состоящие из S_1, S_5 и S_3, S_6 , в которых симметризованные координаты S_1, S_5, S_3, S_6 варьировались в некоторых диапазонах, при этом варьировалась только одна координата, а остальные полагались равными нулю, т.е. внутренние координаты принимали свои равновесные значения, аналогично решались уравнения на S_2 и S_4 . Решением данных уравнений являются внутренние координаты молекулы COCl_2 , задающие ее геометрию. Таким образом, был получен набор различных конфигураций молекулы, в которых требовалось провести расчеты потенциальной энергии, тем самым получив одномерные сечения, описывающие зависимость энергии от симметризованных координат. Расчеты проводились в программе для квантово-химических

расчетов MOLPRO в базе CVTZ-DK, графики зависимости $E(S)$ представлены на рисунках 13-16.

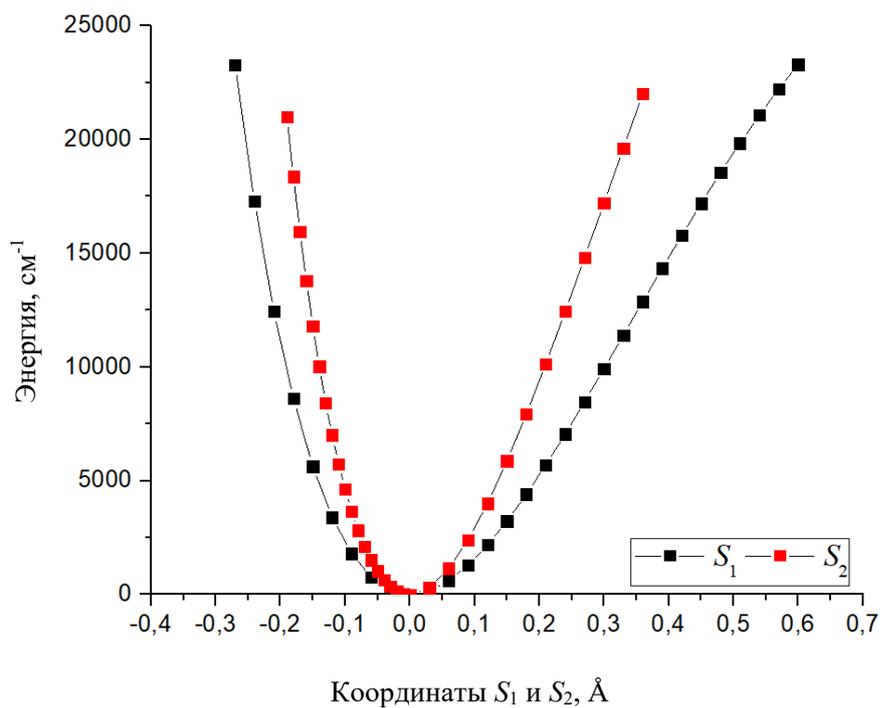


Рисунок 13 – Одномерные сечения ППЭ COCl_2 вдоль радиальных симметризованных координат S_1 и S_2

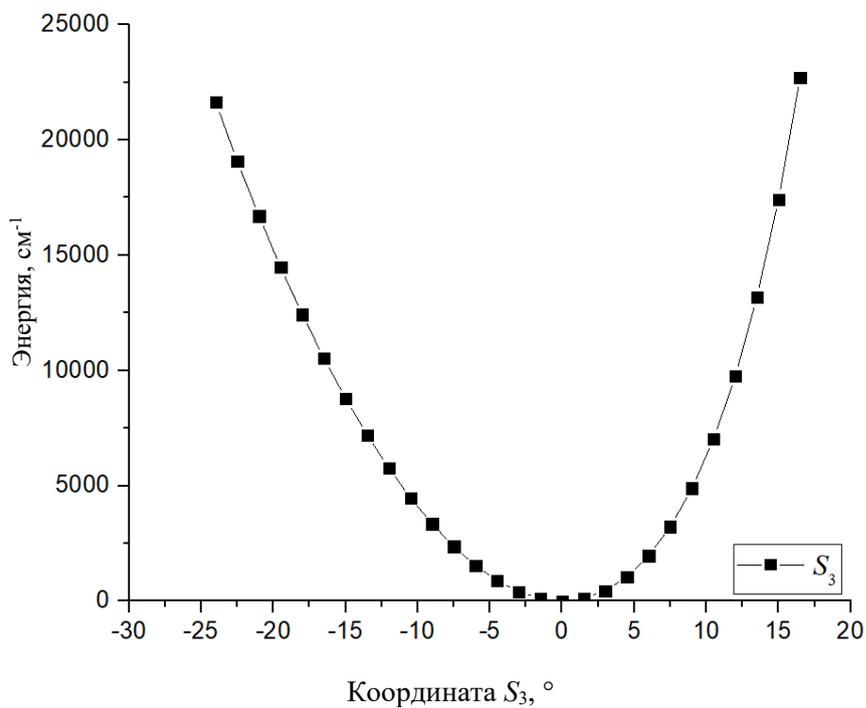


Рисунок 14 – Одномерное сечение ППЭ COCl_2 вдоль угловой симметризованной координаты S_3

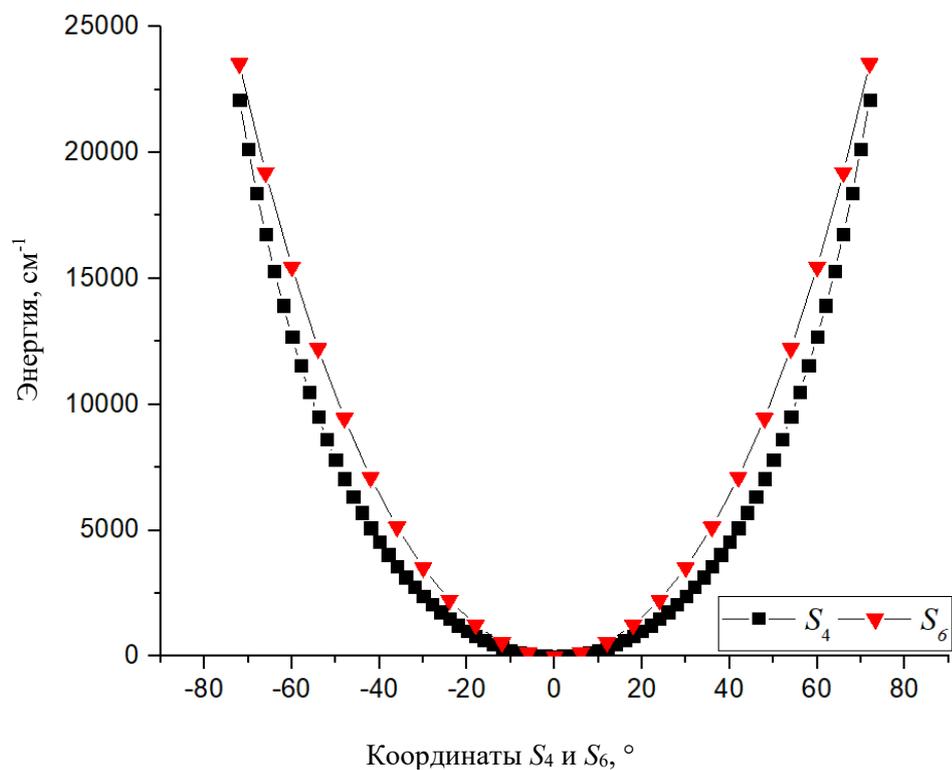


Рисунок 15 – Одномерные сечения ППЭ COCl_2 вдоль торсионной и угловой симметризованной координаты S_4 и S_6

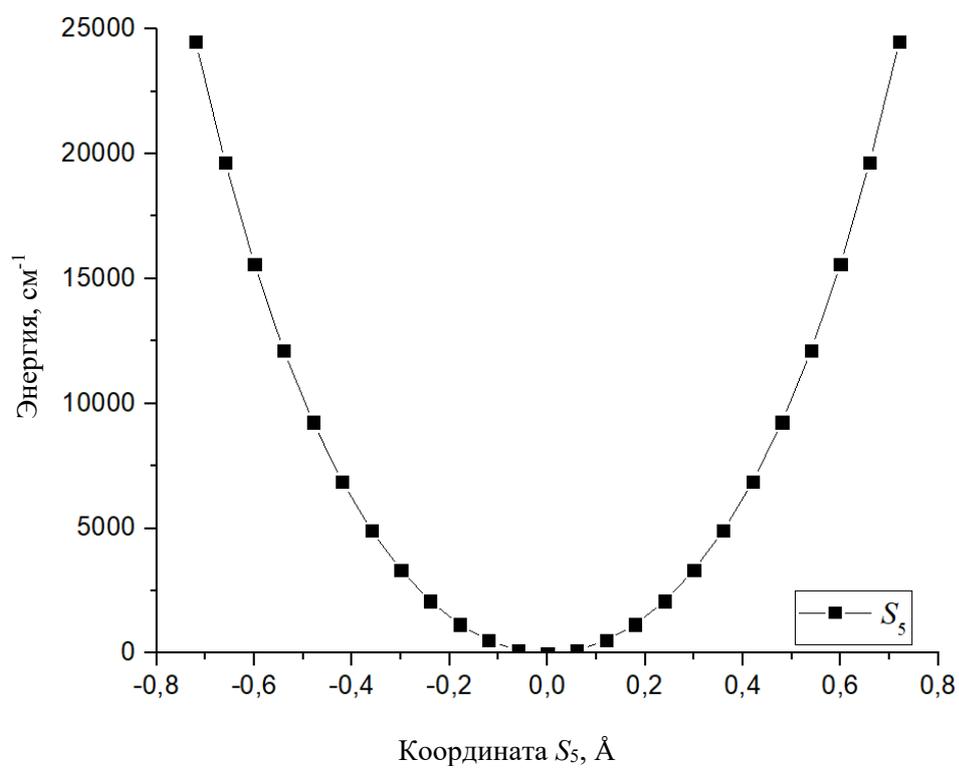


Рисунок 16 – Одномерное сечение ППЭ COCl_2 вдоль радиальной симметризованной координаты S_5

Далее сечения были разделены на положительную и отрицательную части, если сечение симметрично, то бралась только положительная часть. После чего, методом наименьших квадратов, были найдены симметризованные координаты при определённых энергиях: 1000, 2400, 4000, 7000, 11000, 15000 и 20000 см^{-1} , энергии выбирались таким образом, чтобы лучше описать дно потенциальной ямы. Результаты расчетов представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Симметризованные координаты COCl_2 для энергий 0-20000 см^{-1}

Энергия, см^{-1}	S_{1+} , Å	S_{1-} , Å	S_{2+} , Å	S_{2-} , Å	S_{3+} , °
1000	0.078311	0.068335	0.055937	0.049427	4.374095
2400	0.126620	0.102471	0.089821	0.074298	6.561405
4000	0.169830	0.128971	0.119851	0.093679	8.243523
7000	0.238790	0.164715	0.166822	0.119965	10.479761
11000	0.321860	0.199463	0.221437	0.145604	12.584533
15000	0.403704	0.226625	0.272424	0.165719	14.182992
20000	0.513916	0.254376	0.334776	0.186322	15.768099
Энергия, см^{-1}	S_{3-} , °	S_{4+} , °	S_{5+} , Å	S_{6+} , °	
1000	4.780182	19.852248	0.167540	16.164816	
2400	7.554181	30.035133	0.256619	24.897062	
4000	9.889112	37.802108	0.327205	31.924300	
7000	13.297082	47.871274	0.423740	41.719977	
11000	16.882442	56.993453	0.517611	51.471956	
15000	19.862662	63.595795	0.590753	59.217624	
20000	23.053642	69.842400	0.664563	67.171500	

Для построения сетки геометрий была применена та же техника неприводимых тензоров, как описывалось выше для молекулы CClF_3 и в работах [32-34]. Это позволило учесть полную симметрию молекулы для уменьшения количества геометрических конфигураций при расчете электронных энергий. Сетка геометрий строилась по полученным одномерным сечениям (табл. 8), причем размер сетки выбирался таким образом, чтобы максимальное количество параметров аналитической ППЭ было определено с хорошей точностью при подгонке к посчитанным *ab initio* энергиям. Построенная сетка состояла из

9482 точек и была посчитана методом связанных кластеров CCSD(T) в базисе CVTZ-DK (см. таблицу 6 с равновесной геометрией) в программе MOLPRO.

Аналитическая ППЭ была построена при помощи формализма неприводимых тензоров (см. пункт 2.1 и [32-34]). ППЭ может быть представлена в виде разложения симметризованных степеней симметризованных координат от элементарных функций, состоящих из радиальных функций типа Морзе и угловых типа синуса [41]:

$$V(r_1, r_2, r_3, \beta_1, \beta_2, t) = \sum_{ijklmn} f_{ijklmn} S_1^i S_2^j S_3^k S_4^l S_5^m S_6^n, \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{y(r_1) + y(r_2)}{\sqrt{2}}, S_2 = y(r_3), S_5 = \frac{y(r_1) - y(r_2)}{\sqrt{2}}, \\ S_4 &= \cos(t) + 1, \\ S_3 &= \frac{f(\beta_1) + f(\beta_2)}{\sqrt{2}}, S_6 = \frac{f(\beta_1) - f(\beta_2)}{\sqrt{2}}, f(\beta) = \sin(\beta - \beta_0). \end{aligned} \quad (17)$$

Функция типа Морзе $y(r) = 1 - \exp(-\alpha(r - r_0))$ с параметром $\alpha = 1.9$ использовалась в качестве радиальной. По рассчитанной сетке геометрий были построены 330 тензоров до 6-го порядка включительно, далее *ab initio* ППЭ была подогнана к аналитическому симметризованному представлению (16) с весовыми функциями, введенными в работе [38]:

$$\omega(E) = \frac{\tanh(-0.005(E - E_1)) + 1.002002002}{2.002002002}. \quad (18)$$

Аналогично (14), эта весовая функция спадает с ростом энергии E (см^{-1}), чтобы при энергиях, превышающих $E_1 = 10000 \text{ см}^{-1}$, вклад больших отклонений в сетке геометрий при подгонке к аналитической ППЭ был незначительный. Проводя подгонку к аналитической ППЭ (16) методом наименьших квадратов было определено, что с достаточной точностью были определены 246 из изначально включенных 330 параметров в разложении (16). Стандартное отклонение для всего диапазона значений составило 3.472 см^{-1} , на рисунке 17 представлен график зависимости разброса ошибок (разница между *ab initio* и вычисленными из аналитической модели ППЭ энергиями), сетка была рассчитана в довольно большом диапазоне значений (до 40000 см^{-1}) с целью рассмотрения «хвоста» потенциала, где молекула начинает вести себя непредсказуемо, отклонение рассчитанных *ab initio* точек от аналитической формы значительно (разброс точек начинает стремительно расти, начиная с $10000\text{-}11000 \text{ см}^{-1}$). На рисунке 18 представлено распределение ошибок в более интересном для изучения диапазоне, где расположено большинство ИК-полос, отклонение от аналитической ППЭ здесь значительно меньше.

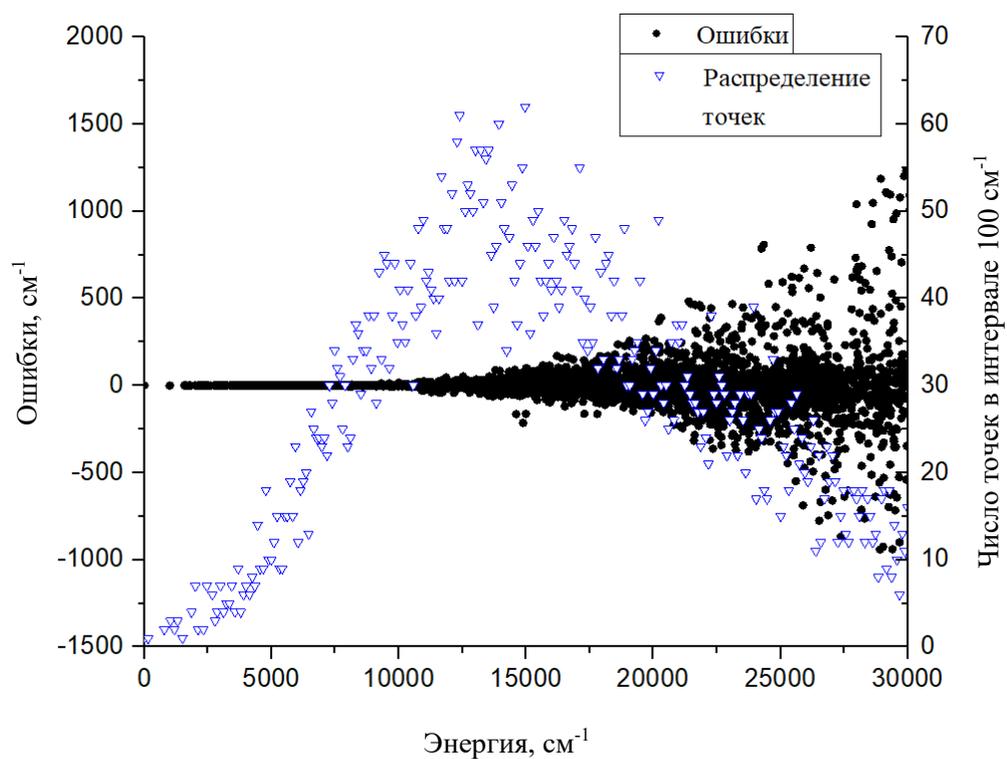


Рисунок 17 – Распределение *ab initio* точек CO_2 по энергиям и ошибка подгонки к аналитической ППЭ в диапазоне 0-15000 cm^{-1}

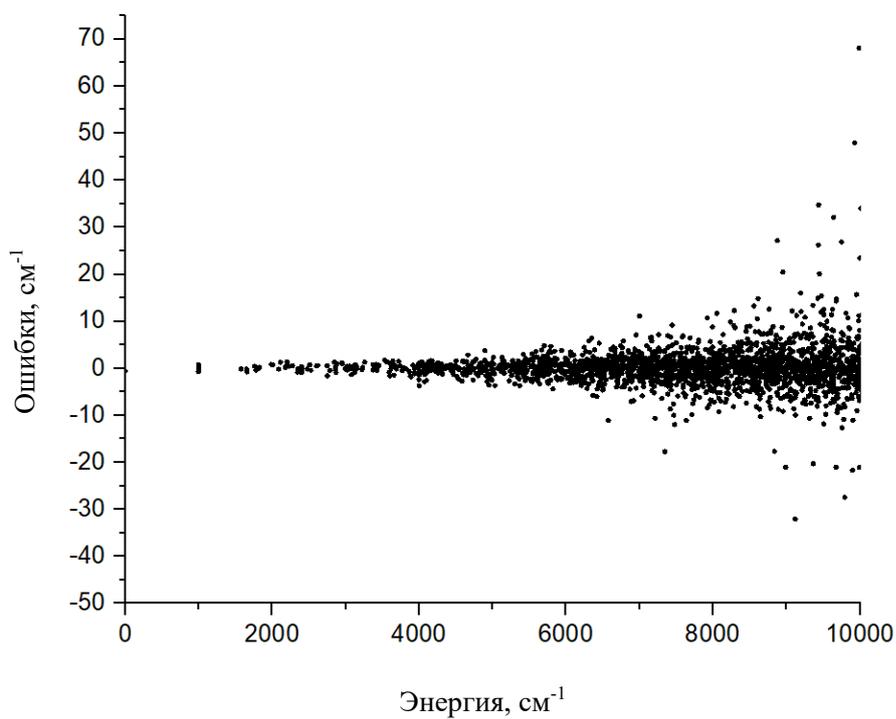


Рисунок 18 – Ошибка подгонки к аналитической ППЭ CO_2 в диапазоне 0-10000 cm^{-1}

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время интерес к изучению хлор- и фторсодержащих молекул обуславливается их высокими потенциалами глобального потепления и вносимым ими вкладом в разрушение озонового слоя. Для многих молекул данного класса представленная в существующих базах данных информация недостаточна для полноценного анализа экспериментальных спектров. Это объясняет необходимость проведения предсказательных расчётов ИК спектров методами *ab initio*.

В данной работе представлены результаты построения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и поверхности дипольного момента (ПДМ) молекулы CClF_3 с использованием квантово-химического *ab initio* метода расчета CCSD(T) в базисе aug-cc-pVTZ, а также построение ППЭ молекулы COCl_2 методом CCSD(T) в базисе cc-pCVTZ-DK. Аналитические модели ППЭ и ПДМ выбирались в форме ряда по степеням симметризованных координат, что успешно применялось ранее в отношении других пяти- и четырехатомных молекул. В ходе работы решались такие задачи, как вывод симметризованных координат для групп симметрии C_{3v} и C_{2v} , вычисление равновесных геометрий молекул в различных базисах, построение одномерных сечений и расчет энергий для сетки геометрических конфигураций, подгонка полученных сеток к соответствующему аналитическому виду ППЭ и ПДМ. В итоге были построены 9-мерные ППЭ и ПДМ молекулы CClF_3 , стандартные отклонения для которых составило, соответственно, 0.977 см^{-1} и $3.7 \cdot 10^{-5}$ а.е.д.м., а также 6-мерная ППЭ молекулы COCl_2 с величиной стандартного отклонения 3.472 см^{-1} . Также был произведен переход в нормальные координаты CClF_3 , и ПДМ была подогнана снова в новой системе координат, в плоскости XY стандартное отклонение составило $7 \cdot 10^{-5}$ а.е.д.м., а вдоль оси OZ – $4.5 \cdot 10^{-5}$ а.е.д.м. Было произведено сравнение фундаментальных колебательных частот и обертонов CClF_3 , рассчитанных вариационным методом, с экспериментом. В дальнейшем точность подгонки ППЭ и ПДМ будет повышена за счет использования более высокоуровневых базисов при расчете сетки, за счет чего также будет повышена точность определения колебательных частот и обертонов, будет построена поверхность дипольного момента COCl_2 , а также впервые будет смоделирован ИК-спектр исследуемых молекул.

Подводя итог, следует отметить, что данная работа вносит вклад в изучение спектроскопических свойств хлорфторуглеродов и фосгена, а полученные в будущем списки линий молекул CClF_3 и COCl_2 пополнят известные базы данных, что поможет исследователям при анализе экспериментальных спектров.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 The HITRAN2016 molecular spectroscopic database / I. E. Gordon [et al.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2017. – Vol. 203. – P. 3-69.
- 2 The 2015 edition of the GEISA spectroscopic database / N. Jacquinet-Husson [et al.] // J. Mol. Spectrosc. – 2016. – Vol. 327. – P. 31-72.
- 3 Submillimeter, millimeter, and microwave spectral line catalog / H. M. Pickett [et al.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 1988. – Vol. 60, is. 5. – P. 883-890.
- 4 The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS: a useful tool for astronomers and spectroscopists / H. S. P. Muller [et al.] // J. Mol. Struct. – 2005. – Vol. 742. – P. 215-227.
- 5 The ExoMol database: Molecular line lists for exoplanet and other hot Atmospheres / J. Tennyson [et al.] // J. Mol. Spectrosc. – 2016. – Vol. 327. – P. 73-94.
- 6 Rey M. TheoReTS—An information system for theoretical spectra based on variational predictions from molecular potential energy and dipole moment surfaces / M. Rey, A. V. Nikitin, Yu. L. Babikov, Vl. G. Tyuterev // J. Mol. Spectrosc. – 2016. – Vol. 327 – P. 138-158.
- 7 The virtual atomic and molecular data center (VAMDC) consortium / M. L. Dubernet [et al.] // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Physics – 2016. – Vol. 49. – P. 1-18.
- 8 Stephan K. Regulated CFCs and their alternatives / K. Stephan, R. Krauss // Heat Recovery Systems & CHP – 1993. – Vol. 13, is. 4. – P. 373-381.
- 9 Molina J. M. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone / J. M. Molina, F. S. Rowland // Nature – 1974. – Vol. 249. – P. 810-812.
- 10 Cicerone R. J. Stratospheric ozone destruction by man-made chlorofluoromethanes / R. J. Cicerone, R. S. Stolarski, S. Walters // Science – 1974. – Vol. 185. – P. 1165-1166.
- 11 Global stratospheric distribution of halocarbons / P. Fabian [et al.] // Atmospheric Environment – 1966. – Vol. 30. – P. 1787-1796.
- 12 Fabian P. Growth of Halocarbon Abundances in the Stratosphere between 1977 and 1999 / P. Fabian., R. Borchers // Adv. Space Res. – 2001. – Vol. 28, is. 7. – P. 961-964.
- 13 Temperature Dependent Infrared Cross-Sections for CFC-11, CFC-12, CFC-13, CFC-14, CFC-22, CFC-113, CFC-114, and CFC-115./ S. T. Massie [et al.] // NCAR Technical Note/TN-358+STR. – 1991. – P. 67.

- 14 The temperature dependent, infrared absorption cross-section for the chlorofluorocarbons: CFC-11, CFC-12, CFC-13, CFC-14, CFC-22, CFC-113, CFC-114, and CFC-115 / A. H. McDaniel [et al.] // *J. Atm. Chem.* – 1991. – Vol. 12. – P. 211-227.
- 15 Gas-Phase Databases for Quantitative Infrared Spectroscopy / S. W. Sharpe [et al.] // *Applied Spectroscopy.* – 2004. – Vol. 58. – P. 1452-1461.
- 16 Infrared absorption cross-sections in HITRAN2016 and beyond: Expansion for climate, environment, and atmospheric applications / R. V. Kochanov [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2019. – Vol. 230. – P. 172221.
- 17 Golden W. G. Intensities of binary overtone and combination bands in the ir spectrum of CClF_3 / W. G. Golden, D. A. Horner, J. Overend // *J. Chem. Phys.* – 1978. – Vol. 68. – P. 963-969.
- 18 Varanasi P. Infrared intensities of some chlorofluorocarbons capable of perturbing the global climate / P. Varanasi, S. Chudamani // *J. Geophys. Res.* – 1988. – Vol. 93. – P. 1666-1668.
- 19 Global phosgene observations from the Atmospheric Chemistry Experiment (ACE) mission / D. Fu [et al.] // *Geophys. Res. Lett.* – 2007. – Vol. 34: L17815.
- 20 Singh H. B. Phosgene in the ambient air // *Nature.* – 1976. – Vol. 264. – P. 428-429.
- 21 The fate of atmospheric phosgene and the stratospheric chlorine loadings of its parent compounds: CCl_4 , C_2Cl_4 , C_2HCl_3 , CH_3CCl_3 , and CHCl_3 / Kindler T. P. [et al.] // *J. Geophys. Res.-Atmos.* – 1995. – Vol. 100. – P. 1235-1251.
- 22 Toon, G. C. Atmospheric COCl_2 measured by solar occultation spectrometry / Toon G. C., Blavier J.-F., Sen B., and Drouin B. J. // *Geophys. Res. Lett.* – 2001. – Vol. 28. – P. 2835-2838.
- 23 Phosgene in the UTLS: seasonal and latitudinal variations from MIPAS observations / Massimo V. [et al.] // *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* – 2016. – Vol. 9. – P. 4655-4663.
- 24 Tchana F. K. High-resolution analysis of the ν_1 and ν_5 bands of phosgene $^{35}\text{Cl}_2\text{CO}$ and $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClCO}$ / Tchana F. K., Lafferty W. J., Flaud J.-M., Manceron L., Ndao M. // *Mol Phys.* – 2015. – Vol. 113. – P. 3241-3246.
- 25 Mirri A. M. Millimeter wave spectrum and molecular force field of tetratomic C_{2v} molecules: COCl_2 / Mirri A.M., Ferretti L., Forti P. // *Spectrochimica Acta.* – 1971. – Vol. 27A. – P. 937-946.

- 26 Equilibrium Structure and Anharmonic Potential Function of Phosgene: Microwave Spectra of Vibrationally Excited States / Yamamoto S. [et al.] // J. Mol. Spectrosc. – 1984. – Vol. 105. – P. 299-313.
- 27 Ширяев А. К. Квантовая механика и квантовая химия: учеб.-метод. пособие / А. К. Ширяев – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2010. – 120 с.
- 28 Jensen F. Introduction to Computational Chemistry / F. Jensen – 2nd ed. – Chichester: John Wiley & Sons – 2001. – 429 p.
- 29 Никитин А. В. Вычисление колебательных уровней энергии симметричных молекул из поверхности потенциальной энергии // Оптика атмосферы и океана. – 2015. – Т. 28, № 5. – С. 379-390. (27)
- 30 Банкер Ф. Симметрия молекул и спектроскопия / Ф. Банкер, П. Йенсен – Москва: Мир, 2004. – 765 с.
- 31 Bernath P. F. Spectra of Atoms and Molecules / P. F. Bernath – New-York: Oxford university press, 1995. – 400 p.
- 32 Nikitin A. V. Vibration energy levels of the PH₃, PH₂D, and PHD₂ molecules calculate from high order potential energy surface / Nikitin A. V., Holka F., Tyuterev V.I.G., Fremont J. // J. Chem. Phys. – 2009. – V. 130. – P. 244312-(1-13).
- 33 Nikitin A. V. Rotational and vibrational energy levels of methyl fluoride calculated from a new potential energy surface / Nikitin A.V., Rey M., Tyuterev V.I.G. // J. Mol. Spectrosc. – 2012. – V. 274. – P. 28-34.
- 34 Nikitin A. V. Rotational and vibrational energy levels of methane calculated from a new potential energy surface // Nikitin A.V., Rey M., Tyuterev V.I.G. // Chem. Phys. Lett. – 2011. – V. 501. – P. 179-186.
- 35 Никитин А. В. Моделирование колебательных уровней энергии метана из построенной *ab initio* поверхности потенциальной энергии // Оптика и спектроскопия. – 2009. – Т. 106, № 2. – С. 207–214.
- 36 Nikitin A. V. Improved algorithms for modeling of vibrational polyads of polyatomic molecules: application to T_D, O_H and C_{3v} molecules / Nikitin A.V., Champion J.P., Tyuterev V.I.G. // J. Mol. Spectrosc. – 1997. – Vol. 182. – P. 72-84.
- 37 Жилинский Б. И. Метод неприводимых тензорных операторов в теории спектров молекул / Б. И. Жилинский, В. И. Перевалов, Вл. Г. Тютереv; Отв. ред. Ю. С. Макушкин; АН

СССР, Сиб. отд-ние, Ин-т оптики атмосферы. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение. – 1987. – 230,[3] с.: ил.

38 Schwenke D.W. Vibrational energy levels for CH₄ from an ab initio potential / Schwenke D.W., Partridge H. // Spectrochim. Acta A. – 2001. – Vol. 57, is. 4. – P. 887-895.

39 Yurchenko S. N. *Ab initio* dipole moment and theoretical rovibrational intensities in the electronic ground state of PH₃ / Yurchenko S.N., Carvajal M., Thiel W., Jensen P. // J. Mol. Spectrosc. – 2006. – Vol. 239. – P. 71-87.

40 Nikitin A.V. High order dipole moment surfaces of PH₃ and ab initio intensity predictions in the Octad range / Nikitin A.V., Rey M., Tyuterev V.I.G. // J. Mol. Spectrosc. – 2014. – Vol. 305. – P. 40-47.

41 Nikitin A.V. Vibrational levels of formaldehyde: Calculations from new high precision potential energy surfaces and comparison with experimental band origins / Nikitin A.V., Protasevich A.E., Rodina A.A., Rey M., Tajti A., Tyuterev V.G. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2021. – Vol. 260. – P. 1-13.

Отчет о проверке на заимствования №1



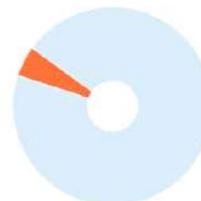
Автор: malyshev.danil13@gmail.com / ID: 7750922
 Проверяющий: (malyshev.danil13@gmail.com / ID: 7750922)
 Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат» - users.antiplagiat.ru

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 5
 Начало загрузки: 12.06.2021 10:52:37
 Длительность загрузки: 00:00:01
 Имя исходного файла: ДИПЛОМ-converted.pdf
 Название документа: ДИПЛОМ-converted
 Размер текста: 65 кБ
 Символов в тексте: 67063
 Слов в тексте: 8380
 Число предложений: 647

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Начало проверки: 12.06.2021 10:52:39
 Длительность проверки: 00:00:03
 Комментарии: не указано
 Модули поиска: Интернет



Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
 Самоцитирования — доля фрагментов текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника, автором или соавтором которого является автор проверяемого документа, по отношению к общему объему документа.
 Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты, общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.
 Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.
 Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.
 Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которому шла проверка, по отношению к общему объему документа.
 Заимствования, самоцитирования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.
 Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Источник	Актуален на	Модуль поиска
[01]	3%	КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ - PDF http://docplayer.ru	21 Окт 2018	Интернет
[02]	1,58%	Скачать pdf-версию статьи http://sibran.ru	18 Июл 2020	Интернет
[03]	0,65%	Introduction https://atmos-meas-tech.net	21 Мар 2020	Интернет