

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



**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД  
ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ ПОДГОТОВЛЕННОЙ  
НАУЧНО-КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ (ДИССЕРТАЦИИ)  
“Высокоточные квантовохимические расчеты спектров молекулярной  
системы HCN/HNC”**

**Аспирант:**

Махнев Владимир Юрьевич

---

(подпись аспиранта)

**Научный руководитель:**

Полянский Олег Львович

канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр.

---

(подпись научного руководителя)

**Направление подготовки:**

03.06.01 Физика и астрономия

**Направленность (профиль) подготовки:**

01.04.03 Радиофизика

**Форма обучения:** очная

## Общая характеристика работы

Органические молекулы играют важную роль в химии областей формирования планет. Эти молекулы являются первичным шагом к формированию пребиотических молекул, которые в конечном итоге ведут к образованию жизни. Они также оказываются важными “следами” физических и химических условий, имеющих место быть в околопланетных дисках (см. обзорные работы [1; 2]). Одной из таких молекул является синильная кислота – HCN. Она представляет собой важный реагент для создания более сложных азотосодержащих молекул, составляющих блоки аминокислот, таких, как аденин (см. например, работу Уолша *et al.* [3]). С другой стороны, вместе с ацетиленом (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) и метаном (CH<sub>4</sub>), HCN – одна из базовых молекул для создания большинства более сложных углеродных органических соединений в целом.

Исследование синильной кислоты и её изомера также имеет непосредственное приложение на стыке физики и химии. Молекулы HCN/HNC, а точнее говоря, молекулярная система [H,C,N] в целом, является хорошей системой-прототипом для многих сфер химической физики. В этом смысле определение высоковозбужденных колебательных состояний этой системы представляет особый интерес (работа Меллау [4]). Результаты спектроскопических исследований подобных состояний будут неразрывно связаны с необходимостью разработки соответствующих теоретических методов:

- в теории связанных состояний для молекул с более чем двумя атомами;
- при рассмотрении пределов модельных основ квантовой химии, электронных потенциальных поверхностей;
- при моделировании высокоамплитудных колебаний: колебания атома Н вокруг центра CN являются модельной системой для подобных высокоамплитудных и высокоэнергичных колебаний;
- в теории химических реакций: реакция изомеризации HCN – HNC является одной из самых простых моделей химических реакций и одной из моделей-прототипов для изучения унимолекулярных реакций.

Система [H,C,N] отличается от других простых органических соединений. У нее есть два изомера, HCN и HNC, последний из которых находится всего на  $\approx 0.6$  эВ выше первого по энергии, с барьером между ними около 2 эВ (при величине энергии диссоциации более 5 эВ). В 1971 году HNC был впервые обнаружен в газовой фазе в межзвездном пространстве (работа Снудер *et al.* [5]). С тех пор два изомера были замечены во множестве различных астрономических объектов, таких как диффузные и полупрозрачные межзвездные облака ([6; 7]), плотные межзвездные облака ([8–10]), области формирования звезд ([11]), протопланетные диски ([12]), околозвездные оболочки вокруг эволюционирующих звезд ([13; 14]), сферические ядра галактического центра ([15]), внешние галактики ([16; 17]), а также в кометах ([18]) и атмосферах планет ([19; 20]). К текущему моменту ясно, что HCN – одна из самых распространенных многоатомных молекул в межзвездном и околозвездном пространстве, и учёт её распространенности необходим в большинстве астрофизических исследований. Особенностью определения состава (зачастую, газового) различных космических объектов с целью исследования их эволюции является большое количество возможных соединений и весьма экзотических условий, в которых они находятся. Экспериментальное моделирование спектров в необходимых широких температурных и частотных диапазонах не представляется возможным, и теоретический расчет из первых принципов представляется единственным доступным решением данной проблемы.

**Целью** данной работы является квантомеханический расчет системы [H,C,N]. Результатом подобного расчета должен являться список частот и интенсивностей переходов, который должен включать все возможные переходы во всем выбранном спектральном диапазоне с уровнем точности центров линий переходов порядка  $1 \text{ см}^{-1}$  и интенсивностей линий меньше 5%.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Построить поверхность потенциальной энергии из первых принципов (*ab initio*).
2. Рассчитать колебательно-вращательные уровни энергии и волновые функции и, как следствие, частоты переходов системы.
3. Построить *ab initio* поверхность дипольного момента системы.

4. Рассчитать интенсивности переходов системы.
5. Составить список линий переходов из получившихся ранее частот и интенсивностей переходов.
6. Провести анализ особенностей получившегося списка линий.

#### **Научная новизна:**

1. Впервые метод *ab initio* расчетов колебательно-вращательных уровней (Полянский *et al.* [21], Кюберис [22]) был применен на 14-электронную систему HCN/HNC.
2. Впервые процедура оценки точности расчетов интенсивностей переходов и их совершенствования за счет улучшения используемой поверхности потенциальной энергии, описанное в работе с молекулой CO<sub>2</sub> (Полянский *et al.* [23]) была проведена для молекулы HCN.
3. Впервые наложение полос колебаний неосновного изотополога H<sup>13</sup>CN вблизи 6500 см<sup>-1</sup> было однозначно разрешено благодаря новому списку линий переходов, созданному на основе новых поверхностей: оптимизированной поверхности потенциальной энергии и *ab initio* поверхности дипольного момента.

**Практическая значимость** работы заключается в открывающихся возможностях анализа за высокоточных спектров для частот вплоть до ближнего ИК-диапазона. Объектами в таком анализе могут быть как атмосферные измерения, так и ряд космических объектов, указанный ранее. Помимо этого, сама поверхность потенциальной энергии может быть использован для исследования динамики унимолекулярных реакций и переходных состояний.

**Методология и методы исследования.** Основным приближением, примененным в данной работе, является приближение Борна-Оппенгеймера и поправки к данному приближению. В электронных расчетах был задействован метод мультikonфигурационного взаимодействия (MRCI), показавший хорошие результаты в работах с молекулами воды [21], H<sub>2</sub>F<sup>+</sup> [24] и аммиака [25]. Расчет ядерной задачи проведен при помощи программного пакета DVR3D [26], параметры расчетов с которым приведены в излагаемой работе. Для расчета дипольных моментов также был задействован метод внешнего поля, преимущества которого перед методом ожидаемых значений были многократно подтверждены [27–29].

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Применение предложенного нового метода квантовохимических расчетов “из первых принципов” к 14-электронной системе HCN/HNC для построения новой *ab initio* поверхности потенциальной энергии позволило на порядок улучшить результаты расчетов колебательно-вращательных уровней вплоть до энергий менее 25000 см<sup>-1</sup>. В частности, применение всех пунктов метода позволили достичь точности описания колебательно-вращательных уровней энергии 4 изотопологов HCN в диапазоне энергий до 7800 см<sup>-1</sup>, в котором имеется большой набор экспериментальных данных, в размере  $\sigma = 0.3$  см<sup>-1</sup>.
2. Повышение точности расчетов интенсивностей полос фундаментальных и ряда смешанных колебаний было достигнуто в результате совмещения метода *ab initio* расчетов для построения поверхности дипольного момента и оптимизации новой *ab initio* ППЭ. Величины отклонений рассчитанных интенсивностей от экспериментальных значений составляют порядка 1% для изгибных колебаний и колебаний растяжения связи Н–С.
3. Для расчетов интенсивностей в системе HCN/HNC с величиной отклонения от экспериментальных значений порядка 1% были выявлены дополнительные требования к ППЭ и ПДМ, а именно к числу дипольных моментов, требующемуся для построения ПДМ, и к качеству ППЭ, которое определяется через точность расчетов уровней и волновых функций.

В папке Documents можно ознакомиться в решении совета из Томского ГУ в файле Def\_positions.pdf, где обоснованно даются рекомендации по формулировкам защищаемых положений.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается изложенными в работе многочисленными сравнениями теоретически рассчитанных спектров с экспериментальными данными, как хорошо известными, так и с новыми, полученными с современных экспериментальных

установок. Соответствие результатов с работами других авторов было установлено для всех сравниваемых объектов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на: перечисление основных конференций, симпозиумов и т. п.:

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

**Личный вклад.** Автор принимал активное участие во всех этапах работы. Автором были построены поверхности потенциальной энергии и дипольного момента, была проведена оптимизация ППЭ, была проанализированы и систематизированы для работы источники экспериментальных данных, были исследованы и изложены особые случаи в поведении спектров.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 11 печатных изданиях, 2 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 9 — в тезисах докладов.

## Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, приводится обзор научной литературы по изучаемой проблеме, формулируется цель, ставятся задачи работы, излагается научная новизна и практическая значимость представляемой работы. В последующих главах сначала описывается общий метод *ab initio* расчетов и этапов построения списка линий переходов, а потом идёт их последовательное использование: построение поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента и расчет списка линий переходов.

**Первая глава** посвящена описанию основных методов квантовохимических методов расчетов спектров, примененных в излагаемой работе. Проведен краткий обзор основного адиабатического приближения – приближения Борна-Оппенгеймера, представлен и объяснен основной метод расчетов “из первых принципов”, примененный для объекта исследования работы – молекулярной системе HCN/HNC.

**Вторая глава** посвящена описанию расчета частот переходов в молекулярной системе HCN/HNC. В ней описано построение поверхности потенциальной энергии “из первых принципов” согласно описанному ранее методу, а также сравнение получаемых колебательно-вращательных уровней энергии с экспериментальными значениями. Помимо этого, изложены результаты расчетов характерных энергий системы – предела диссоциации и энергии изомеризации. Ещё в главе описано проведение процедуры оптимизации поверхности и итоги этой процедуры, а именно сравнение получившихся колебательно-вращательных уровней энергии с экспериментальными. Изложенные во второй главе результаты опубликованы в статье [1] и тезисах конференций [3-5,8,9], а также в первой части статьи [2].

**Третья глава** посвящена описанию расчетов интенсивностей переходов в молекулярной системе HCN/HNC. В ней описано построение поверхности дипольного момента “из первых принципов” по принципам описанного ранее метода с указанными изменениями, а также сравнение

полученных с помощью построенной поверхности интенсивностей переходов с экспериментальными значениями. Изложенные в третьей главе результаты опубликованы во второй части статьи [2] и тезисах конференций [6,10]

В **четвертой главе** приведено описание построения списка линий переходов молекулярной системы HCN/HNC. Также были охвачены общие вопросы, связанные со списками линий, таких, как требований к ним и их основные приложения. Ещё в главе были описаны особые случаи поведения спектра и расширение списка линий за счет неосновного изотополога. Изложенные в четвертой главе результаты опубликованы во третьей части статьи [2] и тезисах конференций [7,11].

В **заклучении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. Метод *ab initio* расчетов колебательно-вращательных уровней энергии, впервые изложенный в работе Полянского *et al.* [21] и примененный к молекуле H<sub>2</sub>O, был использован для молекулярной системы HCN/HNC. Результатом применения метода на объект с большим числом электронов, чем в воде, оказалась новая *ab initio* поверхность потенциальной энергии (ППЭ) системы HCN/HNC. Расчет уровней энергии молекулы HCN и HNC с указанной ППЭ позволил достичь точности, на порядок превышающей предыдущие *ab initio* расчеты уровней и частот системы (ван Моурик *et al.* [30]) и расчеты с оптимизированной ППЭ (Варандас *et al.* [31]). Применение выбранных пунктов метода позволило достичь среднеквадратичного отклонения уровней энергии HCN до 7800 см<sup>-1</sup> порядка  $\sigma = 0.3$  см<sup>-1</sup>.
2. Оптимизация новой *ab initio* ППЭ имеющимися наборами экспериментальных данных (Меллау *et al.* [4; 32–34]) была выполнена методом добавочной поверхности к имеющемуся потенциалу. Получившаяся точность колебательно-вращательных уровней энергии HCN и HNC оказалась возможной при стечении нескольких факторов: применения новой точной *ab initio* ППЭ в качестве хорошей стартовой точки, выбора метода оптимизации, наличия большого набора экспериментальных данных. Уровни энергии HCN и HNC до 7800 см<sup>-1</sup> были воспроизведены с рекордной точностью  $\sigma = 0.037$  см<sup>-1</sup> и  $\sigma = 0.27$  см<sup>-1</sup> соответственно.
3. Метод *ab initio* расчетов был применен также для построения поверхности дипольного момента (ПДМ) молекулы HCN. Проведенные расчеты интенсивностей переходов в диапазоне от 0 до 8000 см<sup>-1</sup> были выполнены с новой ПДМ и с различными ППЭ. Была показана необходимость использования оптимизированной ППЭ для расчета интенсивностей с погрешностью порядка 1%. Указанный порядок погрешностей измерений был достигнут для двух из трех фундаментальных колебаний молекулы. Также для ряда колебательных полос было достигнуто улучшение описания интенсивностей переходов в сравнении с получаемыми значениями из расчетов с задействованием предшествующих ПДМ.
4. Результаты расчетов уровней энергии и интенсивностей переходов позволили рассчитать списки линий переходов молекулы HCN и её изотополога H<sup>13</sup>CN в диапазоне от 0 до 8000 см<sup>-1</sup> с погрешностью описания частот порядка 0.03 см<sup>-1</sup> и погрешностью описания интенсивностей основных переходов  $\approx 2$ -5%. Указанная точность списка линий переходов позволила правильно разрешить наложение двух колебательно-вращательных полос в районе 6500 см<sup>-1</sup> (первого обертона колебания растяжения связи Н–С и соответствующей “горячей” полосе) и провести верное сравнение с экспериментальными данными для данного частотного диапазона (Гуау *et al.* [35]).
5. Экзотическое поведение диаграммы спектра полосы фундаментального колебания тройной связи С–N было проанализировано и уточнено с применением новых расчетов списков линий переходов. Для качественного описания указанного поведения был применен аппарат расчетов колебательно-вращательного взаимодействия и соответствующих дипольных моментов переходов. Положение минимума было уточнено, также как произведение первой константы Германа-Уоллеса для указанной полосы. Помимо этого, интенсивности переходов в Р-ветви полосы были описаны более чем вдвое точнее по

сравнению с предыдущими расчетами. Дальнейшее изучение указанного феномена предполагается в будущих работах.

Полученные в рамках излагаемой работы ППЭ, ПДМ, списки линий переходов рекомендуются к применению в ряде исследований, из которых можно выделить атмосферные измерения, идентификацию молекулярной системы HCN/HNC в ряде космических объектов, химические исследования динамики уномолекулярных реакций на указанной прототипной системе.

Перспективами в изучении указанной системы служат работа в нескольких направлениях. Во-первых, изложенная в работе ППЭ может быть расширена для расчетов частот переходов вплоть до диссоциации системы. Расчеты энергии диссоциации из главы ?? свидетельствуют о применимости метода *ab initio* расчетов на диапазоны выше исследованных в работе. Во-вторых, расчет околобарьерных состояний и анализ их динамики. Работа Меллау *et al.* [36] открыла возможность подобного анализа исходя из набора *ab initio* данных. Полученное улучшение точности в данной работе будет способствовать подобным исследованиям и приводить к выявлению более тонких эффектов. В-третьих, уточнение параметров расчетов в изложенном методе может способствовать улучшению описания интенсивностей ряда полос. На примере полосы колебания растяжения C–N были наглядно отмечены все факторы, влияющие на расчеты интенсивностей и воздействие на них с целью улучшения результата есть естественное развитие в данном направлении.

При использовании пакета `biblatex` список публикаций автора по теме диссертации формируется в разделе «Публикации.» файла `../common/characteristic.tex` при помощи команды `\nocite`

## Публикации автора по теме диссертации

1. High accuracy *ab initio* calculations of rotation-vibration energy levels of the HCN/HNC system / V. Y. Makhnev [и др.]. — 2018.
2. A new spectroscopically-determined potential energy surface and *ab initio* dipole moment surface for high accuracy HCN intensity calculations / V. Y. Makhnev [и др.]. — 2018.
3. Global *ab initio* potential energy surface for the isomerising HCN-HNC system / V. Y. Makhnev [и др.] // The 24rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic. — 2016.
4. Global *ab initio* potential energy surface for the isomerising HCN-HNC system / V. Y. Makhnev [и др.] // 3th ASA Conference (united with 14th HITRAN Conference), Reims, France. — 2016.
5. Room-temperature HCN/HNC line-list, part I: potential energy surface / V. Y. Makhnev [и др.] // The 25th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Helsinki, Finland. — 2017.
6. A room-temperature HCN line list with a new dipole moment surface / V. Y. Makhnev [и др.] // The 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Bilbao, Spain. — 2018.
7. Extra high accuracy fitting of the PES for sub-percent calculation of intensities / O. L. Polyansky [и др.] // 74th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Illinois, USA. — 2018.
8. Махнев, В. Ю. Высокоточные *ab initio* расчеты колебательно-вращательных уровней энергии системы HCN/HNC / В. Ю. Махнев, О. Л. Полянский // 22-ая Сессия молодых учёных, Нижний Новгород. — 2017.
9. Махнев, В. Ю. Высокоточные *ab initio* расчеты колебательно-вращательных уровней энергии системы HCN/HNC / В. Ю. Махнев, О. Л. Полянский // 21-ая научная конференция по радиофизике (секция "Общая физика"), Нижний Новгород. — 2017.
10. Расчеты интенсивностей и изучение их особенностей на примере молекулы HCN / В. Ю. Махнев [и др.] // 23-ая Сессия молодых учёных, Нижний Новгород. — 2018.

11. Особенности интенсивностей молекулы HCN: расчет и сравнение с измерениями / В. Ю. Махнев [и др.] // 22-ая научная конференция по радиофизике (секция "Общая физика"), Нижний Новгород. — 2018.

## Список литературы

1. *Bergin, E. A.* Cold dark clouds: the initial conditions for star formation / E. A. Bergin, M. Tafalla // *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* — 2007. — Т. 45. — С. 339–396.
2. *Pontoppidan, H.* Det forjættede land: Med forord af Kristian Bang Foss / H. Pontoppidan. — Gyldendal A/S, 2014.
3. *Walsh, G.* Biopharmaceutical benchmarks 2014 / G. Walsh // *Nature biotechnology.* — 2014. — Т. 32, № 10. — С. 992.
4. *Mellau, G. C.* Complete experimental rovibrational eigenenergies of HNC up to  $3743\text{ cm}^{-1}$  above the ground state / G. C. Mellau. — 2010.
5. *Snyder, L. E.* Observations of Radio Emission from Interstellar Hydrogen Cyanide / L. E. Snyder, D. Buhl. — 1971.
6. *Liszt, H.* Comparative chemistry of diffuse clouds-II. CN, HCN, HNC, CH<sub>3</sub>CN & N<sub>2</sub>H<sup>+</sup> / H. Liszt, R. Lucas // *Astronomy & Astrophysics.* — 2001. — Т. 370, № 2. — С. 576–585.
7. *Turner, B.* The Physics and Chemistry of Small Translucent Molecular Clouds. VIII. HCN and HNC / B. Turner, L. Pirogov, Y. Minh // *The Astrophysical Journal.* — 1997. — Т. 483, № 1. — С. 235.
8. A Study of the Physics and Chemistry of TMC-1 / P. Pratap [и др.] // *the Astrophysical Journal.* — 1997. — Т. 486, № 2. — С. 862.
9. Abundances of HCN and HNC in dark cloud cores / T. Hirota [и др.]. — 1998.
10. Nitrogen chemistry and depletion in starless cores / P. Hily-Blant [и др.] // *Astronomy & Astrophysics.* — 2010. — Т. 513. — A41.
11. A study of HCN, HNC and their isotopomers in OMC-1. I-Abundances and chemistry / P. Schilke [и др.] // *Astronomy and Astrophysics.* — 1992. — Т. 256. — С. 595–612.
12. HNC in Protoplanetary Disks / D. Graninger [и др.] // *The Astrophysical Journal Letters.* — 2015. — Т. 807, № 1. — С. L15.
13. *Bujarrabal, V.* Molecular observations of O-and C-rich circumstellar envelopes / V. Bujarrabal, A. Fuente, A. Omont // *Astronomy and Astrophysics.* — 1994. — Т. 285. — С. 247–271.
14. Unveiling the dust nucleation zone of IRC+ 10216 with ALMA / J. Cernicharo [и др.] // *The Astrophysical journal letters.* — 2013. — Т. 778, № 2. — С. L25.
15. Chemical features in the circumnuclear disk of the Galactic center / N. Harada [и др.] // *Astronomy & Astrophysics.* — 2015. — Т. 584. — A102.
16. *Gao, Y.* HCN survey of normal spiral, infrared-luminous, and ultraluminous galaxies / Y. Gao, P. M. Solomon // *The Astrophysical Journal Supplement Series.* — 2004. — Т. 152, № 1. — С. 63.
17. Detection of HNC and tentative detection of CN at  $z = 3.9$  / M. Guélin [и др.] // *Astronomy & Astrophysics.* — 2007. — Т. 462, № 3. — С. L45–L48.
18. Hydrogen isocyanide in comet 73P/Schwassmann-Wachmann (fragment B) / D. Lis [и др.] // *The Astrophysical Journal.* — 2008. — Т. 675, № 1. — С. 931.
19. First detection of hydrogen isocyanide (HNC) in Titan's atmosphere / R. Moreno [и др.] // *Astronomy & Astrophysics.* — 2011. — Т. 536. — С. L12.
20. Detection of an atmosphere around the super-Earth 55 Cancri e / A. Tsiaras [и др.]. — 2016.

21. Calculation of rotation-vibration energy levels of the water molecule with near-experimental accuracy based on an *ab initio* potential energy surface / O. L. Polyansky [и др.]. — 2013.
22. *Кюберис, А. А.* Колебательно-вращательные спектры малых молекул: высокоточные расчеты методами квантовой химии / А. А. Кюберис. — 2019.
23. High accuracy CO<sub>2</sub> line intensities determined from theory and experiment / O. . Polyansky [и др.]. — 2015.
24. *Ab initio* calculation of the ro-vibrational spectrum of H<sub>2</sub>F<sup>+</sup> / А. А. Кюберис [и др.]. — 2015.
25. Calculation of rotation-vibration energy levels of the ammonia molecule based on an *ab initio* potential energy surface / O. L. Polyansky [и др.]. — 2016.
26. *Tennyson, J.* DVR3D: a program suite for the calculation of rotation-vibration spectra of triatomic molecules / J. Tennyson [и др.]. — 2004.
27. *Lodi, L.* Theoretical methods for small-molecule ro-vibrational spectroscopy / L. Lodi, J. Tennyson. — 2010.
28. *Lodi, L.* A global, high accuracy *ab initio* dipole moment surface for the electronic ground state of the water molecule / L. Lodi, J. Tennyson, O. L. Polyansky. — 2011.
29. A highly accurate *ab initio* dipole moment surface for the ground electronic state of water vapour for spectra extending into the ultraviolet / E. K. Conway [и др.]. — 2018.
30. *van Mourik, T.* *Ab initio* global potential, dipole, adiabatic and relativistic Correction surfaces for the HCN/HNC system / T. van Mourik [и др.]. — 2001.
31. *Varandas, A. J. C.* New Double Many body expansion potential Energy Surface for Ground State HCN / A. J. C. Varandas, S. P. . J. Rodrigues. — 2006.
32. *Mellau, G. C.* Complete experimental rovibrational eigenenergies of HCN up to 6880 cm<sup>-1</sup> above the ground state / G. C. Mellau. — 2011.
33. *Mellau, G. C.* The  $\nu_1$  band system of HNC / G. C. Mellau. — 2010.
34. *Mellau, G. C.* Highly excited rovibrational states of HNC / G. C. Mellau. — 2011.
35. *Guay, P.* Precision spectroscopy of H<sup>13</sup>CN using a free-running, all-fiber dual electro-optic frequency comb system / P. Guay, J. Genest, A. J. Fleisher. — 2018.
36. Saddle point localization of molecular wavefunctions / G. C. Mellau [и др.] // Sci. Rep. — 2016. — Т. 6. — С. 33068.