

Оператор кинетической энергии для линейных симметричных молекул типа A_2B_2 в полисферических ортогональных координатах

А.Е. Протасевич, А.В. Никитин*

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

Поступила в редакцию 7.07.2021 г.

Предложена простая и удобная для расчетов форма колебательно-вращательного оператора кинетической энергии для симметричных молекул типа A_2B_2 в полисферических ортогональных координатах. Особенность предложенного подхода – симметричность оператора кинетической энергии относительно перестановки координат двух групп атомов (AB) и простота применения контракции волновых функций. Сделан вариационный расчет нижних колебательно-вращательных уровней энергии молекулы ацетилена. Проведено сравнение вычисленных в настоящей работе уровней энергии с другими работами.

Ключевые слова: линейные молекулы, ацетилен, оператор кинетической энергии, ортогональные координаты, полисферические координаты; linear molecules, acetylene, kinetic energy operator, orthogonal coordinates, polyspherical coordinates.

Введение

Несмотря на то, что оператор кинетической энергии многоатомной молекулы в полисферических координатах (см., например, [1–3]), вид чисто угловых базисных волновых функций (ВФ) [2, 4] и матричные элементы для этих ВФ известны, для нахождения колебательно-вращательных векторов они используются нечасто. Тем не менее этот оператор может быть полезен, особенно в случае линейных молекул, когда подход, основанный на колебательно-вращательном гамильтониане Ватсона, применить сложно. Для вычислений в полисферических координатах молекулярно-фиксированную систему (МФС) вводят с помощью двух векторов. В случае линейных молекул ось Z удобно фиксировать с помощью вектора между центрами масс двух групп ядер (AB). Еще одна ось, например X , может быть фиксирована с помощью координат одного из атомов, как в [2–4]. Такое определение МФС приводит к несимметричной форме оператора кинетической энергии [2]. Для практических вариационных расчетов желательно иметь симметричный вид оператора кинетической энергии и ВФ и возможность простого применения контракции ВФ. (Контракция – оптимизация пространства базисных волновых функций для улучшения сходимости вариационной задачи в определенной области.) Для придания симметричного вида

оператору кинетической энергии удобно экспоненциальную функцию, содержащую угол Эйлера γ , который определяет ориентацию МФС (поворот вокруг оси Z в МФС) относительно лабораторной системы, перенести из функций симметричного волчка в сферические функции, составляющие базисные ВФ. После чего в базисной ВФ рассматривать этот угол как аргумент одной из сферических функций, а у второй сферической функции в качестве аргумента рассматривать сумму этого угла и торсионного угла из полисферических координат молекулы типа A_2B_2 . Переписав операторы в терминах этих новых переменных, получим желаемый симметричный вид оператора кинетической энергии.

В [5] решена колебательная задача и получены колебательные уровни энергии для молекулы ацетилена с использованием итерационных методов (Ланцоша) и углового базиса, представленного в виде произведения двух сферических функций. В нашей работе подобный базис был применен для решения колебательно-вращательной задачи в ортогональных координатах без применения итерационных методов.

Цель настоящей работы – получение симметричной формы оператора кинетической энергии в полисферических ортогональных координатах. Полученный оператор и базис позволяют эффективно использовать контракцию ВФ и полную симметрию молекулы. С целью тестирования оператора кинетической энергии был выполнен расчет нижних уровней ацетилена. Для проверки также были

* Александр Евгеньевич Протасевич (A.E.Protasevich@iao.ru); Андрей Владимирович Никитин (avn@iao.ru).

сделаны расчеты по формулам из [2, 3], и результаты всех расчетов совпадают.

Волновые функции для базиса, адаптированного для четности относительно инверсии пространства

Для построения базиса, адаптированного для четности относительно инверсии пространства (подобно тому, как это проделано в [2, 4]), будем использовать в качестве исходных базисных ВФ для молекулы типа A_2B_2 функции вида

$$|J, M, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle \equiv \sqrt{2\pi} Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2) \left(|J, m_1 + m_2, M\rangle \Big|_{\gamma=0} \right), \quad (1)$$

где $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ – сферические функции [6]; $|J, K, M\rangle \equiv \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} \exp(iM\alpha) d_{MK}^J(\beta) \exp(iK\gamma)$ – функции симметричного волчка [7], зависящие от углов Эйлера α, β, γ , которые определяют ориентацию МФС относительно лабораторной системы. Заметим, что сумма $m_1 + m_2$ в формуле (1) играет роль K (проекции полного углового момента на ось Z в МФС) в функции $|J, K, M\rangle$.

На рис. 1 изображены межъядерные векторы, используемые для определения ортогональных координат (координат Якоби).

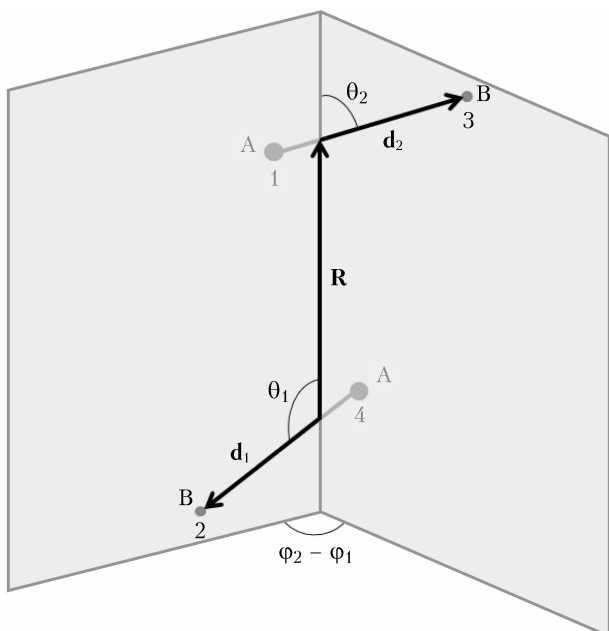


Рис. 1. Межъядерные векторы для определения ортогональных координат для молекулы типа A_2B_2

Здесь предполагается, что межъядерный вектор \mathbf{R} , соединяющий центры масс двух групп ядер (AB), определяет направление оси Z в МФС –

направление оси Z совпадает с направлением вектора \mathbf{R} . Угол θ_1 – это угол между векторами \mathbf{R} и \mathbf{d}_1 , а θ_2 – угол между векторами \mathbf{R} и \mathbf{d}_2 , где \mathbf{d}_1 – вектор, соединяющий ядра А и В (4 и 2) в одной из групп ядер (AB), а \mathbf{d}_2 – вектор, соединяющий ядра А и В (1 и 3) в другой группе ядер (AB). Угол φ_1 в формуле (1) представляет собой угол Эйлера γ при условии, что ось X в МФС лежит в плоскости, содержащей ось Z МФС и межъядерный вектор \mathbf{d}_1 , а проекция вектора \mathbf{d}_1 на ось X неотрицательна (в дальнейшем мы всегда будем предполагать, что МФС выбрана таким образом и является правой системой координат с началом, расположенным в центре масс системы ядер молекулы). Угол φ_2 в формуле (1) – это сумма угла Эйлера γ и азимутального угла, определяющего направление \mathbf{d}_2 в МФС. В этом случае выражение (1) можно переписать в виде

$$|J, M, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle = \sqrt{2\pi} Y_{l_1 m_1}(\theta_1, 0) Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2 - \varphi_1) \left(|J, m_1 + m_2, M\rangle \Big|_{\gamma=\varphi_1} \right), \quad (2)$$

который с точностью до коэффициента совпадает с видом базисных ВФ, представленных, например, в [2], если считать торсионный угол $\varphi_2 - \varphi_1$ одной из внутренних координат. Нам же удобнее рассматривать углы φ_1 и φ_2 независимо.

При инверсии пространства E^* относительно начала координат в рассматриваемой здесь МФС получим [7, 8]:

$$E^* |J, K, M\rangle \rightarrow (-1)^{J+K} |J, -K, M\rangle,$$

$$E^* Y_{l_j m_j}(\theta_j, \varphi_j) \rightarrow (-1)^{m_j} Y_{l_j, -m_j}(\theta_j, \varphi_j) \quad (j = 1, 2). \quad (3)$$

Так как гамильтониан молекулы инвариантен относительно инверсии пространства, можно построить базис, адаптированный для четности относительно инверсии пространства, подобно тому, как это сделано в [2, 4]. Построение такого базиса позволит понизить размерность решаемой задачи, поскольку нужно будет вычислять матричные элементы по волновым функциям только определенной четности p относительно инверсии пространства (матричные элементы по волновым функциям разной четности будут равны нулю). Такой базис с учетом определения (1) можно представить в виде

$$|J, M, p, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle \equiv N_{m_1 m_2} \left(|J, M, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle + (-1)^{J+p} |J, M, l_1, -m_1, l_2, -m_2\rangle \right), \quad (4)$$

где используется нормировочный множитель

$$N_{m_1 m_2} = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \delta_{m_1 0} \delta_{m_2 0})}}. \quad (5)$$

Для функций $|J, M, p, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle$, определяемых формулой (4), индексы должны лежать в диапазонах, заданных условиями

$$p = \{0, 1\}, \quad |m_1| \leq l_1, \quad |m_2| \leq l_2, \quad 0 \leq m_1 + m_2 \leq J. \quad (6)$$

Причем если $m_1 + m_2 = 0$, то нужно брать только $m_2 \geq 0$ или только $m_2 \leq 0$ (мы использовали $m_2 \geq 0$). Если $m_1 = 0$ и $m_2 = 0$, то $J + p$ должно быть четным. Заметим, что индексы 1 и 2 входят в (4) симметрично, и действие проекционных операторов $P_{12} = E \pm (12)$ на (4) очевидно.

При инверсии пространства E^* выполняется (см. (3)):

$$E^*|J, M, p, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle = (-1)^p|J, M, p, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle. \quad (7)$$

Скалярное произведение для функций (4) равно

$$\begin{aligned} \langle J', M', p', l_1', m_1', l_2', m_2' | J, M, p, l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle = \\ = 2N_{m_1 m_2} N_{m_1 m_2} \delta_{J' J} \delta_{M' M} \delta_{p' p} \delta_{l_1 l_1} \delta_{l_2 l_2} \times \\ \times (\delta_{m_1 m_1} \delta_{m_2 m_2} + (-1)^{J+p} \delta_{m_1, -m_1} \delta_{m_2, -m_2}). \end{aligned} \quad (8)$$

Нетрудно увидеть, что при наложенных ограничениях на диапазоны изменения индексов базис (4) в силу формулы (8) является ортонормированным.

Оператор кинетической энергии для молекулы типа A_2B_2 и его действие на исходные волновые функции

Оператор кинетической энергии в МФС для молекулы типа A_2B_2 в полисферических ортогональных координатах (а конкретно во введенных в предыдущем разделе координатах Якоби), действующий в пространстве ВФ вида (1), может быть представлен как

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\text{орто}} = & -\frac{\hbar^2}{2M\mu_{d_1}} \left(\frac{\partial^2}{\partial d_1^2} + \frac{2}{d_1} \frac{\partial}{\partial d_1} \right) - \frac{\hbar^2}{2M\mu_{d_2}} \left(\frac{\partial^2}{\partial d_2^2} + \frac{2}{d_2} \frac{\partial}{\partial d_2} \right) - \\ & - \frac{\hbar^2}{2M\mu_R} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{2M} \left(\frac{1}{\mu_{d_1} d_1^2} + \frac{1}{\mu_R R^2} \right) \hat{l}_1^2 + \\ & + \frac{1}{2M} \left(\frac{1}{\mu_{d_2} d_2^2} + \frac{1}{\mu_R R^2} \right) \hat{l}_2^2 + \frac{1}{2M\mu_R R^2} \times \\ & \times \left(\hat{J}^2 + 2\hat{l}_{1z} \hat{l}_{2z} - 2\hat{J}_z^2 + (\hat{l}_1^+ \hat{l}_1^- + \hat{l}_2^+ \hat{l}_2^-) - \right. \\ & \left. - (\hat{l}_2^- + \hat{l}_1^-) \hat{J}^- - (\hat{l}_2^+ + \hat{l}_1^+) \hat{J}^+ \right), \end{aligned} \quad (9)$$

где M – суммарная масса ядер молекулы; $\mu_{d_1} = 2m_A m_B / M^2$, $\mu_{d_2} = 2m_A m_B / M^2$ и $\mu_R = 1/4$ – безразмерные массы, m_A и m_B – массы ядер А и В; d_1 , d_2 и R – длины межъядерных векторов (см. рис. 1); операторы имеют вид

$$\begin{aligned} \hat{l}_{jz} = & -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi_j}, \\ \hat{l}_j^\pm = & -\exp(\pm i\varphi_j) \left(\mp \hbar \frac{\partial}{\partial \theta_j} + \text{ctg} \theta_j \hat{l}_{jz} \right) \quad (j = 1, 2), \end{aligned}$$

$$\hat{J}_z = \hat{l}_{1z} + \hat{l}_{2z},$$

$$\hat{J}^\pm \equiv \exp(\mp i\varphi_1) \hat{J}^\pm = \text{ctg} \beta \hat{J}_z \mp \hbar \frac{\partial}{\partial \beta} + i\hbar \frac{1}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \alpha}. \quad (10)$$

При выводе (9), (10) использовались формулы из [6]. Заметим, что формулы (9), (10) для проверки были выведены также из формы оператора кинетической энергии, приведенной в [9]. Операторы \hat{J}^\pm и \hat{J}_z в выражении (10) – сферические проекции оператора полного углового момента в МФС, а операторы \hat{J}^\pm введены для упрощения записи. Операторы \hat{J}^2 , \hat{l}_1^2 и \hat{l}_2^2 в формуле (9) – операторы квадратов полного углового момента и квадратов орбитальных угловых моментов в МФС.

Действие входящих в выражение (9) операторов на ВФ (2) описывается стандартными формулами

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |J, M, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle &= \hbar^2 J(J+1) |J, M, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle, \\ \hat{J}_z |J, M, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle &= \hbar(m_1 + m_2) |J, M, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle, \\ \hat{l}_j^2 |J, M, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle &= \hbar^2 l_j(l_j + 1) |J, M, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle, \\ \hat{l}_{jz} |J, M, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle &= \hbar m_j |J, M, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle \\ & \quad (j = 1, 2); \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \hat{l}_1^\pm \hat{J}^\pm |J, M, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle &= \\ = \Lambda_{l_1, m_1}^\pm \Lambda_{J, m_1 \pm m_2}^\pm |J, M, l_1, m_1 \pm 1, l_2, m_2\rangle, \\ \hat{l}_2^\pm \hat{J}^\pm |J, M, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle &= \\ = \Lambda_{l_2, m_2}^\pm \Lambda_{J, m_1 + m_2}^\pm |J, M, l_1, m_1, l_2, m_2 \pm 1\rangle, \\ \hat{l}_2^\pm \hat{l}_1^\mp |J, M, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle &= \\ = \Lambda_{l_2, m_2}^\pm \Lambda_{l_1, m_1}^\mp |J, M, l_1, m_1 \mp 1, l_2, m_2 \pm 1\rangle, \end{aligned}$$

где

$$\Lambda_{l, m}^\pm \equiv \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)}. \quad (12)$$

Матричные элементы оператора кинетической энергии (9) на основе формул (4) и (11), (12) вычисляются тривиально.

Результаты

Для приведенного углового базиса очень просто сделать контракцию ВФ. Для этого решается угловая задача для фиксированных межъядерных расстояний, а полученные волновые функции для нижних состояний (достаточно 300–600 функций) используются в качестве угловых базисных функций. Заметим, что реализовать контракцию, предлагаемую в [4], значительно сложнее.

При контракции волновых функций размер решаемой задачи значительно сокращается, что позволяет на порядки увеличить скорость расчета колеба-

тельно-вращательных уровней энергии молекулы. Так, для расчета колебательно-вращательных уровней энергии молекулы ацетилена без контракции волновых функций на персональном компьютере для базиса, состоящего из произведений радиальных волновых (использовались собственные функции осцилляторов Морзе) с квантовыми числами 0 и 1 и угловых функций базиса, адаптированного для четности относительно инверсии пространства [2], с $J = 0$, $0 \leq l_1 \leq 22$, $0 \leq l_2 \leq 22$ для четности $p = 1$ потребовалось почти 3 ч, а для четности $p = 0$ потребовалось 4 ч. При контракции время, затраченное на аналогичный расчет, составляет 10 и 12 мин соответственно. При увеличении J выигрыш от применения контракции резко возрастает, а сделать расчет для $J > 3$ без контракции практически невозможно.

Проведенные расчеты в представленном базисе полностью воспроизводят расчеты по обычным схемам как в случае МФС, привязанной к двум межъядерным векторам [2] (см. вид базисных функций (30), (46) и оператор кинетической энергии (37) в [2]), так и для МФС, в которой ось X является бисектором торсионного угла [3, 10] (см. вид базисных функций (99) и оператор кинетической энергии (98) в [3]). Уровни энергии, полученные с использованием представленных в настоящей работе ВФ (4) без контракции, идентичны результатам этих независимых расчетов вплоть до 11 значащих цифр. Сравнение результатов расчета с использованием различных контракций волновых функций показало, что контракция почти не меняет значения нижних уровней энергии (150, 300 и 600 контрактных угловых ВФ дают одинаковый результат).

Упрощение в вычислении матричных элементов связано с тем, что, рассматривая углы ϕ_1 и ϕ_2 вместо угла Эйлера γ и торсионного угла ($\phi_2 - \phi_1$), мы получаем операторы орбитальных угловых моментов, форма которых одинакова, и каждый из этих операторов действует только на одну сферическую функцию. Нужно отметить, что введение такого базиса — это только формальный способ упростить вычисление матричных элементов оператора кинетической энергии. Использование же инвариантного относительно пространственной инверсии базиса примерно в 2 раза сокращает размер матрицы для вычисления собственных колебательно-вращательных уровней энергии молекулы ацетилена, что существенно уменьшает объем вычислений при решении задачи на собственные значения без контракции ВФ. В таблице показан результат сравнения двух расчетов уровней энергии молекулы ацетилена с данными, полученными из экспериментальных наблюдений.

Везде в настоящей работе энергия отсчитывается от энергии нулевых колебаний. Заметим, что для расчета мы использовали аналитическую форму поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в виде ряда Тейлора до 5-го порядка по элементарным функциям Морзе для радиальных координат и тригонометрическим функциям для угловых [15]. Эта ППЭ вычислена методом CCSD(T) с базисом ACV5Z с добавкой T(Q)/VTZ и имеет точность порядка 2 см^{-1}

Сравнение результатов нашего расчета с данными из [11–13] ($E^{\text{эксп}}$ и $E^{\text{выч}}$ — экспериментальные и вычисленные положения центров полос молекулы C_2H_2)

Полоса	Тип симметрии	$E^{\text{эксп}}$, см^{-1} , из [12, 13]	$E^{\text{выч}}$, см^{-1} , из [11]	$E^{\text{выч}}$, см^{-1} , наш расчет
ν_4^1	E_{1g}/Π_g	614,0*	610,55	612,60322
ν_5^1	E_{1u}/Π_u	731,5*	732,78	731,90834
$2\nu_4^0$	A_{1g}/Σ_g^+	1230,39	1226,89	1228,49877
$(\nu_4 + \nu_5)^0$	A_{2u}/Σ_u^+	1328,07	1330,73	1327,09327
$2\nu_5^0$	A_{1g}/Σ_g^+	1449,11	1455,01	1449,93570
ν_2^0	A_{1g}/Σ_g^+	1974,32	1974,47	1975,53336
ν_3^0	A_{2u}/Σ_u^+	3294,84	3295,36	3295,35207
ν_1^0	A_{1g}/Σ_g^+	3372,84	3365,04	3373,57752

* Уровни, полученные из моделирования методом эффективного гамильтониана из работы Люлина и др. [14].

для фундаментальных частот. Для расчета высоко-возбужденных колебаний будет вычислена ППЭ более высокого порядка, построенная по схеме, ранее использованной для молекулы формальдегида [15]. На рис. 2 приведено сравнение нижних вращательных уровней энергии молекулы ацетилена, вычисленных в нашей работе, с данными из [16].

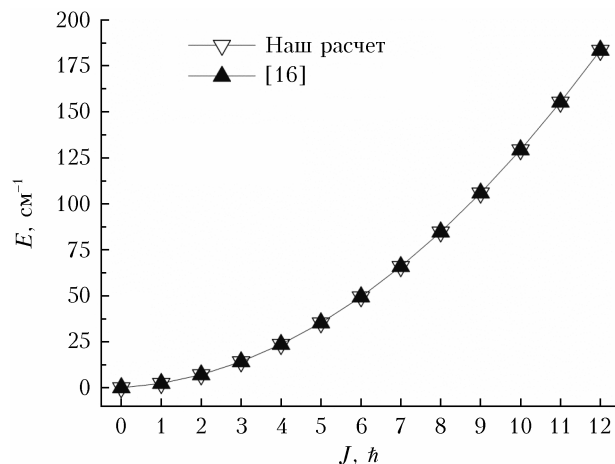


Рис. 2. Сравнение вращательных уровней энергии симметрии Σ_g^+ молекулы C_2H_2 , вычисленных в нашей работе, с данными из [16]. Проекция полного углового момента на ось Z МФС равна нулю

Заключение

В настоящей работе представлен оператор кинетической энергии для симметричных молекул типа A_2B_2 в полисферических ортогональных координатах и угловой базис, инвариантный при инверсии пространства относительно начала координат МФС. Предложенная форма базисных функций упрощает расчет матричных элементов оператора кинетической энергии [2] в полисферических ортогональных координатах и позволяет применять контракцию ВФ.

В дальнейшем планируется использовать предложенный подход для расчета спектра молекулы ацетилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00581).

1. *Chapuisat X., Iung C.* Vector parametrization of the N -body problem in quantum mechanics: Polyspherical coordinates // *Phys. Rev. A.* 1992. V. 45, N 9. P. 6217–6235.
2. *Mladenović M.* Rovibrational Hamiltonians for general polyatomic molecules in spherical polar parametrization. I. Orthogonal representations // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112, N 3. P. 1070–1081.
3. *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.
4. *Schwenke D.W.* Variational calculations of rovibrational energy levels and transition intensities for tetraatomic molecules // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100, N 8. P. 2867–2884.
5. *Zhang Z., Li B., Shen Z., Ren Y., Bian W.* Efficient quantum calculation of the vibrational states of acetylene // *Chem. Phys.* 2012. V. 400. P. 1–7.
6. *Варшавский Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 439 с.
7. *Bramley M.J., Green W.H., Jr., Handy N.C.* Vibration-rotation coordinates and kinetic energy operators for polyatomic molecules // *Mol. Phys.* 1991. V. 73, N 6. P. 1183–1208.
8. *Банкер Ф.* Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия: Пер. с англ. М.: Мир, 1981. 451 с.
9. *Makarewicz J., Skalozub A.* Rovibrational molecular hamiltonian in mixed bond-angle and umbrella-like coordinates // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. P. 7860–7869.
10. *Corwell S.M., Handy N.C.* The derivation of vibration-rotation kinetic energy operators in internal coordinates. II // *Mol. Phys.* 1997. V. 92, N 2. P. 317–330.
11. *Chubb K.L., Yachmenev A., Tennyson J., Yurchenko S.N.* Treating linear molecule HCCH in calculations of rotation-vibration spectra // *J. Phys. Chem.* 2018. V. 149, N 1. P. 014101.
12. *Urru A., Kozin I.N., Mulas G., Braams B.J., Tennyson J.* Ro-vibrational spectra of C_2H_2 based on vibrational nuclear motion calculations // *Mol. Phys.* 2010. V. 108, N 15. P. 1973–1990.
13. *Herman M., Campargue A., El Idrissi M.I., Vander Auwera J.* Vibrational spectroscopic database on acetylene, $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ ($^{12}C_2H_2$, $^{12}C_2D_2$, and $^{13}C_2H_2$) // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2003. V. 32, N 3. P. 921.
14. *Lyulin O.M., Perevalov V.I.* ASD-1000: High-resolution, high-temperature acetylene spectroscopic databank // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 201. P. 94–103.
15. *Nikitin A.V., Protasevich A.E., Rodina A.A., Rey M., Tajti A., Tyuterev V.I.G.* Vibrational levels of formaldehyde: Calculations from new high precision potential energy surfaces and comparison with experimental band origins // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2021. V. 260. P. 107478.
16. *Chubb K.L., Joseph M., Franklin J., Choudhury N., Furtenbacher T., Császár A.G., Gaspard G., Oguoko P., Kelly A., Yurchenko S.N., Tennyson J., Sousa-Silva C.* MARVEL analysis of the measured high-resolution rovibrational spectra of C_2H_2 // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2018. V. 204. P. 42–55.

A.E. Protasevich, A.V. Nikitin. The kinetic energy operator of linear symmetric molecules of A_2B_2 type in polyspherical orthogonal coordinates.

A simple and convenient form of the vibrational-rotational kinetic energy operator for symmetric molecules of the A_2B_2 type in polyspherical orthogonal coordinates is proposed. A feature of the proposed approach is the symmetry of the kinetic energy operator with respect to the permutation of the coordinates of two groups of atoms (AB) and the ease of applying contraction of wave functions. A variational calculation of the lower vibrational-rotational energy levels of the acetylene molecule has been made. The energy levels calculated in this work are compared with other sources.