

УДК 539.194

## Вычисление колебательных уровней энергии симметричных молекул из поверхности потенциальной энергии

А.В. Никитин\*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 11.03.2013 г.

Представлен краткий обзор алгоритмов вычисления уровней энергии симметричных 4–6-атомных молекул. Рассмотрены вопросы выбора координат, формы поверхности потенциальной энергии, формы оператора кинетической энергии и способов решения многомерного стационарного уравнения Шредингера. Построен оператор кинетической энергии для молекул типа  $AB_4$  во внутренних массово-независимых координатах.

*Ключевые слова:* колебательные уровни энергии, поверхность потенциальной энергии, оператор кинетической энергии, инфракрасные спектры, вариационные расчеты; *vibrational energy levels, potential energy surface, operator of kinetic energy, infrared spectra, variational methods.*

### Введение

Задача нахождения колебательных и колебательно-вращательных уровней энергии многоатомных молекул и интенсивностей переходов в настоящее время является актуальной [1–7], особенно в связи с исследованием излучения, поглощения и рассеяния света молекулами, входящими в состав атмосферы [8, 9]. Применение методов квантовой химии заметно упростило интерпретацию и идентификацию спектров многих атмосферных молекул. Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул в основном и возбужденном электронных состояниях исследованы в классических работах [10–12] (см. также ссылки в них). Для некоторых трехатомных молекул [1, 13–16], например воды, точность расчетов, основанных на квантовой химии и вариационных методах, позволяет идентифицировать сложные экспериментальные спектры. Заметный прогресс в последнее время достигнут для симметричных многоатомных молекул, например фосфина [4, 17–20], аммиака [7, 21–23], перекиси водорода [24, 25], формальдегида [26], ацетилена [27, 28], метана [2, 5, 6, 29–34], фторметана [35, 36], хлорметана [37], этилена [38–40],  $CH_3OH$  [41],  $CH_5^+$  [42], а также других молекул [43–45] (см. также ссылки в них). Но для больших или менее симметричных молекул точность вычисления колебательных уровней энергии меньше одного обратного сантиметра до сих пор не достигнута. Особенно сложно вычислять высоковозбужденные уровни энергии, что актуально для расчета горячих спектров.

Основанные на теории возмущений методы расчета колебательно-вращательных уровней энергии и спектров подробно описаны, например, в [46, 47]

и, несмотря на заметный в последние годы прогресс [48–52], в данной статье не рассматриваются. Трехатомные молекулы заслуживают отдельного обзора [1, 13, 14], поэтому также не рассматриваются. Цель настоящей статьи – дать представление об основанных на вариационном подходе методах расчета колебательных уровней энергии 4–6-атомных симметричных молекул. Расчет колебательных уровней энергии – один из важных этапов расчета колебательно-вращательных спектров. Именно на этом этапе, как правило, происходит выбор координат, оператора кинетической энергии и метода решения задачи на собственные значения. Хотя вариационные расчеты уступают в точности по положениям линий методам эмпирической подгонки спектров, они позволяют получать полные списки линий в широком диапазоне частот, включая при этом огромное многообразие горячих переходов. Вариационные расчеты интересны также для редких изотопологов молекул, экспериментальной информации о которых недостаточно. Еще одной сильной стороной вариационных расчетов является достаточно точный расчет интенсивностей переходов. Точность вариационных расчетов интенсивностей переходов с основного состояния для сильных полос, как правило, не хуже 5–10% [17, 20, 33, 53], а для слабых и горячих полос не хуже 10–20%. Достичь такую точность с помощью эксперимента часто не просто, особенно для редких изотопологов и повышенных температур. Поэтому вариационные расчеты уровней энергии симметричных многоатомных молекул представляют интерес для точного учета их вклада в излучение и поглощение излучения атмосферы.

Постоянное совершенствование компьютерной техники, программ *ab initio* расчетов, методов вычислений уровней энергии и поверхности потенциальной

\* Андрей Владимирович Никитин (avn@iao.ru).

энергии (ППЭ) позволяет все точнее рассчитывать колебательные и колебательно-вращательные уровни энергии [2–6, 54]. Поэтому *ab initio* расчеты применяются для идентификации колебательных полос. Разность энергии одного и того же уровня для двух молекул, отличающихся только изотопическими модификациями одного атома, можно достаточно точно определить из вариационных расчетов [37, 55, 56], так как в первом приближении эта разность зависит от кинетической энергии. Ниже такая разность называется изотопическим сдвигом. Особенно интересны изотопические сдвиги для слабых полос, наблюдаемых за счет взаимодействия с сильными полосами, при определенных вращательных квантовых числах  $J, K$ . Как правило, такое взаимодействие проявляется для различных изотопологов при различных  $J$  и  $K$ , что позволяет достаточно точно предсказывать уровни энергии для всех изотопологов, если хотя бы для одного изотополога уровень энергии известен.

Большое количество 4–6-атомных молекул, входящих в атмосферные банки данных [8, 9], – симметричные молекулы. Даже для наиболее исследованных пяти-, шестиатомных молекул  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X}=\text{D}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),  $\text{C}_2\text{H}_4$  известна идентификация только нижних полиад, и многие важные для приложений диапазоны перечисленных выше молекул представлены в банках данных недостаточно. Отличительной особенностью высоковозбужденных состояний многоатомных молекул является высокая плотность уровней энергии и большое количество параметров взаимодействия и резонансов. Простейшей пятиатомной молекулой с точки зрения *ab initio* расчетов является метан. Кроме того, высокая симметрия метана позволяет в несколько раз уменьшить размерность пространства базисных волновых функций. Молекула метана интересна, так как для нее существует большое количество независимых расчетов различными методами, что позволяет их сравнивать.

Статья состоит из четырех разделов. В первом разделе рассмотрены выбор координат, во многом определяющий форму оператора кинетической энергии, и способы решения многомерного уравнения Шредингера. Во втором – описано вычисление аналитической формы поверхности потенциальной энергии. В третьем – рассмотрен оператор кинетической энергии и построен симметричный колебательный оператор кинетической энергии для молекул типа  $\text{AB}_4$ . Четвертый раздел посвящен выбору базисных функций и вычислению матричных элементов и методам нахождения собственных значений. В заключении дано сравнение различных методов и программ.

## 1. Выбор координат

В декартовых координатах  $n$ -атомная молекула описывается  $3n$  координатами. После отделения вращения и поступательного движения молекулы как целого остается  $3n-6$  ( $3n-5$  для линейных молекул) координат, отвечающих за внутренние сте-

пени свободы. Обычно под **внутренними координатами** подразумевают набор расстояний между атомами  $r$ , углов между двумя связями  $q$  и углов между двумя плоскостями, образованными тремя связями  $t$  (торсионные углы), однозначно задающими геометрию молекулы. На рис. 1 показано определение двух торсионных углов  $t_{23}$  и  $t_{24}$  для случая пятиатомной молекулы. Иногда под внутренними координатами понимают координаты, образованные более сложным образом. Например, в случае пятиатомной молекулы, показанной на рис. 1, в качестве точки  $G$  можно взять координаты первого атома или координаты центра масс молекулы. В обоих случаях молекула однозначно задается четырьмя векторами  $GB_i$ , из которых можно определить девять внутренних координат, например  $r, q, t$ .

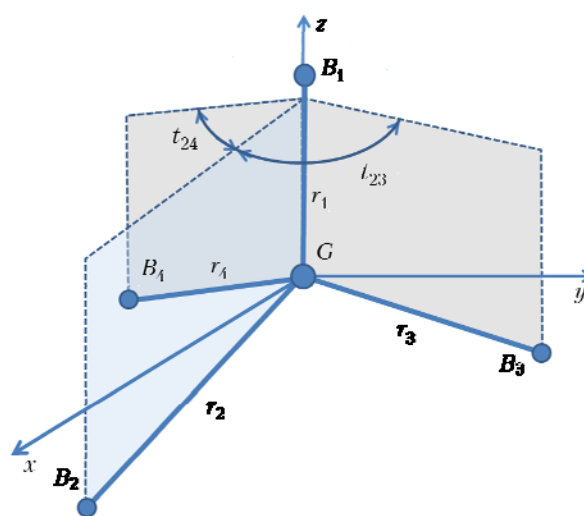


Рис. 1. Определение внутренних координат пятиатомных молекул типа  $\text{AB}_4, \text{AB}_3\text{C}$

Различают **ортогональные и неортогональные** координаты в зависимости от того, существуют или нет недиагональные члены в операторе кинетической энергии после отделения поступательного движения молекулы как целого. Ортогональные координаты называют также координатами Радо (Radau). Делая замену переменных от  $3n$  декартовых координат  $r_i$  к  $3(n-1)$  координатам

$$\tilde{r}_a = \sum_{i=1}^{n-1} t_{ai}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\text{ц.м}}) \quad (1)$$

и координатам центра масс  $\mathbf{r}_{\text{ц.м}}$ , получим оператор кинетической энергии в форме

$$T = T_{\text{ц.м}} - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_1^{n-1} F_{ab} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{r}_a \partial \tilde{r}_b},$$

где  $M$  – полная масса, а

$$F_{ab} = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{M}{m_i} t_{ai} t_{bi} - \left( \sum_{i=1}^{n-1} t_{ai} \right) \left( \sum_{i=1}^{n-1} t_{bi} \right), \quad (2)$$

$m_i$  – масса атома  $i$ .

Если недиагональные  $F_{ab}$  отличны от нуля, то координаты неортогональные. Для молекул типа  $AB_N$  ( $N = 3, 4$ ) можно ввести ортогональные координаты

$$\tilde{\mathbf{r}}_i = \mathbf{r}_i + d \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j, \quad \text{где } d = \frac{1}{N} \left( \sqrt{\frac{M}{m_A}} - 1 \right), \quad m_A -$$

масса атома  $A$ . Как правило, ортогональные координаты (коэффициенты  $t_{ai}$ ) зависят от масс атомов, но в них оператор кинетической энергии принимает более простую форму. Это особенно заметно при переходе от декартовых координат  $\tilde{\mathbf{r}}_i$  к координатам  $r, q, t$ , зависящим от  $\tilde{\mathbf{r}}_i$ . Существенным недостатком ортогональных координат является необходимость строить ППЭ отдельно для каждого изотополога.

В некоторых случаях целесообразно вводить **зависимые координаты** [57–61]. Например, для молекул типа  $AB_4$  вместо угловых  $q_{12}, q_{13}, q_{14}, t_{23}, t_{24}$  можно ввести шесть углов между четырьмя связями  $q_{ij}$ . В таких координатах проще строить симметризованные угловые базисные функции, но шесть углов  $q_{ij}$  являются зависимыми.

Вместо внутренних координат можно ввести **симметризованные координаты**: линейные комбинации внутренних координат, преобразующихся в соответствии с неприводимыми представлениями группы симметрии молекулы. Например, для молекул типа  $AB_4$  симметрии  $T_d$  угловые симметризованные координаты определяют следующим образом [59]:

$$\begin{aligned} S_{E_a} &= (2\cos(q_{12}) - \cos(q_{13}) - \cos(q_{14}) - \\ &\quad - \cos(q_{23}) - \cos(q_{24}) + 2\cos(q_{34})) / \sqrt{12}, \\ S_{E_b} &= (\cos(q_{13}) - \cos(q_{14}) - \cos(q_{23}) + \cos(q_{24})) / 2, \\ S_{F_{2x}} &= (\cos(q_{24}) - \cos(q_{13})) / \sqrt{2}, \\ S_{F_{2y}} &= (\cos(q_{23}) - \cos(q_{14})) / \sqrt{2}, \\ S_{F_{2z}} &= (\cos(q_{34}) - \cos(q_{12})) / \sqrt{2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Еще один тип координат – **нормальные координаты** – можно определить через  $3n$  смещений  $d_{ia}$

в декартовых координатах  $\sqrt{m_i} d_{ia} = \sum_{k=1}^s l_{iak} Q_k$ , где

$l$  – матрица  $3ns$  [62], а  $s$  – количество нормальных колебаний. Определяя внутренние координаты  $r, q, t$  через смещения  $d_{ia}$ , можно получить однозначные выражения для внутренних координат в виде функций от равновесных значений внутренних координат и нормальных координат. Очевидно, что определение нормальных координат зависит от массы атомов.

Нормальные координаты, как правило, применяют для жестких молекул вблизи единственного минимума потенциальной ямы. В то же время для нежестких молекул, молекул с большими амплитудами движения вдоль определенных направлений,

вблизи диссоциации используют внутренние координаты. От выбора координат во многом зависят сходимость задачи и сложность вычисления матричных элементов. Нормальные координаты могут быть симметризованы [63, 64] по аналогии с выражениями (3).

## 2. Поверхность потенциальной энергии

В ранних работах вместо термина «поверхность потенциальной энергии» чаще применяется термин «константы силового поля» [28, 65, 66]. Обычно при этом рассматривается силовое поле не выше четвертого порядка [28]. Константы силового поля – коэффициенты разложения в ряд Тейлора по некоторым координатам, например симметризованным координатам. Как правило, ППЭ строится в виде разложения в многомерный ряд Тейлора от элементарных функций внутренних, зависимых, симметризованных или нормальных координат. Таким образом, набор констант силового поля можно рассматривать как частный случай ППЭ. Без учета симметрии  $n$ -мерную ППЭ можно представить в виде ряда [67]:

$$\begin{aligned} V(Q_1, Q_2, \dots, Q_n) &= V^0 + \sum_i V_i^1(Q_i) + \\ &+ \sum_{ij} V_{ij}^2(Q_i, Q_j) + \sum_{ijk} V_{ijk}^3(Q_i, Q_j, Q_k) + \dots, \end{aligned}$$

где  $Q$  – нормальные или внутренние координаты. В случае симметричных молекул ППЭ проще строить от симметризованных (внутренних или нормальных) координат. Так как перестановка координат одинаковых частиц не меняет значения потенциальной энергии (пренебрегая спиновыми взаимодействиями), ППЭ при перестановках преобразуется как полносимметричное представление группы симметрии молекулы (характер  $\chi = 1$  для всех классов [68]). В качестве элементарных радиальных функций обычно применяют функцию  $\phi(r) = 1 - \exp[-a \times (r_i - r_e)]$  или  $\phi(r) = (r_i - r_e)$ , а в качестве элементарных угловых функций  $\phi(q) = \cos(q) - \cos(q_e)$  или  $\phi(q) = q - q_e$ . ППЭ можно представить в виде ряда с неизвестными коэффициентами  $K_i$ :

$$\begin{aligned} V(r_1, r_2, r_3, \dots, q_{12}, q_{13}, q_{14}, \dots, t_{23}, t_{24}, \dots) &= \\ = \phi_{ep}(r, q, t) \times \sum_i K_i R_i^p(r_1, r_2, r_3, \dots, q_{12}, q_{13}, q_{14}, \dots, t_{23}, t_{24}, \dots), \end{aligned} \quad (4)$$

где функции  $R_i^p$  можно определять напрямую через элементарные функции или через симметризованные функции  $S$ , подобные (2), от элементарных функций. Например, в случае четырех колебательных мод (молекулы типа  $AB_3, AB_4$ ) можно представить [69, 70]:

$$R_i^p = (([S_1]^{p_1} \times [S_2]^{p_2})^C \times ([S_3]^{p_3} \times [S_4]^{p_4})^C)^{A_1},$$

где  $p = p_1 + p_2 + p_3 + p_4$  – суммарная степень. Порядок ППЭ определяется как максимальная степень в  $p$  в разложении (4). Иногда ППЭ в форме (4) умножают на функцию  $\phi_{\text{гр}}(r, q, t)$ , удовлетворяющую определенным граничным условиям [29, 71], например  $\phi$ , быстро убывающую функцию при больших значениях  $r_i$ . Цель такого дополнительного множителя – правильное поведение ППЭ при диссоциации молекулы. Следует уточнить, что введение  $\phi_{\text{гр}}$  может приводить к некоторому ухудшению предсказательной способности ППЭ вблизи минимума. Общие проблемы, возникающие при построении ППЭ:

1) точная равновесная геометрия необходима для хорошего описания вращательных уровней энергии [36, 40, 72, 73];

2) эмпирическая коррекция части параметров ППЭ [2, 3, 73]), так как *ab initio* ППЭ без коррекции может давать ошибку в 1 ... 10  $\text{см}^{-1}$ .

3) ложные минимумы ППЭ могут приводить к большим ошибкам вычислений.

Важным этапом построения ППЭ является выбор оптимального набора точек, задающих ППЭ. При этом желательно, с одной стороны, не вычислять лишних точек, с другой стороны, количество точек должно быть достаточным для точного определения аналитической формы ППЭ. Описанный в [18, 73] алгоритм основан на выборе набора точек для однозначного определения силового поля определенного порядка. Как правило, вблизи минимума потенциальной ямы количество точек небольшое. Типичное распределение точек по энергиям показано на рис. 2 треугольниками, шкала справа.

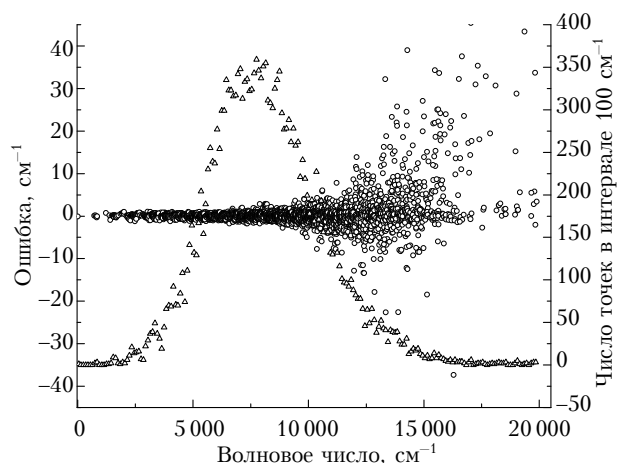


Рис. 2. Распределение *ab initio* точек  $\text{CH}_4$  по энергиям и ошибка подгонки аналитической формы ППЭ [73]

Параметры ППЭ  $K_i$  в выражении (4) определяются с помощью взвешенной подгонки аналитической формы к значениям, вычисленным в большом количестве геометрических конфигураций программами квантово-химических расчетов, например

MOLPRO [74]. В качестве весовой часто используется функции типа гиперболический тангенс [2], например в [73] весовая функция взята в виде

$$w(E) = \frac{\tanh(-0,0005(E-E_1)+1,002002002)}{2,002002002} \frac{E_2}{\max(E, E_2)}. \quad (5)$$

Эта функция с ростом  $E$  медленно уменьшается при  $E < E_1$  и быстро уменьшается для  $E \gg E_1$ . Для различных порядков ППЭ можно использовать различные значения параметров  $E_1$  и  $E_2$ . Чем выше порядок ППЭ, тем больше количество геометрических конфигураций, необходимое для определения ППЭ. Возможный порядок ППЭ в большой мере зависит от размерности и симметрии задачи. Если для молекул типа  $\text{AB}_3$  можно найти ППЭ до 10-го порядка, то для молекул типа  $\text{A}_2\text{B}_4$  определить ППЭ порядка выше 6 крайне сложно. Распределение *ab initio* точек по энергиям (от минимума при равновесной конфигурации) и ошибка подгонки аналитической функции для метана [73] показаны на рис. 2. Такие же графики для распределения точек по энергиям и ошибка подгонки характерны и для других молекул [18, 40].

В настоящее время наиболее популярный квантово-химический метод расчета 4–6-атомных молекул – CCSD(T) [75, 76] с базисами VTZ, VQZ, V5Z [77, 78]. Все более распространенным становится также метод CCSD(T)-F12 [79] с базисами VTZ-F12, VQZ-F12. Для многих молекул были построены независимые ППЭ. D.W. Schwenke & H. Partridge [3, 80] впервые построили достаточно точную *ab initio* ППЭ метана методом CCSD(T), хорошо описывающую нижние уровни. Позднее эта ППЭ была улучшена в [29]. Уровни энергии, полученные из двух независимых поверхностей [29] и [73], совпадают с точностью до 1  $\text{см}^{-1}$  в диапазоне 0–6200  $\text{см}^{-1}$ . Независимые ППЭ метана построены также в [33, 81]. В [4, 18] построены две различные ППЭ  $\text{PH}_3$ , а в работах [7, 21] – ППЭ  $\text{NH}_3$ . Как правило, вблизи минимума различные ППЭ близки и низколежащие уровни совпадают. Однако при удалении от минимума поведение ППЭ сильно зависит от формы и распределения геометрических конфигураций, в которых ППЭ вычислялась. Максимум распределения точек по энергиям, показанный на рис. 2, лежит ниже энергии ZPE (Zero point energy) = 9300  $\text{см}^{-1}$  для метана. Вместе с тем поверхность [73] хорошо описывает уровни энергии метана по крайней мере до 7500  $\text{см}^{-1}$ . Похожая ситуация наблюдается для других молекул [18, 40]. Разумное распределение точек по энергиям зависит от жесткости молекулы, формы и порядка ППЭ и не зависит напрямую от ZPE. Это становится особенно очевидным для больших молекул [40].

### 3. Оператор кинетической энергии, неортогональные члены оператора кинетической энергии.

#### Пример молекул типа АВ<sub>4</sub>

Оператор кинетической энергии в нормальных координатах, известный также как гамильтониан Уотсона (Watson) [82], подробно описан в [62, 68] и здесь не рассматривается. Во внутренних координатах колебательно-вращательный оператор кинетической энергии (ОКЭ) трехатомных молекул получен В.Т. Sutcliffe & J. Tennyson [83]. В [84] из классического ОКЭ с помощью замены классических импульсов и моментов импульсов на квантово-механические операторы импульса и моменты импульсов построен квантово-механический ОКЭ для четырехатомных молекул, и приведены формулы для вычисления матричных элементов. Позже F. Gatti, C. Iung, A. Nauts, X. Chapuisat et al. [85, 86], D.W. Schwenke [87] получили достаточно общий ОКЭ. В [88] с помощью замены переменных в лабораторных координатах к внутренним полярным координатам и переменным, отвечающим за вращение и поступательное движение молекулы как целого, построен квантово-механический ОКЭ  $n$ -атомных молекул в полисферических координатах. В [89] неортогональные члены ОКЭ также получены в полисферических координатах. В этих координатах, после замены  $n$  векторов на  $n-1$  внутренних векторов и координату центра масс, внутренние координаты параметризуются в полярных координатах:  $R_i, \theta_i, \varphi_i, i = 1, \dots, n-1$ , где  $\theta_1 = 0, \varphi_1 = 0, \varphi_2 = 0$ . Интересный и достаточно общий алгоритм получения ОКЭ представлен в [90]. Два атома, к которым привязывается молекулярно-фиксированная система в [88, 89], оказываются выделенными. Это усложняет использование симметрии для высокосимметричных молекул. Более симметричная форма колебательного ОКЭ для молекул типа АВ<sub>3</sub>, АВ<sub>4</sub> в симметричных, но зависимых координатах известна [91–94]. Эта форма симметрична и не содержит  $\sin(q)^{-2}$ -сингулярности, характерной для ОКЭ в полярных координатах [88, 89]. Отсутствие сингулярности во многом упрощает выбор базисных угловых функций  $f_n(q)$ . На базисные функции при сингулярном операторе кинетической энергии часто необходимо накладывать условия  $f_n(q) = 0$  [30] при  $q = 0$ , что может сопровождаться ограничениями  $f_n(\pi) = 0$ . Последнее условие заведомо неприемлемо из-за того, что конфигурация  $q = \pi$  является достаточно вероятной для большого числа молекул типа АВ<sub>4</sub>.

Колебательный ОКЭ несложно получить практически для любого типа внутренних координат. Если известно явное выражение внутренних координат через декартовы координаты  $q_i = f(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n)$ , то ОКЭ можно получить в явном виде. Будем использовать обозначения [95]:

Вычисление колебательных уровней энергии симметричных молекул из поверхности потенциальной энергии 383

2. Оптика атмосферы и океана, № 5.

$$T_V / \left( -\frac{1}{2} h^2 \right) = \sum_{jk}^{3n-6} g^{jk} \frac{\partial^2}{\partial q_j \partial q_k} + \sum_j^{3n-6} h^j \frac{\partial}{\partial q_j}, \quad (6)$$

где

$$g^{jk} = \sum_a^{xyz} \sum_i^n \frac{1}{m_i} \left( \frac{\partial q_j}{\partial x_{ai}} \right) \left( \frac{\partial q_k}{\partial x_{ai}} \right)$$

и

$$h^j = \sum_a^{xyz} \sum_i^n \frac{1}{m_i} \left( \frac{\partial^2 q_j}{\partial x_{ai} \partial x_{ai}} \right).$$

Несмотря на то что выражение (6) простое, неортогональные члены (2) ОКЭ многоатомных молекул могут быть достаточно сложными. Колебательно-вращательный гамильтониан с неортогональными членами, построенный в [89], использовался нечасто. В [18] неортогональные члены ОКЭ применялись для вычисления уровней энергии изотопологов РН<sub>3</sub>. В заключении приводятся некоторые аргументы за использование внутренних массово-независимых координат.

Сложность неортогональной части ОКЭ можно понять на примере молекул типа сферического волчка АВ<sub>4</sub>. Ортогональные члены ОКЭ хорошо известны [91–94]. Ниже мы рассматриваем только неортогональную часть ОКЭ. Неортогональные радиальные члены оператора кинетической энергии имеют вид:  $\bar{g}^{r_i r_j} = \cos(q_{ij}) / \sqrt{m_i m_j}$ . Неортогональные радиально-угловые члены  $\bar{g}^{r_i, \cos(q_{jk})}$  оператора кинетической энергии могут быть двух типов: если  $j$  или  $k$  совпадает с  $i$ , то

$$\bar{g}^{r_i, \cos(q_{ij})} = \sin(q_{ij})^2 / (\sqrt{m_j} r_j),$$

если и  $j$ , и  $k$  отличны от  $i$ , то

$$\bar{g}^{r_i, \cos(q_{jk})} = (\cos(q_{ij}) - \cos(q_{ik}) \cos(q_{jk})) / (\sqrt{m_k} r_k) + (\cos(q_{ik}) - \cos(q_{ij}) \cos(q_{jk})) / (\sqrt{m_j} r_j).$$

Неортогональный угловой диагональный член ОКЭ имеет вид

$$\bar{g}^{\cos(q_{ij}), \cos(q_{ij})} = \frac{-2 \sin^2(q_{ij}) \cos(q_{ij})}{\sqrt{m_i m_j} r_i r_j}.$$

Недиагональные члены могут быть двух типов для смежных углов  $q_{ij} q_{jk}$  и для противоположных углов:  $q_{12} q_{34}, q_{13} q_{24}, q_{23} q_{14}$ . Недиагональные члены для противоположных углов можно записать следующим образом:

$$\bar{g}^{\cos(q_{ij}), \cos(q_{kl})} = f(i, j, k, l) + f(j, i, l, k) + f(j, i, k, l) + f(i, j, l, k), \quad (7)$$

где предполагается, что все индексы различны, а функция  $f(i, j, k, l)$  имеет форму

$$f(i, j, k, l) = [\cos(q_{ij})\cos(q_{jl})\cos(q_{lk}) - \cos(q_{ij})\cos(q_{jk}) - \cos(q_{il})\cos(q_{kl}) + \cos(q_{ik})] / \sqrt{m_i m_j r_i r_j}. \quad (8)$$

Заметим, что ортогональный и недиагональный члены в ОКЭ для противоположных углов не существуют. Недиагональные члены для смежных углов  $q_{ij}q_{jk}$ :

$$\begin{aligned} \bar{g}^{\cos(q_{ij}), \cos(q_{jk})} &= \frac{\cos(q_{ij})\cos(q_{jk})^2 - \cos(q_{jk})\cos(q_{ik})}{\sqrt{m_k m_j r_i r_j}} + \\ &+ \frac{\cos(q_{kj})\cos(q_{ji})^2 - \cos(q_{ji})\cos(q_{ik})}{\sqrt{m_i m_j r_i r_j}} + \\ &+ \frac{1 + \cos(q_{ij})\cos(q_{jk})\cos(q_{ki}) - \cos(q_{ji})^2 - \cos(q_{jk})^2}{\sqrt{m_i m_k r_i r_k}}. \end{aligned}$$

Используя функции  $f(i, j, k, l)$  с одинаковыми индексами, можно переписать неортогональный, недиагональный член для смежных углов в виде

$$\bar{g}^{\cos(q_{ij}), \cos(q_{jl})} = f(i, j, j, l) + f(j, i, l, j) + f(j, i, j, l),$$

где

$$\begin{aligned} f(i, j, j, l) &= \frac{\cos(q_{ij})\cos(q_{jl})^2 - \cos(q_{il})\cos(q_{jl})}{\sqrt{m_i m_j r_i r_j}}, \\ f(j, i, l, j) &= \frac{\cos(q_{ij})^2 \cos(q_{jl}) - \cos(q_{ij})\cos(q_{il})}{\sqrt{m_i m_j r_i r_j}}, \\ f(j, i, j, l) &= \\ &= \frac{\cos(q_{ij})\cos(q_{il})\cos(q_{jl}) - \cos(q_{ij})^2 - \cos(q_{jl})^2 + 1}{\sqrt{m_i m_l r_i r_l}}. \end{aligned}$$

Заметим, что ортогональный недиагональный член для смежных углов можно представить как

$$f(i, j, l, j) = \frac{-\cos(q_{ij})\cos(q_{jl}) + \cos(q_{il})}{m_j r_j^2}.$$

Массово-независимые координаты можно получить, если положить в (1)  $t_{ai} = \delta_{ai}$ . Тогда из (2) получим  $F_{ab} = \delta_{ab} \left( \frac{M}{m_B} \right) - 1$ . Полный недиагональный (ортогональный и неортогональный) член для смежных углов представляется в виде

$$\begin{aligned} (M/m_B - 1)g^{\cos(q_{ij}), \cos(q_{jl})} - \bar{g}^{\cos(q_{ij}), \cos(q_{jl})} &= \\ &= (M/m_B)f(i, j, l, j) - \bar{g}^{\cos(q_{ij}), \cos(q_{jl})}. \end{aligned}$$

Здесь  $\bar{g}$  и  $f(i, j, l, j)$  выражаются формулами (7) и (8) соответственно. Несмотря на упрощение, окончательное выражение для полного колебательного (ортогональной и неортогональной части) оператора достаточно сложно. Кроме того, в неортогональ-

ной части появляются новые члены, пятимерные интегралы которых сложнее интегралов для ортогональной части [94].

#### 4. Вычисление колебательных уровней энергии многоатомных молекул

Обычно колебательную задачу решают во внутренних или нормальных координатах. Для решения задачи на собственные значения желательно представить ППЭ и базисные функции в виде, максимально упрощающем получение многомерных матричных элементов. Как правило, ППЭ представляют в виде суммы произведений степенных функций от элементарных функций внутренних координат [18, 37, 45]. Такое представление часто позволяет свести вычисление многомерных интегралов к сумме одномерных интегралов или сумме интегралов меньшей размерности, если базисные функции также выбраны в виде произведений одномерных или многомерных функций. Такой подход называют **представлением конечного базиса** (Finite Basis Representation – FBR). Базисные функции при таком подходе строятся в виде произведения одномерных функций

$$F(q_1, q_2, \dots, q_k) = f_{n_1}(q_1)f_{n_2}(q_2)\dots f_{n_k}(q_k)$$

или произведения функций групп координат

$$\begin{aligned} F(r_1, r_2, \dots, a_1, a_2, \dots, t_1, t_2, \dots) &= \\ &= f_{n_r}(r_1, r_2, \dots)f_{n_a}(a_1, a_2, \dots)f_{n_t}(t_1, t_2, \dots), \end{aligned}$$

где  $r_i$ ,  $a_i$ ,  $t_i$  обозначают радиальные, угловые и торсионные координаты. Разделение по группам координат имеет смысл, в частности, если базисные функции каждой группы координат, например радиальные, угловые, торсионные, симметризируются [69, 94, 96–98] по отдельности:

$$f_{n_r}^{C_r}(r_1, r_2, \dots), f_{n_a}^{C_a}(a_1, a_2, \dots), f_{n_t}^{C_t}(t_1, t_2, \dots).$$

Тогда полная волновая функция (ВФ) преобразуется как прямое произведение  $C_r \otimes C_a \otimes C_t$ . Правильное использование симметрии позволяет заметно упростить вычислительную задачу, так как пространство ВФ может быть разбито на несколько подпространств в соответствии с неприводимыми представлениями группы симметрии молекулы, для каждого из которых отдельно решается задача на собственные значения. При этом все функции  $f_{n_r}^{C_r}(r_1, r_2, \dots), f_{n_a}^{C_a}(a_1, a_2, \dots), f_{n_t}^{C_t}(t_1, t_2, \dots)$  должны быть симметризованы по отдельности в соответствии с группой симметрии молекулы. Например, симметризованную радиальную ВФ можно получить, действуя проектирующими операторами  $P_\sigma^C$  (проектирует на представление  $C$ , строку  $\sigma$ ) на несимметризованную радиальную функцию:

$$F_\sigma^C(r_1, r_2, \dots, r_k) = P_\sigma^C f_{n_1}(r_1)f_{n_2}(r_2)\dots f_{n_k}(r_k).$$

Аналогичным образом симметризуется и угловая часть. Если для  $s$ -мерной задачи для каждой координаты взять  $k$  базисных функций, то общее количество базисных функций  $k^N$  быстро растет с увеличением  $s$ . Для многомерной задачи невозможно взять достаточно большое количество функций вдоль каждой из координат, поэтому форма  $f_n(q_i)$  влияет на сходимость многомерной задачи. В качестве одномерных базисных функций можно выбрать классические ортогональные полиномы или точное решение одномерного уравнения Шредингера с модельным потенциалом, выражающееся через классические ортогональные полиномы. Например, для угловой части можно использовать полиномы Лежандра, а для радиальной части – точное решение потенциала Морзе, выражающееся через полиномы Лагерра. Однако достичь хорошей сходимости многомерной задачи при  $s$  больше трех в таком базисе, как правило, не удается из-за необходимости использования слишком большого числа базисных функций. Для улучшения сходимости используют прием, часто применяемый в квантовой химии, – контракция базиса (basis contraction). При этом из начального базиса, состоящего из  $k$  функций, строится меньшее число  $k'$  функций, являющихся лучшим начальным приближением. Поэтому в качестве одномерных базисных функций  $f_n(q_i)$  чаще берется решение одномерного уравнения Шредингера (все координаты, кроме одной, фиксируются в ППЭ), а каждой одномерной функции соответствует собственное значение этого уравнения – энергия  $E_{n_i}$ . Многомерный базис строится в виде произведения одномерных функций всех внутренних координат, таких, что сумма энергий  $E_{n_1} + E_{n_2} + \dots + E_{n_k} \leq E_{\max}$ , где  $E_{\max}$  – некоторое пороговое значение. В некоторых случаях схема построения усложняется, и берется больше функций для каких-либо координат или групп координат. Как правило, меньшее количество функций требуется для хорошо локализованных жестких колебаний.

Кроме представления конечным базисом в литературе известен подход под названием «представление дискретной переменной» (Discrete Variable Representation – DVR) [99–101]. В теории представления дискретной переменной ВФ задается не коэффициентами разложения по базисным функциям, а значениями ВФ в определенном образом выбранных точках. При этом подходе ВФ, представляемые классическими ортогональными полиномами, определяются в конечном числе точек, а интегралы по непрерывным переменным заменяются суммами по аналогии с заменой интегралов от классических ортогональных полиномов суммами. В недавних работах [102–104] (см. также ссылки в них) DVR-подход был успешно применен к вычислению уровней энергии некоторых 3–5-атомных молекул.

Можно разделить методы решения вариационной задачи на работающие с плотными матрицами,

хранящимися в оперативной памяти компьютера, и **итерационными методами** решения задачи на собственные значения [5, 60, 105–110]. Метод Ланшоца – один из наиболее используемых итерационных методов [111, 112]. В итерационных методах нет необходимости хранить матричные элементы в оперативной памяти компьютера и поэтому нет ограничений на размерность базиса. Итерационные методы часто комбинируют с DVR-подходом [102–104]. Итерационные методы позволяют достичь хорошей точности вычислений колебательно-вращательных уровней энергии, тем не менее большинство расчетов спектров 4–6-атомных молекул выполнено неитерационными методами [21, 32, 34, 113].

Сходимость колебательных уровней энергии метана в зависимости от порога отсечки колебательного базиса [94] показана на рис. 3.

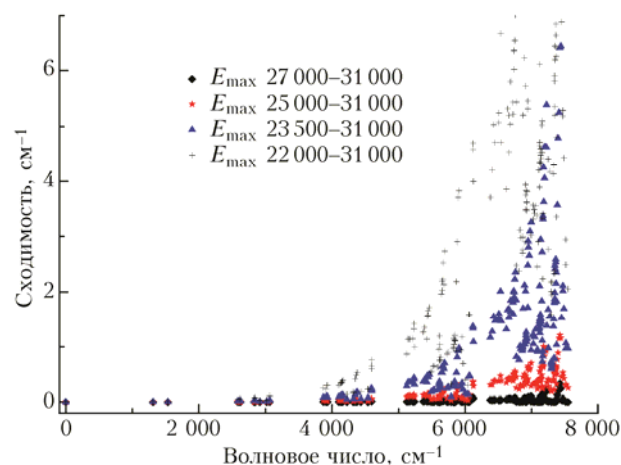


Рис. 3. Сходимость колебательных уровней энергии  $\text{CH}_4$  в зависимости от порога отсечки колебательного базиса [94]

При этом каждый последующий базис 22 000, 23 500, 25 000, 27 000, 31 000 содержал приблизительно в два раза больше базисных функций, чем предыдущий. Очевидно, что чем больше размерность задачи и чем больше колебательное возбуждение, тем труднее достичь хорошей сходимости.

## Заключение

Как уже отмечалось во введении, выбор координат может существенно упростить вычисления колебательно-вращательных уровней энергии из ППЭ. От выбора координат может зависеть также возможность использования полной симметрии молекулы. Для описания различных изотопологов молекулы одной ППЭ желательно выбирать массово-независимые координаты. В третьей разделе обосновывалась необходимость подгонки ППЭ к экспериментальным данным для улучшения предсказательной способности ППЭ. При использовании массово-зависимых координат необходимо строить ППЭ отдельно для каждого изотополога. При этом *ab initio* ППЭ подгоняется к экспериментальным данным отдельно для каждого изотополога. Преимущество



такого подхода: нет необходимости учитывать неадиабатические поправки, зависящие от масс атомов, так как они компенсируются подгонкой. К недостаткам следует отнести необходимость нахождения достаточно полного набора данных для каждого изотополога. Например, в случае метана, как правило, только полосы симметрии  $F_2$  идентифицированы при малых  $J$ . Использование больших  $J$  для подгонки ППЭ затруднительно из-за худшей сходимости колебательно-вращательной задачи по сравнению с колебательной ( $J = 0$ ) задачей. Поэтому часто для подгонки используют колебательные уровни энергии  $J = 0$ , полученные вычислением с помощью эффективного гамильтониана. Точность таких уровней энергии заметно хуже точности экспериментальных положений переходов. При одновременной подгонке ППЭ к уровням энергии всех изотопологов небольшие неточности в уровнях энергии отдельных изотопологов не так критичны. За небольшим исключением, например [3], в настоящее время нет надежных численных оценок вклада неадиабатических поправок в колебательные уровни энергии многоатомных молекул. Вместе с тем вычисления [114] показали, что уровни энергии изотопологов могут быть достаточно точно найдены из ППЭ основного изотополога. Главная проблема при использовании неортогональных координат — сложный вид оператора кинетической энергии.

Одной из первых и наиболее используемой программой вычисления колебательно-вращательных уровней энергии является MULTIMODE [115–118]. Этой программой вычислялось большое количество различных молекул (см. ссылки в [115–118]). В MULTIMODE используется сильно упрощенный ОКЭ Eckart–Watson, поэтому, как правило, точность вычисления колебательно-вращательных уровней энергии заметно хуже, чем в программах с более полным ОКЭ. Программа TROVE [119] использована для расчета уровней энергии и спектров многих молекул, например [4, 7, 32, 120]. Эта программа представляет ОКЭ Eckart–Watson в виде ряда, что позволяет получать более точный, чем MULTIMODE, расчет. M. Rey et al. [31, 64] успешно применили вариационный подход, используя нормальные координаты, неприводимые тензорные операторы [70] и ОКЭ Eckart–Watson [82, 121] для расчета уровней энергии и спектров программой TENSOR. Итерационные методы расчета уровней энергии применялись в работах [5, 60, 61, 105, 106, 109, 122]. Известны также другие программы, например WAVR4, для четырехатомных [123] и [54] для пятиатомных молекул. Большое количество программ и успешных расчетов демонстрирует, что расчеты спектров 4–6-атомных молекул становятся все более доступными. В настоящее время известно также большое количество расчетов колебательных и колебательно-вращательных уровней энергии молекулы с числом атомов больше 6. В [124] предлагается гибридный метод расчета спектров. Многие расчеты, например  $\text{H}_7^+$  [125],  $\text{H}_2\text{O}_5^+$  [45], выполнены программой MULTIMODE. Несмотря на то что высокоточные расчеты больших молекул требуют

огромных вычислительных ресурсов, качественно правильные расчеты в последнее время также становятся более доступными.

1. Partridge H., Schwenke D.W. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive *ab initio* calculations and experimental data // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 4618–4639.
2. Schwenke D.W., Partridge H. Vibrational energy levels for  $\text{CH}_4$  from an *ab initio* potential // Spectrochim. Acta A. 2001. V. 57. P. 887.
3. Schwenke D.W. Towards accurate *ab initio* predictions of the vibrational // Spectrochim. Acta A. 2002. V. 58. P. 849–861.
4. Ovsyamikov R., Yurchenko S.N., Carvajal M., Thiel W., Jensen P. Vibrational energies of  $\text{PH}_3$  calculated variationally at the complete basis set limit // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 044309.
5. Wang X.G., Carrington T., jr. Contracted basis Lanczos methods for computing numerically exact rovibrational levels of methane // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 2937–2954.
6. Wang X.G., Carrington T. A contracted basis-Lanczos calculation of vibrational levels of methane: Solving the Schrödinger equation in nine dimensions // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 101.
7. Yurchenko S.N., Barber R.J., Tennyson J. A variationally computed line list for hot  $\text{NH}_3$  // Mon. Notic. Roy. Astron. Soc. 2011. V. 413. P. 1828–1834.
8. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Bizocchi L., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Chance K., Cohen E.A., Coudert L.H., Devi V.M., Drouin B.J., Fayt A., Flaud J.-M., Gammache R.R., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Hill C., Hodges J.T., Jacquemart D., Jolly A., Lamouroux J., Le Roy R.J., Li G., Long D.A., Lyulin O.M., Mackie C.J., Massie S.T., Mikhailenko S., Muller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Polovtseva E.R., Richard C., Smith M.A.H., Starikova E., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toon G.C., Tyuterev V.I., Wagner G. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2009. V. 110. P. 533–600.
9. Jacquinet-Husson N., Crepeau L., Armante R., Bouattmane C., Chedin A., Scott N.A., Crevoisier C., Capelle V., Boone C., Poulet-Crovisier N., Barbe A., Campargue A., Benilan Y., Benner D.C., Bézard B., Boudon V., Brown L.R., Coudert L.H., Coustenis A., Dana V., Fally S., Fayt A., Flaud J.-M., Goldman A., Herman M., Harris G.J., Jacquemart D., Jolly A., Kleiner I., Kleinböhl A., Kwabia-Tchana F., Lavrentjeva N., Lacombe N., Mandin J.-Y., Maki A., Malathy Devi V., Mikhailenko S., Miller C.E., Moazzen-Ahmadi N., Nikitin A., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Petkie D.T., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Remedios J., Rotger M., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.C., Vander Auwera J., Xu L.-H. The GEISA spectroscopic database: Current and future archive for Earth and planetary atmosphere studies // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2008. V. 109. P. 1043–1059.
10. Ogilvie J.F. Vibrational and Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules. Cambridge: Academic Press, 1998. 449 p.
11. Watson J.K.G. The isotope dependence of diatomic Dunham coefficients // J. Mol. Spectrosc. 1980. V. 80, N 2. P. 411–421.



12. Szalay P.G., Holka F., Fremont J., Rey M., Peterson K.A., Tyuterev V.G. Are *ab initio* quantum chemistry methods able to predict vibrational states up to the dissociation limit for multi-electron molecules close to spectroscopic accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13, N 9. P. 3654–3659.
13. Huang X., Schwenke D.W., Tashkun S.A. An isotopic-independent highly accurate potential energy surface for CO<sub>2</sub> isotopologues and an initial <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> infrared line list // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. P. 124311.
14. Lodi L., Tennyson J. Theoretical methods for small-molecule ro-vibrational spectroscopy // *J. Phys. B.* 2010. V. 43, N 13. P. 133001.
15. Pavanello M., Adamowicz L., Alijah A., Zobov N., Mizus I.I., Polyansky O., Tennyson J., Szidarovszky T., Csaszar A.G. Calibration-quality adiabatic potential energy surfaces for H<sub>3</sub><sup>+</sup> and its isotopologues // *J. Chem. Phys.* May 2012. V. 136, N 18. P. 184303.
16. Polyansky O.L., Ovsyannikov R.I., Kyuberis A.A., Lodi L., Tennyson J., Zobov N.F. Calculation of Rotation-Vibration Energy Levels of the Water Molecule with Near-Experimental Accuracy Based on an *ab initio* Potential Energy Surface // *J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 117, N 39. P. 9633–9643.
17. Yurchenko S.N., Carvajal M., Thiel W., Jensen P. *Ab initio* dipole moment and theoretical rovibrational intensities in the electronic ground state of PH<sub>3</sub> // *J. Mol. Spectrosc.* 2006. V. 239, N 1. P. 71–87.
18. Nikitin A.V., Holka F., Tyuterev V.G., Fremont J. Vibration energy levels of the PH<sub>3</sub>, PH<sub>2</sub>D, and PHD<sub>2</sub> molecules calculated from high order potential energy surface // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131. P. 244312.
19. Sousa-Silva C., Yurchenko S.N., Tennyson J. A computed room temperature line list for phosphine // *J. Mol. Spectrosc.* 2013. V. 288. P. 28–36.
20. Nikitin A.V., Rey M., Tyuterev V.G. High order dipole moment surfaces of PH<sub>3</sub> and *ab initio* intensity predictions in the Octad range // *J. Molec. Spectrosc.* 2014. V. 305. P. 40–47.
21. Huang X., Schwenke D.W., Lee T.J. Rovibrational spectra of ammonia. I. Unprecedented accuracy of a potential energy surface used with nonadiabatic corrections // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134, N 4. P. 044320.
22. Huang X., Schwenke D.W., Lee T.J. Rovibrational spectra of ammonia. II. Detailed analysis, comparison, and prediction of spectroscopic assignments for <sup>14</sup>NH<sub>3</sub>, <sup>15</sup>NH<sub>3</sub>, and <sup>14</sup>ND<sub>3</sub> // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134, N 4. P. 044321.
23. Marquardt R., Sagui K., Zheng J., Thiel W., Luckhaus D., Yurchenko S., Mariotti F., Quack M. Global Analytical Potential Energy Surface for the Electronic Ground State of NH<sub>3</sub> from High Level *ab initio* Calculations // *J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 117, N 32. P. 7502–7522.
24. Polyansky O.L., Kozin I.N., Ovsyannikov R.I., Malyszek P., Koput J., Tennyson J., Yurchenko S.N. Variational calculation of highly excited rovibrational energy levels of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 117, N 32. P. 7367–7377.
25. Malyszek P., Koput J. Accurate *ab initio* potential energy surface and vibration-rotation energy levels of hydrogen peroxide // *J. Comput. Chem.* 2013. V. 34, N 5. P. 337–345.
26. Yachmenev A., Yurchenko S.N., Jensen P., Walter T. A new “spectroscopic” potential energy surface for formaldehyde in its ground electronic state // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. P. 244307.
27. Urru A., Kozin I.N., Mulas G., Braams B.J., Tennyson J. Ro-vibrational spectra of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> based on variational nuclear motion calculations // *Mol. Phys.* 2010. V. 108, N 15. P. 1973–1990.
28. Martin J.M.L., Lee T.J., Taylor P.R. A purely *ab initio* spectroscopic quality quartic force field for acetylene // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108, N 2. P. 676–691.
29. Wang X.G., Carrington T.J. Using experimental data and a contracted basis Lanczos method to determine an accurate methane potential energy surface from a least squares optimization // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141, N 15. P. 154106.
30. Никитин А.В. Моделирование колебательных уровней энергии метана из *ab initio* поверхности потенциальной энергии // *Оптика и спектроскопия.* 2009. V. 106. P. 176.
31. Rey M., Nikitin A.V., Tyuterev V.G. First principles intensity calculations of the methane rovibrational spectra in the infrared up to 9300 cm<sup>-1</sup> // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15, N 25. P. 10049–10061.
32. Yurchenko S.N., Tennyson J. ExoMol line lists-IV. The rotation-vibration spectrum of methane up to 1500 K // *Mon. Notic. Roy. Astron. Soc.* 2014. V. 440. P. 1649–1661.
33. Yurchenko S.N., Tennyson J., Barber R.J., Thiel W. Vibrational transition moments of CH<sub>4</sub> from first principles // *J. Mol. Spectrosc.* 2013. V. 291. P. 69–76.
34. Rey M., Nikitin A.V., Tyuterev V.G. Theoretical hot methane line lists up to T = 2000 K for astrophysical applications // *Astrophys. J.* 2014. V. 788. P. 1.
35. Manson S.A., Law M.M., Atkinson I.A., Thomson G.A. The molecular potential energy surface and vibrational energy levels of methyl fluoride. Part II // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. P. 2855–2865.
36. Nikitin A.V., Rey M., Tyuterev V.G. Rotational and vibrational energy levels of methyl fluoride calculated from a new potential energy surface // *J. Mol. Spectrosc.* 2012. V. 274. P. 28–34.
37. Nikitin A.V. Vibrational energy levels of methyl chloride calculated from full dimensional *ab initio* potential energy surface // *J. Mol. Spectrosc.* 2008. V. 252. P. 17–22.
38. Avila G., Carrington T.J. Using a pruned basis, a non-product quadrature grid, and the exact Watson normal-coordinate kinetic energy operator to solve the vibrational Schrödinger equation for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135, N 6. P. 064101.
39. Carter S., Sharma A.R., Bowman J.M. First-principles calculations of rovibrational energies, dipole transition intensities and partition function for ethylene using MULTIMODE // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 137, N 15. P. 154301.
40. Delahaye T., Nikitin A., Rey M., Szalay P., Tyuterev V.G. A new accurate ground-state potential energy surface of ethylene and predictions for rotational and vibrational energy levels // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141. P. 104301.
41. Carter S., Handy N.C., Bowman J.M. High torsional vibrational energies of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>OH studied by MULTIMODE with a large amplitude motion coupled to two effective contraction schemes // *Mol. Phys.* 2009. V. 107. P. 727–737.
42. Wang X.G., Carrington T. Vibrational energy levels of CH<sub>5</sub><sup>+</sup> // *J. Chem. Phys.* V. 129, N 23. P. 234102.
43. Tennyson J., Yurchenko S. The Status of Spectroscopic Data for the Exoplanet Characterisation Missions // *MNRAS.* 2014. P. 1–12.
44. Underwood D.S., Tennyson J., Yurchenko S.N. An *ab initio* variationally computed room-temperature line list for (SO<sub>3</sub>) // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 10118–10125.

45. Bowman J.M., Carrington T., Meyer H.D. Variational quantum approaches for computing vibrational energies of polyatomic molecules // *Mol. Phys.* 2008. V. 106. P. 2145–2182.
46. Макушкин Ю.С., Тютерева В.Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Наука, 1984. 239 с.
47. Киселев А.А., Ляцнев А.В. Квантово-механическая теория возмущений. Диаграммный метод. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. 358 с.
48. Tyuterev V.G., Tashkun S.A., Seghir H. High-Order Contact Transformations: General Algorithm, Computer Implementation and Triatomic Tests // *Proc. SPIE.* 2004. V. 5311. P. 164–175.
49. Krasnoshchekov S.V., Isayeva E.V., Stepanov N.F. Numerical-Analytic Implementation of the Higher-Order Canonical Van Vleck Perturbation Theory for the Interpretation of Medium-Sized Molecule Vibrational Spectra // *J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 116. P. 3691–3709.
50. Cassam-Chenai P., Bouret Y., Rey M., Tashkun S.A., Nikitin A.V., Tyuterev V.G. *Ab initio* Effective Rotational Hamiltonians: A Comparative Study // *Int. J. Quant. Chem.* 2012. V. 136. P. 174309.
51. Krasnoshchekov S.V., Craig N.C., Stepanov N.F. Anharmonic Vibrational Analysis of the Gas-Phase Infrared Spectrum of 1,1-Difluoroethylene Using the Operator Van Vleck Canonical Perturbation Theory // *J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 117. P. 3041–3056.
52. Tyuterev V.G., Tashkun S.A., Rey M., Kochanov R.V., Nikitin A.V., Delahaye T. Accurate spectroscopic models for methane polyads derived from a potential energy surface using high-order contact transformations // *J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 117. P. 13779–13805.
53. Nikitin A.V., Rey M., Tyuterev V.G. New dipole moment surfaces of methane // *Chem. Phys. Lett.* 2013. V. 565, N 5. P. 5–11.
54. Manson S.A., Law M.M. General internal coordinate gradient vectors and the vibrational kinetic energy operator of centrally-connected penta-atomic systems. Part I // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. P. 2848–2854.
55. Nikitin A.V., Mikhailenko S., Morino I., Yokota T., Kumazawa R., Watanabe T. Isotopic substitution shifts in methane and vibrational band assignment in the 5560–6200  $\text{cm}^{-1}$  region // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2009. V. 110, N 12. P. 964–973.
56. Rey M., Nikitin A.V., Tyuterev V.G. Predictions for methane spectra from potential energy and dipole moment surfaces: Isotopic shifts and comparative study of  $^{13}\text{CH}_4$  and  $^{12}\text{CH}_4$  // *J. Mol. Spectrosc.* 2013. V. 291. P. 85–97.
57. Watson J.K.G. A comment on the use of redundant vibrational coordinates // *J. Mol. Struct.* 2004. V. 695–696. P. 71–75.
58. Martinez-Torres E. Formulation of the vibrational theory in terms of redundant internal coordinates // *J. Mol. Struct.* 2000. V. 529. P. 53–61.
59. Mills I.M. Redundant coordinates in harmonic force-field calculations // *Chem. Phys. Lett.* 1969. V. 3, N 5. P. 267–271.
60. Huang S.W., Carrington T., jr. A new iterative method for calculating energy levels and wave functions // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112, N 20. P. 8765–8771.
61. Wang X.G., Carrington T., jr. Deficiencies of the bend symmetry coordinates used for methane // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. P. 6260–6263.
62. Papoušek D., Aliev M.R. *Molecular Vibrational-rotational spectra.* Amsterdam: Elsevier scientific publishing company, 1982. 314 p.
63. Rey M., Nikitin A.V., Tyuterev V.G. *Ab initio* ro-vibrational Hamiltonian in irreducible tensor formalism: A method for computing energy levels from potential energy surfaces for symmetric-top molecules // *Mol. Phys.* 2010. V. 108. P. 2121–2135.
64. Rey M., Nikitin A.V., Tyuterev V.G. Complete nuclear motion Hamiltonian in the irreducible normal mode tensor operator formalism for the methane molecule // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136, N 24. P. 244106.
65. Law M.M., Duncan J.L., Mills I.M. The general harmonic force field of methyl fluoride // *J. Mol. Structure.* 1992. V. 260. P. 323–331.
66. Duncan J.L., Mills I.M. The calculation of force constant and normal coordinates IV.  $\text{XH}_4$  and  $\text{XH}_3$  molecules // *Spectrochim. Acta.* 1994. V. 20, N 5. P. 523–546.
67. Carter S., Culik S.J., Bowman J.M. Vibrational self-consistent field method for many-mode systems: A new approach and application to the vibrations of CO adsorbed on Cu(100) // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 10458.
68. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М.: Мир, 1981. 444 с.
69. Никитин А.В. Алгоритм вычисления уровней энергии молекул типа  $\text{ABC}_3$  и  $\text{AB}_4$  из поверхности потенциальной энергии // *Оптика атмосф. и океана.* 2007. Т. 20, № 9. С. 776–779.
70. Жилинский Б.И., Первалов В.И., Тютерева В.Г. Метод неприводимых тензорных операторов в теории спектров молекул. Новосибирск: Наука, 1987. 230 с.
71. Marquardt R., Quack M. // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. P. 10628.
72. Demaison J. Experimental, semi-experimental and *ab initio* equilibrium structures // *Mol. Phys.* 2007. V. 105. P. 3109–3138.
73. Nikitin A.V., Rey M., Tyuterev V.G. Rotational and vibrational energy levels of methane calculated from a new potential energy surface // *Chem. Phys. Lett.* 2011. V. 501. P. 179–186.
74. Werner H.-J., Knowles P.J., Knizia G., Manby F.R., Schutz M., Celani P., Korona T., Lindh R., Mitrushenkov A., Rauhut G., Shamasundar K.R., Adler T.B., Amos R.D., Bernhardsson A., Berning A., Cooper D.L., Deegan M.J.O., Dobbyn A.J., Eckert F., Goll E., Hampel C., Hesselmann A., Hetzer G., Hrenar T., Jansen G., Koppl C., Liu Y., Lloyd A.W., Mata R.A., May A.J., McNicholas S.J., Meyer W., Mura M.E., Nicklaß A., O'Neill D.P., Palmieri P., Peng D., Pflüger K., Pitzer R., Reiher M., Shiozaki T., Stoll H., Stone A.J., Tarroni R., Thorsteinsson T., Wang M. MOLPRO, version 2009.1, a package of *ab initio* programs. 2010.
75. Cizek J. On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 45, N 11. P. 4256.
76. Purvis G.D., Bartlett R.J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 76. P. 1910.
77. Dunning T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 1007.
78. Woon D.E., Dunning T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 1358.
79. Knizia G., Adler T., Werner H. Simplified CCSD(T)-F12 methods: Theory and benchmarks // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130. P. 054104.

80. *Schwenke D.W., Partridge H.* Vibrational energy levels for CH<sub>4</sub> from an *ab initio* potential // *Spectrochim. Acta A*. 2001. V. 57. P. 887–895.
81. *Marquardt R., Quack M.* Global Analytical Potential Hypersurface for Large Amplitude Nuclear Motion and Reactions in Methane II. Characteristic Properties of the Potential and Comparison to Other Potentials and Experimental Information // *J. Phys. Chem.* 2004. V. 108. P. 3166–3181.
82. *Watson J.K.G.* Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian // *Mol. Phys.* 1968. V. 15, N 5. P. 479.
83. *Tennyson J., Sutcliffe B.T.* The *ab initio* calculation of the vibrational-rotational spectrum of triatomic systems in the close-coupling approach, with KCN and H<sub>2</sub>Ne as examples // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77, N 8. P. 4061–4072.
84. *Gatti F., Iung C., Menou M., Justum Y., Nauts A., Chapuisat X.* Vector parametrization of the N-atom problem in quantum mechanics. I. Jacobi vectors // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108, N 21. P. 8804–8820.
85. *Gatti F., Iung C., Menou M., Chapuisat X.* Vector parametrization of the N-atom problem in quantum mechanics. II. Coupled-angular-momentum spectral representations for four-atom systems // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108, N 21. P. 8821–8829.
86. *Iung C., Gatti F., Viel A., Chapuisat X.* Vector parametrization of the N-atom problem in quantum mechanics with non-orthogonal coordinates // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. V. 1. P. 3377–3385.
87. *Schwenke D.W.* New rovibrational kinetic energy operators using polyspherical coordinates for polyatomic molecules // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118, N 23. P. 10431–10438.
88. *Mladenović M.* Rovibrational Hamiltonians for general polyatomic molecules in spherical polar parametrization. I. Orthogonal representations // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. P. 1070–1081.
89. *Mladenović M.* Rovibrational Hamiltonians for general polyatomic molecules in spherical polar parametrization. II. Nonorthogonal descriptions of internal molecular geometry // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112, N 3. P. 1082–1095.
90. *Lukka T.* A simple method for the derivation of exact quantum-mechanical vibration-rotation Hamiltonians in terms of internal coordinates // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 102, N 10. P. 3945–3955.
91. *Xie J., Tennyson J.* Variational calculations of vibrational energy levels for XY<sub>4</sub> molecules: 1. Stretching states // *Mol. Phys.* 2002. V. 100, N 10. P. 1615–1622.
92. *Xie J., Tennyson J.* Variational calculations of vibrational energy levels for XY<sub>4</sub> molecules: 2. Bending states of methane // *Mol. Phys.* 2002. V. 100, N 10. P. 1623–1632.
93. *Никитин А.В.* Оператор колебательной кинетической энергии для молекул типа АВ<sub>4</sub> // *Оптика атмосф. и океана*. 2002. Т. 15, № 9. С. 722–726.
94. *Nikitin A.V., Rey M., Tyuterev V.G.* An efficient method for energy levels calculation using full symmetry and exact kinetic energy operator: Tetrahedral molecules // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 142, N 9. P. 094118.
95. *Csaszar A.G., Handy N.C.* Exact quantum mechanical vibrational kinetic energy operator of sequentially bonded molecules in valence internal coordinates // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102, N 5. P. 3962–3967.
96. *Poirier B.* Exploiting both C<sub>3v</sub> symmetry and sparsity in vibrational calculations for methanelike molecules // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. P. 90.
97. *Nikitin A.V.* New efficient algorithm for the calculation of energy levels of AB<sub>3</sub> type molecules // *Mol. Phys.* 2011. V. 109. P. 483–492.
98. *Никитин А.В.* Моделирование колебательных уровней энергии метана из *ab initio* поверхности потенциальной энергии // *Опт. Spectros.* 2009. V. 106, N 2. P. 176.
99. *Light J.C., Hamilton I.P., Lill J.* Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 82, N 3. P. 1400–1409.
100. *Light J.C., Carrington T., jr.* Discrete-variable representations and their utilization // *Adv. Chem. Phys.* 2000. V. 114. P. 263–310.
101. *Wang X.G., Carrington T., jr.* A discrete variable representation method for studying the rovibrational quantum dynamics of molecules with more than three atoms // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118, N 15. P. 6946–6956.
102. *Matyus E., Simunek J., Csaszar A.G.* On the variational computation of a large number of vibrational energy levels and wave functions for medium-sized molecules // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131, N 7. P. 074106.
103. *Csaszar A.G., Fabri C., Szidarovszky T., Matyus E., Furtenbacher T., Czako G.* The fourth age of quantum chemistry: Molecules in motion // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14, N 3. P. 1085–1106.
104. *Wang X.G., Carrington T., jr.* A finite basis representation Lanczos calculation of the bend energy levels of methane // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118, N 15. P. 6946–6956.
105. *Wang X.G., Carrington T., jr.* Computing rovibrational levels of methane with curvilinear internal vibrational coordinates and an Eckart frame // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 138. P. 104106.
106. *Wang X.G., Sibert III E.L.* A nine-dimensional perturbative treatment of the vibrations of methane and its isotopomers // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. P. 4510–4522.
107. *Yu H.G.* An exact variational method to calculate vibrational energies of five atom molecules beyond the normal mode approach // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. P. 2030–2037.
108. *Yu H.G.* Converged quantum dynamics calculations of vibrational energies of CH<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>D using an *ab initio* potential // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. P. 6334–6340.
109. *Matyus E., Simunek J., Csaszar A.* On the variational computation of a large number of vibrational energy levels and wave functions for medium-sized molecules // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131. P. 074106.
110. *Mandelshtam V.A., Taylor H.S.* A low-storage filter diagonalization method for quantum eigenenergy calculation or for spectral analysis of time signals // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106, N 12. P. 5085–5090.
111. *Cullum J.K., Willoughby R.A.* Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations. Boston: Birkhauser, 1985. 294 p.
112. *Carrington T.* Encyclopedia of Computational Chemistry. V. 5. New York: Wiley, 1998. P. 3157–3166.
113. *Yurchenko S.N., Tennyson J., Bailey J., Hollis M.D.J., Tinetti G.* Spectrum of hot methane in astronomical objects using a comprehensive computed line list // *Proc. National Academy of Sciences of the United States of America*. 2014. V. 111, N 26. P. 9379–9383.
114. *Rey M., Nikitin A.V., Tyuterev V.G.* Accurate first-principles calculations for <sup>12</sup>CH<sub>3</sub>D infrared spectra from isotopic and symmetry transformations // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141, N 4. P. 044316.

115. Carter S., Bowman J.M., Handy N.C. Extensions and tests of "multimode": A code to obtain accurate vibration/rotation energies of many-mode molecules // *Theor. Chem. Accounts*. 1998. V. 100, N 1–4. P. 191–198.
116. Carter S. Variational calculations of rovibrational energies of CH<sub>4</sub> and isotopomers in full dimensionality using an *ab initio* potential // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 8417–8423.
117. Carter S., Bowman J.M. Variational calculations of rotational-vibrational energies of CH<sub>4</sub> and isotopomers using an adjusted *ab initio* potential // *J. Phys. Chem. A*. 2000. V. 104, N 11. P. 2355–2361.
118. Wu J., Huang X., Carter S., Bowman J.M. Tests of MULTIMODE calculations of rovibrational energies of CH<sub>4</sub> // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. P. 285–289.
119. Yurchenko S.N., Thiel W., Jensen P. Theoretical ROVibrational Energies (TROVE): A robust numerical approach to the calculation of rovibrational energies for polyatomic molecules // *J. Mol. Spectrosc.* 2007. V. 245. P. 126–140.
120. Yurchenko S.N., Carvajal M., Thiel W., Jensen P. // *J. Mol. Spectrosc.* 2006. V. 239. P. 71.
121. Eckart C. Some Studies Concerning Rotating Axes and Polyatomic Molecules // *Phys. Rev.* 1935. V. 47. P. 552–558.
122. Lehoucq R.B., Gray S.K., Zhang D.H., Light J.C. Vibrational eigenstates of four-atom molecules: A parallel strategy employing the implicitly restarted Lanczos method // *Comput. Phys. Commun.* 1998. V. 109, N 1. P. 15–26.
123. Kozin I.N., Law M.M., Tennyson J., Hutson J.M. Calculating energy levels of isomerizing tetra-atomic molecules. II. The vibrational states of acetylene and vinylidene // *J. Chem. Phys.* V. 122, N 6. P. 064309.
124. Pavlyuchko A.I., Yurchenko S.N., Tennyson J. Hybrid variational-perturbation method for calculating rovibrational energy levels of polyatomic molecules // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 142, N 9. P. 094309.
125. Qu C., Prosmi R., Bowman J.M. MULTIMODE calculations of the infrared spectra of H7 + and D7 + using *ab initio* potential energy and dipole moment surfaces // *Theor. Chem. Accounts*. 2013. V. 132, N 102. P. 1–7.

**A.V. Nikitin. Calculation of vibrational energy levels of symmetric molecules from potential energy surface.**

The algorithm of energy level calculation for symmetric 4–6 atomic molecules was considered. The question of choice of coordinates, of the form of potential energy surface, and methods of solutions of Schrödinger equation were considered. The kinetic energy operator for molecules of AB<sub>4</sub> type in internal mass-independent coordinates was built.