

УДК 539.194

## О моделировании поверхностей потенциальной энергии для молекулярной спектроскопии

Р.В. Кочанов<sup>1,4</sup>, С.А. Ташкун<sup>2,4</sup>, Вл.Г. Тютерев<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Отделение атомной и молекулярной физики, Гарвард-Смитсоновский центр астрофизики  
60 Garden Street, 02138-1516 Cambridge MA, USA

<sup>2</sup>Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

<sup>3</sup>Группа молекулярной и атмосферной спектроскопии,  
Реймский университет, Moulin de la Housse  
BP 1039, 51687 REIMS cedex 2, France

<sup>4</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, Россия

Поступила в редакцию 11.03.2015 г.

Обсуждается современное состояние дел с построением и применением поверхностей потенциальной энергии в задачах молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Приводятся примеры использования полученных поверхностей, в основном для трехатомных молекул, с учетом опыта авторов. Рассматриваются вопросы технологии аналитического или сплайнового моделирования для обеспечения физически разумной поверхности, обычно опускаемые в публикациях.

*Ключевые слова:* обзор поверхностей потенциальной энергии, путь наименьшей энергии, моделирование молекулярных спектров высокого разрешения, *ab initio* расчеты электронной структуры, аналитическое моделирование, сплайны; survey of potential energy surfaces, minimum energy path, modeling of high resolution molecular spectra, *ab initio* calculations of electronic structure, analytical modeling, splines.

### Введение

Концепция поверхности потенциальной энергии (ППЭ) играет основную роль в широком классе задач химической физики и спектроскопии. В рамках приближения Борна–Оппенгеймера для изолированного невырожденного электронного состояния молекулы ППЭ имеет ясный физический смысл адиабатического электростатического потенциала электронного облака, в котором происходит движение ядер. Это сразу же накладывает ряд ограничений на ее топографию, связанных с асимптотическим поведением, наличием потенциальных минимумов, возможных изомеров и т.д. [1–6].

Для задач молекулярной спектроскопии высокого разрешения одной из целей исследований является создание надежных списков положений и интенсивностей линий малоатомных (по преимуществу трехатомных) молекул, ориентированных на атмосферные, планетологические и астрофизические приложения. При этом важны как уровни энергии, определяющие частоты переходов, так и волновые функции, которые используются при вычислении вероятностей переходов, а значит, и их

интенсивностей. Для спектроскопических приложений на первое место выходит точность моделирования состояний в потенциальной яме, соответствующей основной равновесной конфигурации, и ее окрестностях. Адекватный выбор представления ППЭ имеет первостепенное значение для надежности предсказаний.

Учет отклонений от приближения Борна–Оппенгеймера приводит к массово-зависящим вкладам [7–10] в ППЭ, которые вблизи равновесной конфигурации изолированного электронного состояния весьма малы и существенно не меняют функционального вида поверхности. Неадиабатические взаимодействия [11–14] (которые интуитивно можно связать с запаздыванием следования электронов за ядрами) существенны при близких электронных состояниях, в особенности в случаях конических пересечений поверхностей [15]. Эти вопросы выходят за рамки настоящего обзора.

### 1. Аналитические формы ППЭ

Обычно первым этапом построения ППЭ является расчет значений потенциальной энергии в заданном электронном состоянии с помощью квантово-химических методов для некоторого набора конфигураций ядер. Затем полученные точки аппроксимируются некоторой функцией, зависящей от координат

\* Роман Викторович Кочанов (roman2400@rambler.ru); Сергей Анатольевич Ташкун (tashkun@rambler.ru); Владимир Григорьевич Тютерев (vladimir.tyuterev@univ-reims.fr).

ядер и, как правило, набора параметров. Значения параметров выбираются так, чтобы выбранное представление ППЭ аппроксимировало *ab initio* точки некоторым оптимальным образом. Полученная таким путем ППЭ затем используется для решения ряда задач молекулярной динамики и спектроскопии, например для получения колебательно-вращательных уровней энергии с помощью вариационного метода. Высококачественная ППЭ должна удовлетворять набору требований. С одной стороны, она должна воспроизводить уровни энергии вблизи минимума со спектроскопическим уровнем точности ( $\sim 0,01 \text{ см}^{-1}$ ), а с другой — обеспечивать количественно верное поведение при диссоциации. Во многих случаях используемые в литературе функциональные представления ППЭ ориентированы на задачи определенного круга приложений и удовлетворяют только части требований к точности либо к топографии.

### 1.1. Координаты

Выбор координат, в которых производится конструирование ППЭ, определяется не только удобством и простотой ее функционального вида, но также (зачастую в большей степени) простотой функционального вида самого гамильтониана. Естественным выбором часто являются внутренние координаты (связи и углы между ними), которые, как правило, приводятся к симметризованному виду для уменьшения числа независимых параметров [16], однако кинетическая энергия в таких координатах принимает в общем случае многоатомных молекул очень сложный вид. Координаты типа Якоби [17] удобно использовать для задач о столкновениях или для молекул, имеющих тяжелый остов, относительно которого происходит движение большой амплитуды. Оператор кинетической энергии существенно упрощается в ортогональных координатах, таких как координаты Радо [18]. Для трехатомных молекул с высокой перестановочной симметрией используются гиперсферические координаты [19]: общий размер молекулы описывается гиперрадиусом, в то время как форма треугольника определяется двумя углами. Существуют также периметрические [20], полисферические [21, 22] и другие типы координат, каждый из которых имеет определенные преимущества в зависимости от специфики рассматриваемых задач. Обзор этих координат можно найти в [23].

### 1.2. Полиномы: силовое поле

Простейшее представление ППЭ полужестких молекул, широко используемое в литературе, основано на разложении в степенной ряд по внутренним координатам  $(\eta_1, \eta_2, \dots)$  около положения равновесия  $(\eta_{1e}, \eta_{2e}, \dots)$ :

$$V = \sum_{ijk} f_{ij\dots k}^{(n)} (\eta_1 - \eta_{1e})^i (\eta_2 - \eta_{2e})^j \dots (\eta_k - \eta_{ke})^k. \quad (1)$$

Параметры  $f_{ijk}$  обычно называют константами силового поля или просто силовыми константами. Область применимости ограничивается радиусом сходимости ряда Тейлора. Очевидным недостатком является неправильное асимптотическое поведение на больших расстояниях. Преимущество состоит в том, что константы низких порядков могут быть вычислены методами *ab initio* без построения полной сетки в пространстве ядерных смещений, что делает реалистичным такой расчет для многоатомных молекул. Одновременная диагонализация квадратичных форм в разложении потенциальной и кинетической энергии позволяет ввести нормальные координаты [24], которые в гармоническом приближении описывают независимые коллективные колебания ядер с характерными частотами. Другим преимуществом нормальных координат в сочетании с системой молекулярных осей Экарта является общий, весьма простой вид гамильтониана ядерных движений в полужестких молекулах, полученный Вильсоном–Говардом, Ельяшевичем и Уотсоном [25].

### 1.3. Одномерные модели (двухатомные молекулы)

В случае двухатомных молекул потенциальная функция является одномерной, зависящей только от относительного расстояния между ядрами. Помимо тривиального приближения гармонического осциллятора существуют несколько моделей, позволяющих точное решение задачи нахождения спектра колебательных энергий: потенциалы Морзе, Кратцера, Пешля–Теллера [26]. Несмотря на явное включение эффектов ангармоничности, их точность является недостаточной для целей молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Для уточнения потенциала используются различные формы разложений по элементарным функциям: Данхэма (степенной ряд), разложения типа Леннарда-Джонса, Тхаккара [27], Огильви–Типпинга [28] и т.д. В случае потенциалов, имеющих поведение далекодействующей части как  $V(r) = D - C_n/r^n$ , R.J. LeRoy & R.V. Bernstein [29] получили асимптотическое аналитическое выражение для высоко-возбужденных колебательных уровней, качественно описывающее экспериментальные кривые.

Недавно R.J. LeRoy et al. [30] предложили более гибкий аналитический вид одномерного потенциала на всем диапазоне межядерных расстояний, представляющий комбинацию моделей Морзе и дисперсионного разложения:

$$V_{MLR}(r) = D_e \left\{ 1 - \frac{u_{LR}(r)}{u_{LR}(r_e)} e^{-\beta(r)y_p(r)} \right\}^2. \quad (2)$$

Поведение потенциала на больших дистанциях описывается как взвешенная сумма гиперболических функций  $\frac{1}{r^{m_i}}$ , умноженных на демпфирующие факторы  $D_{m_i}(r)$ :

$$u_{LR}(r) = D_{m_1(r)} \frac{C_{m_1}}{r^{m_1}} + D_{m_2(r)} \frac{C_{m_2}}{r^{m_2}} + \dots \quad (3)$$

Функции  $\beta(r)$  и  $y_p(r)$  находятся из требования к энергии диссоциации  $D_e$  молекулы (см. [30]).

#### 1.4. Разложение типа «Морзе-косинус»

Известно, что модель Морзе является разумным приближением для валентных сечений ППЭ, в то время как угловая часть более реалистично описывается разложением по косинусам. В 1988 г. в [31] для построения аналитического вида ППЭ трехатомной молекулы  $AB_2$  во внутренних координатах  $r_1, r_2, \theta$  ( $r_1, r_2$  — длины связей между центральным атомом А и концевыми атомами В, а  $\theta$  — угол ВАВ) использовалось разложение валентных колебаний по функциям Морзе, а изгибных колебаний — по разности косинусов  $\cos(\rho) - \cos(\rho_e)$ , где  $\rho = \pi - \theta$ ,  $\rho_e = \pi - \theta_e$ ,  $\theta_e$  — равновесный угол. При этом ППЭ моделировалась разложением вида

$$V(r_1, r_2, \rho) = F_0(\rho) + \sum_j F_j(\rho) y_j + \sum_{j_1 \leq j_2} F_{j_1 j_2}(\rho) y_{j_1} y_{j_2} + \dots + \sum_{j_1 \leq j_2 \leq \dots \leq j_n} F_{j_1 j_2 \dots j_n}(\rho) y_{j_1} y_{j_2} \dots y_{j_n}. \quad (4)$$

В этом выражении все индексы  $j, j_1, \dots, j_n$  принимают значения 1 или 2. Величины  $y_j$ , называемые переменными Морзе, задаются выражением

$$y_j = 1 - e^{-a\Delta r_j}, \quad (5)$$

где  $a$  — молекулярная константа;  $\Delta r_j = r_j - r_e$ ,  $r_e$  обозначает равновесные длины связей. Коэффициенты  $F$ , являющиеся функциями угла  $\rho$ , определены как

$$F_{j_1 j_2 \dots}(\rho) = f_{j_1 j_2 \dots}^{(0)} + \sum_{i=1} f_{j_1 j_2 \dots}^{(i)} (\cos \rho_e - \cos \rho)^i, \quad (6)$$

а  $F_0(\rho) \equiv V_0(\rho)$  — потенциальная энергия изогнутой молекулы, валентные длины связей которой фиксированы к равновесным значениям. Величины  $f_{ij\dots}$  являются параметрами, значения которых берутся либо из расчетов *ab initio*, либо из подгонки к экспериментальным спектроскопическим данным. Функциональный вид  $V$  обеспечивает правильное качественное поведение  $V$  вблизи линейной конфигурации  $\rho \rightarrow 0$ . Данное представление ППЭ оказалось очень удобным для моделирования ППЭ как с точки зрения простоты построения молекулярного гамильтониана, так и с вычислительной точки зрения, и было использовано для построения *ab initio* и эмпирических моделей ППЭ для молекул  $H_2O$  [32, 33],  $O_3$  [34, 35],  $H_2S$  [36–38],  $CO_2$  [39, 40],  $N_2O$  [41],  $NO_2$  [33, 42].

#### 1.5. Инвариантные полиномы

Модель Морзе также используется для разложения ППЭ по всем межъядерным расстояниям. Для молекул с высокой перестановочной симметрией этот подход предполагает симметризацию эле-

ментарных произведений морзовских переменных  $y_{ij} y_{jk} y_{kl} \dots$ , рассмотренную в [5]. Например, для четырехатомной молекулы  $C_2H_2$  разложение принимает вид

$$V = \sum_{m=0}^M D_{abcdef} S \left[ y_{12}^a y_{13}^b y_{14}^c y_{23}^d y_{24}^e y_{34}^f \right], \quad (7)$$

где  $y_{ij} = 1 - e^{-ar_{ij}}$  и  $S[\dots]$  обозначают операцию симметризации по идентичным ядрам. С математической точки зрения это соответствует выражению потенциала через инвариантные полиномы относительно группы перестановок [43], что позволяет существенно уменьшить число независимых параметров. Например, для высокосимметричной молекулы  $A_3B_2$  в 8-м порядке разложения число параметров сокращается на порядок — с 43768 до 4343.

#### 1.6. Проблемы нефизического поведения модельных ППЭ

Несмотря на простоту своего функционального вида, вследствие резкого изменения  $y_j$  при малых длинах связей,  $V$  может быть подвержена образованию ложных минимумов в процессе подгонки ее параметров к *ab initio* и спектроскопическим данным. Поясним эту проблему на примере ППЭ молекулы озона. ППЭ зависит от трех колебательных координат, в качестве которых были выбраны длины двух связей  $O-O$   $r_1$  и  $r_2$  и угол  $O-O-O$  между ними  $\theta$ . Эта поверхность является эффективной в том смысле, что не учитывает перестановочной симметрии тождественных ядер кислорода. На рис. 1 изображены ее трехмерные сечения, каждое из которых соответствует определенному значению угла  $\theta$ . Длины связей  $r_1$  и  $r_2$  при этом изменяются в пределах от 1,0 до 1,6 Å. Диапазон значений ППЭ, которые отложены по оси  $z$ , составляет от  $-1000$  до  $1000 \text{ см}^{-1}$ . Равновесной геометрии соответствуют значения  $r_e = 1,2717 \text{ Å}$  и  $\theta_e = 116,8^\circ$ . На рис. 1, а приведено  $r_1 - r_2$ -сечение при  $\theta = \theta_e$ . Видно, что поверхность имеет физически разумный вид: равновесной геометрии соответствует минимум, значение которого равно нулю (начало отсчета шкалы энергий помещено в минимум поверхности). При увеличении  $\theta$  всего на  $3^\circ$  ситуация меняется: появляется глубокий минимум вблизи  $r_1 = r_2 \sim 1 \text{ Å}$ , причем значения ППЭ вблизи него становятся отрицательными. Эта ситуация представлена на рис. 1, б. Ясно, что этот минимум не имеет никакого смысла и является артефактом подгонки. Появление таких «дыр» — следствие выбранного аналитического представления ППЭ — с одной стороны, и того факта, что спектроскопические данные, участвующие в подгонке, управляют поведением ППЭ в малой окрестности вблизи положения равновесия — с другой. Иными словами, область геометрических конфигураций, где находится дыра, является спектроскопически недостижимой. Наличие дыр сильно обесценивает результат решения обратной задачи: такая ППЭ является эффективной в том

смысле, что она жестко привязана к методу расчета, длине используемого базиса и т.д. Будучи подставленной в другой метод расчета, она вполне может привести к появлению отрицательных расчетных уровней энергии, что физически абсурдно.

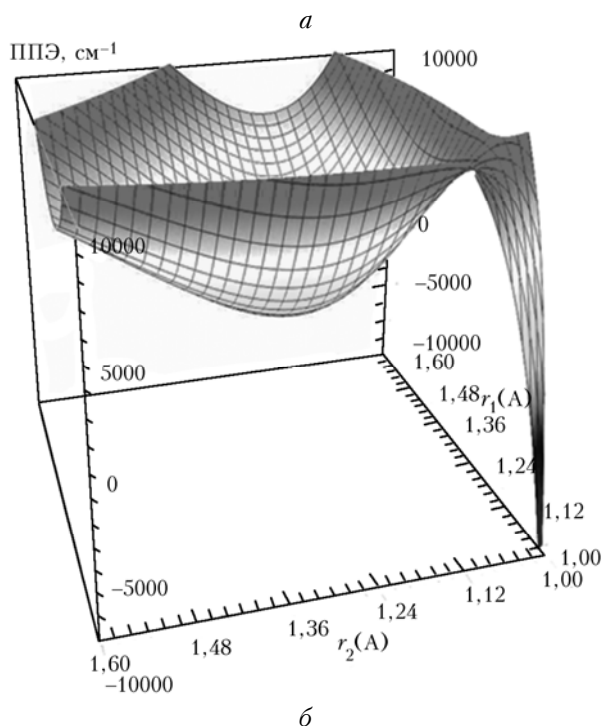
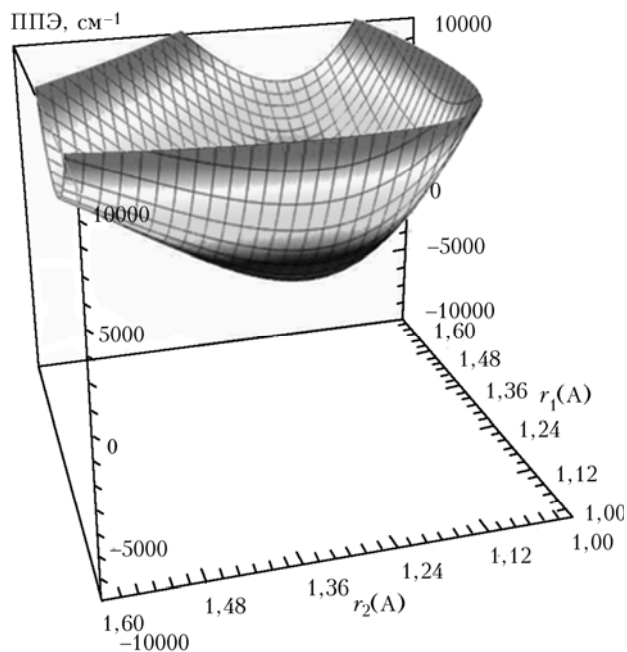


Рис. 1. Сечение ППЭ при  $\theta = \theta_e = 116,8^\circ$  (а) и  $\theta = 120,0^\circ$  (б)

Для борьбы с «дырами» было предложено несколько вариантов. Например, в ряде работ к поверхности с подобными нежелательными артефактами, полученной из подгонки, дописывалась аналитическая добавка для их устранения. При этом

стремились «сшить» ППЭ и добавку гладким образом [31, 32]. В другом варианте [36] использовалась фиксация части параметров ППЭ к определенным значениям с тем, чтобы избежать дыр в процессе подгонки. Ясно, что в общем случае эти методы нельзя признать удовлетворительными для решения данной проблемы.

После многочисленных неудачных попыток добиться получения физических ППЭ в процессе решения обратной спектроскопической задачи было понято, что решение проблемы лежит в модификации самой функции цели  $F(\theta)$ . Первая естественная модификация заключается в одновременной подгонке параметров ППЭ к экспериментальным спектроскопическим и *ab initio* данным. Это возможно при условии наличия достаточно представительного набора  $N_{ab}$  *ab initio* точек  $V_{ab}$ , покрывающих широкую область геометрических конфигураций  $(r_{ab1}, r_{ab2}, \theta_{ab})$  молекулы. Обобщением этого подхода является добавление к этим точкам набора искусственно созданных  $N_{pen}$  штрафных точек вида  $(V_{pen}, r_{pen1}, r_{pen2}, \theta_{pen})$  и функции штрафа  $P(V_{pen}, V)$ , зависящей от двух неотрицательных переменных. Функция  $P(\alpha, \beta)$  должна удовлетворять двум следующим свойствам:

- 1)  $P(\alpha, \beta) \approx 0$ , если  $\alpha \leq \beta$ ,
- 2)  $P(\alpha, \beta) \rightarrow \infty$ , если  $\beta - \alpha \rightarrow -\infty$ .

Она должна также иметь непрерывную производную  $\partial P / \partial y$ , а в остальном может быть произвольной. Модифицированная функция цели, состоящая из трех слагаемых, имеет вид

$$F(x) = \sum_{i=1}^N [E_i - E_i(x)]^2 + \sum_{i=1}^{N_{ab}} \omega_{abi} [V_{abi} - V_i(x)]^2 + \sum_{i=1}^{N_{pen}} P(V_{pen_i}, V_i(x)), \quad (8)$$

где  $x$  – вектор варьируемых параметров.

Первое слагаемое соответствует обычной функции цели метода наименьшего квадрата. Второе призвано учитывать имеющиеся *ab initio* точки, несущие дополнительную информацию об геометрических конфигурациях молекулы, недостижимых спектроскопическими данными. Основная роль третьего слагаемого – штрафного члена – не позволять  $V$  проваливаться ниже значений  $V_{pen}$  в штрафных точках. В теории задач оптимизации с ограничениями подобные методы известны также под названием метода штрафных функций. В формуле (8)  $\omega_{abi}$  представляют собой веса *ab initio* точек. Таким образом, функция цели возрастает, если хотя бы в одной из штрафных точек значение ППЭ оказывается меньше, чем  $V_{pen}$  в этой точке. Управляя расположением штрафных точек в пространстве геометрических конфигураций, значениями  $V_{pen}$ , а также параметрами функции штрафа можно изменять вид ППЭ в процессе подгонки в областях, на которые не оказывают влияния подгоняемые спектроскопические и *ab initio* данные. Следует

подчеркнуть, что выбор всех вышеперечисленных параметров зависит главным образом от опыта исследователя и производится фактически методом проб и ошибок. Число штрафных точек может достигать 500000 и более в реальных задачах. Несмотря на трудоемкость работы со штрафными точками, именно они позволяют сконструировать ППЭ, которая описывает с высоким уровнем точности подогнанные спектроскопические данные, с одной стороны, и обладает физически разумными топографическими особенностями – с другой [34, 37].

### 1.7. Многочастичные разложения

Для приложений в области динамики, химической кинетики, распада и формирования молекул поверхность должна обеспечивать правильное воспроизведение каналов диссоциации молекулы и иметь необходимое число эквивалентных глобальных минимумов, диктуемое перестановочной симметрией эквивалентных ядер. Моделирование таких ППЭ представляет собой в общем случае очень сложную проблему. Один из возможных подходов состоит в применении метода многочастичных разложений [1, 44], в котором потенциал включает члены парных, тройных и т.д. взаимодействий. Практические применения таких моделей ориентированы на задачи химической кинетики, в них, за исключением очень простых систем, как правило, не удается достичь точности, необходимой для задач спектроскопии высокого разрешения.

### 1.8. ППЭ типа Партриджа–Швенке с поправками, зависящими от массы

MORBID-параметризации ППЭ присущ ряд недостатков, указанных в [8]. Во-первых,  $V$  не описывает правильно поведение вблизи порога диссоциации: даже когда длина одной из связей стремится к бесконечности,  $V$  продолжает зависеть от угла  $\rho$ . Во-вторых, при сближении концевых ядер, когда  $r_1 = r_2$  и  $\rho \rightarrow \pi$ ,  $V$  не обращается в бесконечность. В связи с этим Partridge & Schwenke [8] предложили свой вариант функционального вида ППЭ для молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , который оказался очень успешным для получения ППЭ трехатомных молекул, имеющих спектроскопический уровень точности:

$$V(r_1, r_2, \theta) = V^a(r_1) + V^a(r_2) + V^b(r_{HH}) + V^c(r_1, r_2, \theta), \quad (9)$$

где  $r_1, r_2$  – длины связей ОН;  $\theta$  – угол НОН. Компоненты выражения имеют вид

$$V^a(r) = D[e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}], \quad (10)$$

$$V^b(r) = Ae^{-br}, \quad (11)$$

$$V^c = c_{000} + e^{-[(r_1-r_e)^2+(r_2-r_e)^2]} \times \sum_{ijk} c_{ijk} \left(\frac{r_1-r_e}{r_e}\right)^i \left(\frac{r_2-r_e}{r_e}\right)^j [\cos(\theta) - \cos(\theta_e)]. \quad (12)$$

В этих формулах  $D, a, r, A, b, c_{ijk}$  являются варьируемыми параметрами, значения которых опреде-

ляются из взвешенной подгонки *ab initio* точек. Видно, что эта поверхность представляет собой многочастичное разложение в духе подхода Murrell et al. [1]. Функции  $V^a$  и  $V^b$  призваны моделировать потенциальные кривые двухатомных фрагментов ОН и НН, а  $V^c$  моделирует трехатомную часть разложения.

Модели типа Партриджа–Швенке, иногда с некоторыми модификациями, успешно использовались во многих последующих работах как для *ab initio* [45], так и для эмпирически оптимизированных поверхностей, в частности группами из Нижнего Новгорода и Королевского колледжа Лондона [14].

Вид разложения ППЭ (9) послужил основой для построения массово-зависящей ППЭ, позволившей описать с хорошим качеством энергетическую структуру изотопов  $\text{H}_2\text{O}$  [8]. Построение этой поверхности происходило в три этапа. На первом ППЭ, представленная в виде (9), была подогнана к набору из более чем тысячи *ab initio* точек, охватывающему широкий диапазон ядерных конфигураций. В этом наборе 771 точка имела энергии ниже  $40000 \text{ см}^{-1}$ , а 285 точек – выше этого значения. Подогнанная таким образом поверхность именуется  $V^{5Z}(r_1, r_2, \theta)$ . На втором этапе на ее основе строилась эмпирическая ППЭ:

$$V^{emp}(r_1, r_2, \theta) = c^{5Z} V^{5Z}(r_1, r_2, \theta) + \Delta V(r_1, r_2, \theta), \quad (13)$$

где добавка  $\Delta V$  призвана учесть разнообразные эффекты, неучтенные использованным *ab initio* методом расчета и связанные с влиянием внутренних электронов, длиной базиса и т.д. Функциональный вид поправки аналогичен виду  $V^C$  (12). Параметры  $\Delta V$ , а также параметр  $c^{5Z}$  варьировались так, чтобы минимизировать отклонения между вычисленными частотами переходов  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  до  $J < 6$  и теми, которые содержались в базе данных HITRAN [46]. Расчет уровней энергии проводился с помощью программы VTET [47]. Подогнанная поверхность  $V^{emp}$  воспроизвела частоты более 30000 линий в интервале от  $-0,40$  до  $+0,38 \text{ см}^{-1}$ . На третьем этапе конструировалась массово-зависящая ППЭ

$$V^{mass}(r_1, r_2, \theta) = V^{emp}(r_1, r_2, \theta) + \varepsilon_1 \left\{ \left( \frac{1}{m_D} - \frac{1}{m_H} \right) [\Delta V^{ad}(r_1, r_2, \theta) + \varepsilon_2 \Delta V^{ad}(r_2, r_1, \theta)] \right\}, \quad (14)$$

где  $m_D$  и  $m_H$  – массы ядер дейтерия и водорода;  $\varepsilon_1 = 0$  для  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  и  $\varepsilon_1 = 1$  для остальных изотопов,  $\varepsilon_2 = 0$  для изотопов  $\text{HDO}$  и  $\varepsilon_2 = 1$  для изотопов  $\text{D}_2\text{O}$ . Функциональный вид поправки  $\Delta V^{ad}$  аналогичен виду  $V^C$  (12). Параметры  $\Delta V^{ad}$  подгонялись к нижним колебательным уровням изотопов  $\text{HD}^{16}\text{O}$  и  $\text{D}_2^{16}\text{O}$ . Варьированием всего 9 параметров с  $i + j + k < 3$  удалось получить среднеквадратичное отклонение (СКО) подгонки  $0,019 \text{ см}^{-1}$ .

Используя подогнанные ППЭ и *ab initio* изотопически независимую поверхность дипольного момента, мы рассчитали списки линий 12 изотопов молекулы воды:  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{18}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{17}\text{O}$ ,  $\text{D}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{D}_2^{17}\text{O}$ , НТО, DTO,

T<sub>2</sub>O, ориентированные на атмосферные и высокотемпературные приложения, с более длинным базисом по сравнению с использованным в [8]. Списки для атмосферных приложений были рассчитаны при температуре  $T = 296$  К и отсечке по интенсивности  $10^{-28}$  см<sup>-1</sup>/(молек · см<sup>-2</sup>) при 296 К. Списки для высокотемпературных приложений были рассчитаны при  $T = 1000$  К и отсечке по интенсивности  $10^{-27}$  см<sup>-1</sup>/(молек · см<sup>-2</sup>) при 1000 К. Для всех версий максимальное значение вращательного квантового числа  $J$  равняется 30. Частотный диапазон охватывает 0–28500 см<sup>-1</sup>. Методом прямого суммирования уровней энергии для каждого изотопа начислены также значения полной статсуммы  $Q(T)$  для температурного диапазона 0–3000 К. Эти списки доступны через информационную систему SPECTRA (<http://spectra.iao.ru>). Использование этих списков для поиска и идентификации новых полос изотопов показало их высокую надежность [48–50].

### 1.9. Модели пути наименьшей энергии (озон)

Поверхность потенциальной энергии озона является предметом множества теоретических и эмпирических исследований. С точки зрения динамики формирования и фрагментации молекула озона является в высшей степени интересным объектом для исследования, так как по сравнению с другими атмосферными молекулами обладает низкой энергией диссоциации (порядка 8500 см<sup>-1</sup>) и высокой плотностью колебательно-вращательных уровней.

В отличие от молекулы воды ППЭ озона не имеет свойств аддитивности относительно молекулярной фрагментации: для разрыва одной из связей в молекуле озона необходимо затратить энергию около 1 эВ, но разрыв обеих связей одновременно требует более 5 эВ. Причина состоит в том, что в последней ситуации необходим разрыв связи молекулярного кислорода O<sub>2</sub>, который имеет гораздо более глубокую потенциальную яму.

Путь наименьшей энергии (ПНЭ) в направлении диссоциации пролегал через «узкую» переходную область на ППЭ. Соответствующая область переходного состояния играет ключевую роль в моделировании процесса перехода молекулы между стабильными и преддиссоционными состояниями. ПНЭ существенно нелинеен в окрестности равновесной конфигурации симметрии C<sub>2v</sub>. Этот факт имеет место по той причине, что эффективное значение  $r_e$  (O–O) равновесной длины связи уменьшается с 2,4 до 2,28 бор при «отрывании» одного атома кислорода. Изменение эффективной длины связи имеет большое значение для оценки энергии диссоциации: если оно пренебрегается при использовании стандартной модели «Морзе-косинус» для приближения двухмерного сечения ППЭ при фиксированном равновесном угле, то диссоциация будет переоценена примерно на 950 см<sup>-1</sup>, что исключает даже качественное моделирование процессов, происходящих в молекуле. В качестве следствия поверхность [8], которая с успехом была применена к молекуле во-

ды, не может быть применена непосредственно к озону без соответствующих модификаций.

Для того чтобы представить глобальный потенциал с помощью эффективных потенциальных функций таким образом, удобно поделить все пространство колебательных координат  $r_1, r_2, r_3$  на три сектора [51]: (s<sub>1</sub>):  $r_2 < r_1, r_3 < r_1$ ; (s<sub>2</sub>):  $r_1 < r_2, r_3 < r_2$ ; (s<sub>3</sub>):  $r_1 < r_3, r_2 < r_3$ . Здесь  $r_1, r_2$  и  $r_3$  – межъядерные расстояния. Секторы (s<sub>1</sub>), (s<sub>2</sub>) и (s<sub>3</sub>) каждый имеют по своей открытой равновесной структуре, и все три минимума эквивалентны. Ясно, что для наших целей достаточно рассмотреть потенциальную функцию только в одном из секторов. Расширение на другие секторы может быть произведено симметричными операциями перестановок центрального атома с крайними.

В основном электронном состоянии озон имеет также кольцевую D<sub>3h</sub>-конфигурацию (ring structure) [52], которая, однако, отделена от открытой C<sub>2v</sub>-конфигурации (open structure) барьерами, превышающими диссоциационный предел. Таким образом, кольцевая конфигурация с  $r_1 = r_2 = r_3$  является недостижимой в экспериментах в газовой фазе и ею можно пренебречь для моделей ППЭ, используемых в спектроскопических расчетах.

Аналитическое представление для ППЭ молекулы озона в секторе (s<sub>3</sub>) пространства ядерных конфигураций построено в несколько этапов и выразается в следующем виде [51]:

$$U(r_1, r_2, \theta) = S(r_1, r_2) + h(r_1, r_2) + P_n(r_1, r_2, \theta)G(r_1, r_2) + P^{(a)}(\theta)G^{(a)}(r_1, r_2), \quad (15)$$

где функции  $S(r_1, r_2)$  и  $h(r_1, r_2)$  представляют собой «скелет» ППЭ в рассматриваемом диапазоне конфигураций. Первая составляющая

$$S(r_1, r_2) = \sum_{i \geq j, i+j > 1} K_{ij}(y_1^i y_2^j + y_1^j y_2^i) \quad (16)$$

есть разложение по видоизмененным  $y$ -функциям Морзе. В отличие от обычных элементов разложения Морзе предложенные в [51] функции являются двухмерными:

$$y_1 = 1 - e^{-a(r_1 - \mu(r_2))}, \\ y_2 = 1 - e^{-a(r_2 - \mu(r_1))}, \quad (17)$$

и зависят от длин связей  $r_1 = \tilde{O}-O_1$  и  $r_2 = \tilde{O}-O_2$ , где  $\tilde{O}$  обозначает центральный атом кислорода в молекуле O<sub>1</sub> $\tilde{O}$ O<sub>2</sub>, рассматриваемой в секторе (s<sub>3</sub>). ПНЭ, построенный на равновесном угловом сечении ППЭ озона, показан на рис. 2.

Функция  $\mu(r)$  учитывает эффект сжатия эффективной равновесной длины связи для двухатомного фрагмента по мере приближения к диссоциации. Функция  $h(r_1, r_2)$  в выражении (15) представляет собой независимую от угла двухмерную  $r_1/r_2$  поправку формы ППЭ в области переходного состояния, назначением которой является моделирование возможного барьера активации в переходном состоянии.

Изгибная часть ППЭ, так же как и изгибно-валентные и валентно-валентные коррекции, описывается двумя последними членами в выражении (15), являющимся обобщением тех, что были использованы Partridge & Schwenke [8] для молекулы воды.

На рис. 3 изображен вклад переходного состояния  $h(r_1, r_2)$ , приведенный в (9), относительно равновесного углового сечения ППЭ. Видно, что основная область действия этого вклада сконцентрирована вблизи диссоциации.

Детальное обсуждение модели наименьшего энергетического пути для озона приведено в нашей статье [51].

## 2. Сплайн-аппроксимации ППЭ

Одним из способов построения поверхности, аппроксимирующей заданный набор *ab initio* точек, является использование многомерных сплайнов. В литературе известно множество разновидностей

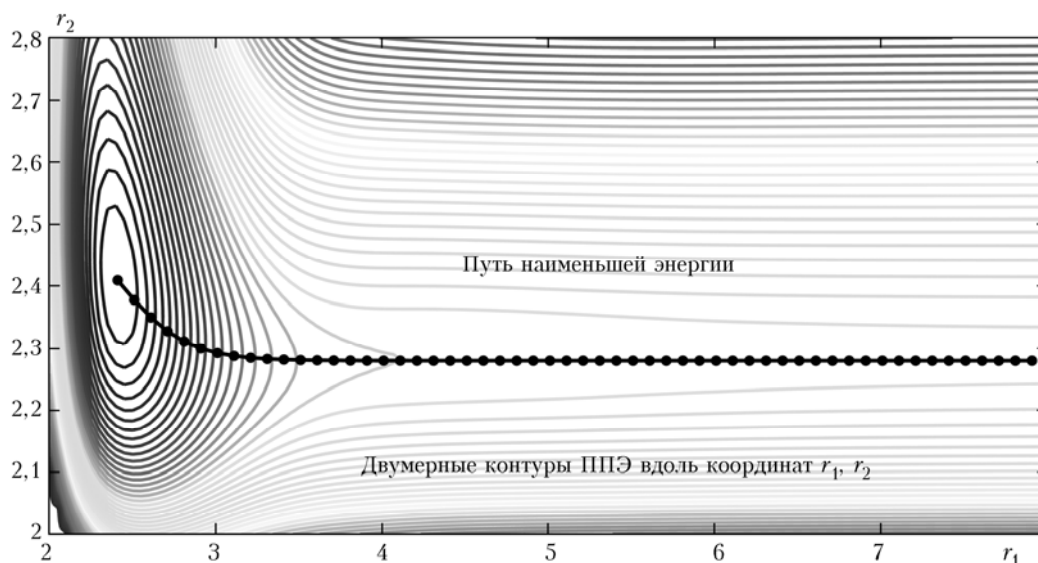


Рис. 2. Двухмерное представление ППЭ в основном электронном состоянии молекулы озона [51]. Валентный угол фиксирован к равновесному значению. Величины валентных связей даны в боргах

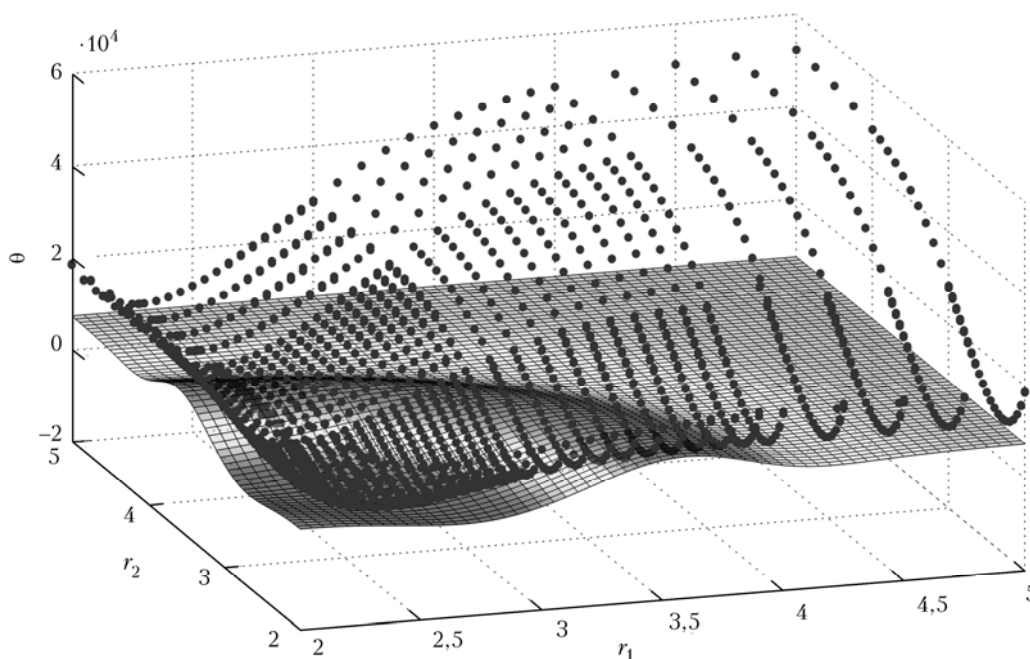


Рис. 3. Вклад «функции переходного состояния» (нижняя поверхность) в сравнении с полной ППЭ, показанной набором *ab initio* точек для молекулы озона: валентное двухмерное сечение при равновесном значении угла  $\theta$

сплайновых функций и способов разбиения пространства независимых переменных. Из наиболее часто встречающихся на практике видов сплайнов можно упомянуть линейные, кубические, рациональные (например, NURBS), радиально-базисные (полигармонические, thin plate), сплайны Шепарда, сплайны Безье, *B*-сплайны, а также сплайны с натяжением (см. [53, 54]).

Как известно [53], использование классических сплайнов гарантирует прохождение аппроксиманта через все точки и непрерывность его первых и вторых производных. Однако построение аппроксиманта в многомерном случае возможно далеко не всегда. Необходимым условием его существования является невырожденность системы линейных уравнений, определяющей его коэффициенты, которые обуславливаются положениями и значениями аппроксимируемых точек. Кроме того, использование стандартных многомерных кубических и *B*-сплайнов может вести к появлению нежелательного волнообразного поведения аппроксиманта в промежутках между аппроксимируемыми точками. Это поведение является платой за обеспечение непрерывности низших производных. Указанный недостаток может быть преодолен путем перехода к натяженным сплайнам (splines under tension) [54].

Примером использования такого подхода может служить работа [52], в которой на основе обширных *ab initio* расчетов была построена ППЭ молекулы озона, представленная в виде трехмерного кубического сплайна. При этом *ab initio* точки образовали достаточно густую и регулярную (хотя и не эквидистантную) сетку. Общее число узлов сетки было более 5000.

В качестве другого примера использования сплайнов в задачах молекулярной спектроскопии можно указать статью [55], в которой было показано, что расчетные интенсивности некоторых обертонов основного изотопа молекулы воды могут сильно зависеть от способа интерполяции расчетных *ab initio* точек поверхности дипольного момента. Использование кубических сплайнов для интерполяции поверхности дипольного момента, полученной в [8], позволило существенно улучшить качество расчета интенсивностей колебательно-вращательных линий.

По организации системы опорных точек сплайны можно условно разделить на *сеточно-фиксированные* и *сеточно-свободные (meshfree)*. В первом случае сплайновая функция строится на прямоугольной (не обязательно эквидистантной) сетке точек, покрывающей область моделируемого пространства. При этом необходимо вычислить значения моделируемой функции на всех точках сетки. К таким сплайнам можно отнести кубические полиномиальные, рациональные сплайны, *B*-сплайны, поверхности и объемы Безье. Во втором случае сетка не обязана быть прямоугольной и регулярной. При этом на качество интерполяции существенно влияет взаимное расположение ее узлов. Задача нахождения распределения узлов в такой

сетке является нетривиальной и зависит от свойств и формы интерполируемой поверхности. Однако у сеточно-свободных методов есть преимущество, связанное с тем, что область моделирования может иметь произвольную (не обязательно выпуклую) форму. Данное свойство позволяет оптимизировать объем хранимых данных и время счета сплайна для целевой функции (ППЭ) за счет отбрасывания точек, находящихся за пределами интересующей исследователя области. К другим сплайнам относятся сплайны thin plate («тонкая пластина»), полигармонические сплайны, сплайны Шепарда и др.

Моделирование ППЭ имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать при выборе способа ее аналитического представления. В частности, необходимо, чтобы аппроксимирующий ППЭ сплайн отвечал следующим условиям:

- 1) наличие экстремумов, соответствующих устойчивым состояниям молекулы («потенциальные ямы»);
- 2) гладкость на всем конфигурационном пространстве, представляющем интерес для исследователя;
- 3) регулярность линий уровня «изобар», особенно в областях, отвечающих за диссоциацию молекулы;
- 4) отсутствие нежелательных артефактов, таких как «ложные» минимумы, осцилляции, «горбы» и т.д.;
- 5) достаточная гибкость для аппроксимации широкого класса поверхностей;
- 6) возможность относительно легкой коррекции модели на основе новых данных и/или дополнительных физических соображений.

Приведем сравнительную таблицу для двух способов моделирования – параметрического и сплайнового (с разделением на сеточно-фиксированные и сеточно-свободные методы) в контексте моделирования ППЭ.

Для того чтобы проверить, насколько качественно работает метод сплайнов в случае ППЭ для озона, приведем результаты визуального теста. В качестве целевой функции для моделирования сплайнами использовалась модель ППЭ озона из [34]. В первом случае поверхность моделировалась с помощью полиномиального кубического сплайна, реализованного в библиотеке IMSL [56]. Во втором случае использовался сплайн thin plate. В качестве сетки опорных точек была взята сетка сплайна SSB [52]. Для выявления артефактов моделирования была посчитана более мелкая сетка точек, на которой затем строилась разность между исследуемой сплайновой аппроксимацией и целевой функцией. Результаты можно наблюдать на рис. 4. Из них хорошо видно, что при аппроксимации сплайнами IMSL и thin plate в каналах диссоциации появляются нежелательные осцилляции невязки, которые не исчезают при приближении к равновесной конфигурации. Данный факт говорит о том, что при расчетах динамики молекулы для сплайнов могут быть эффекты, связанные с «численными» осцилляциями поверхности.



Сравнение параметрического и сплайнового подходов к моделированию ППЭ

| Свойство  | Аналитическое представление с параметрами   | Сплайны   |   |
|---|---|---|---|
|   |   | сеточно-фиксированные   | сеточно-свободные   |
| Гибкость  | Зависит от модели   | Высокая   | Высокая   |
| Наличие нежелательных артефактов                            | Для сложных моделей: «дыры», «горбы», осцилляции в областях с высокой энергией и малым содержанием опорных точек  | Характерны осцилляции, особенно в областях большого по модулю градиента («феномен Гиббса»)  | Характерны осцилляции. Наличие артефактов существенно зависит от параметров сплайна (например, сглаживания) и от плотности набора опорных точек |
| Возможность экстраполяции                                   | При условии наличия хорошей модели имеется возможность качественно предсказать поведение ППЭ в удаленных областях | Практически отсутствует   | Присутствует, но очень ограничена и существенно зависит от сложности формы поверхности  |
| Возможность сглаживания зашумленных данных                  | Присутствует  | В основных реализациях отсутствует  | Присутствует (наиболее популярный сглаживающий сплайн – «тонкая пластина»)  |
| Конфигурация сетки опорных точек                            | Опорные точки берутся на произвольной сетке   | Прямоугольная сетка приводит к тому, что очень большое количество точек лежит вне областей, представляющих интерес для спектроскопических и динамических приложений | Опорные точки берутся на произвольной сетке   |
| Соблюдение свойств ППЭ (симметрия, форма, асимптотика)      | Относительно легко реализуется аналитически   | Некоторые требования труднореализуемы на уровне сплайна. Основные требования можно удовлетворить только путем добавления дополнительных опорных точек               |   |
| Параметризация  | Вытекает непосредственно из построения  | Параметры можно задавать через координаты опорных точек. В другом случае параметризация достаточно ограничена   |   |
| Расширение на молекулы с большим числом атомов ( $\geq 5$ ) | Достаточно легко расширяется  | Практически нереализуемо вследствие требования заполнения многомерной прямоугольной сетки точками   | Подходит для «локальных» аппроксимаций ППЭ. В глобальном случае сильно затруднено по той же причине, что и для сеточно-фиксированных сплайнов   |
| Глобальное моделирование ППЭ                                | Реализуемо при наличии соответствующих свойств у аналитической модели   | Реализуемо при наличии опорных точек на всем конфигурационном пространстве (число атомов меньше четырех)  | Трудно реализуемо без видимых артефактов  |

Таким образом, можно заключить, что использование сплайнов для глобального моделирования ППЭ озона имеет некоторые ограничения. Сплайн «тонкой пластины» (реализация MATLAB), как и ожидалось, плохо аппроксимирует поверхность на глобальном диапазоне конфигураций при средне заполненной сетке опорных точек. Для кубического сплайна амплитуда осцилляций не превышала  $20 \text{ см}^{-1}$  вблизи пути наименьшей энергии, однако в расчеты динамики моле-

кулы такие осцилляции могут вносить заметные искажения.

Для визуализации ППЭ, сравнения с *ab initio* точками, поиска несошедшихся конфигураций (*outliers*) и их сглаживания в местах стыковки *ab initio* расчетов, выполненных с различными наборами орбиталей, в [57] представлена программа «*Ab initio Editor*», использующая средства MATLAB. Пример графического интерфейса для ППЭ озона показан на рис. 5.

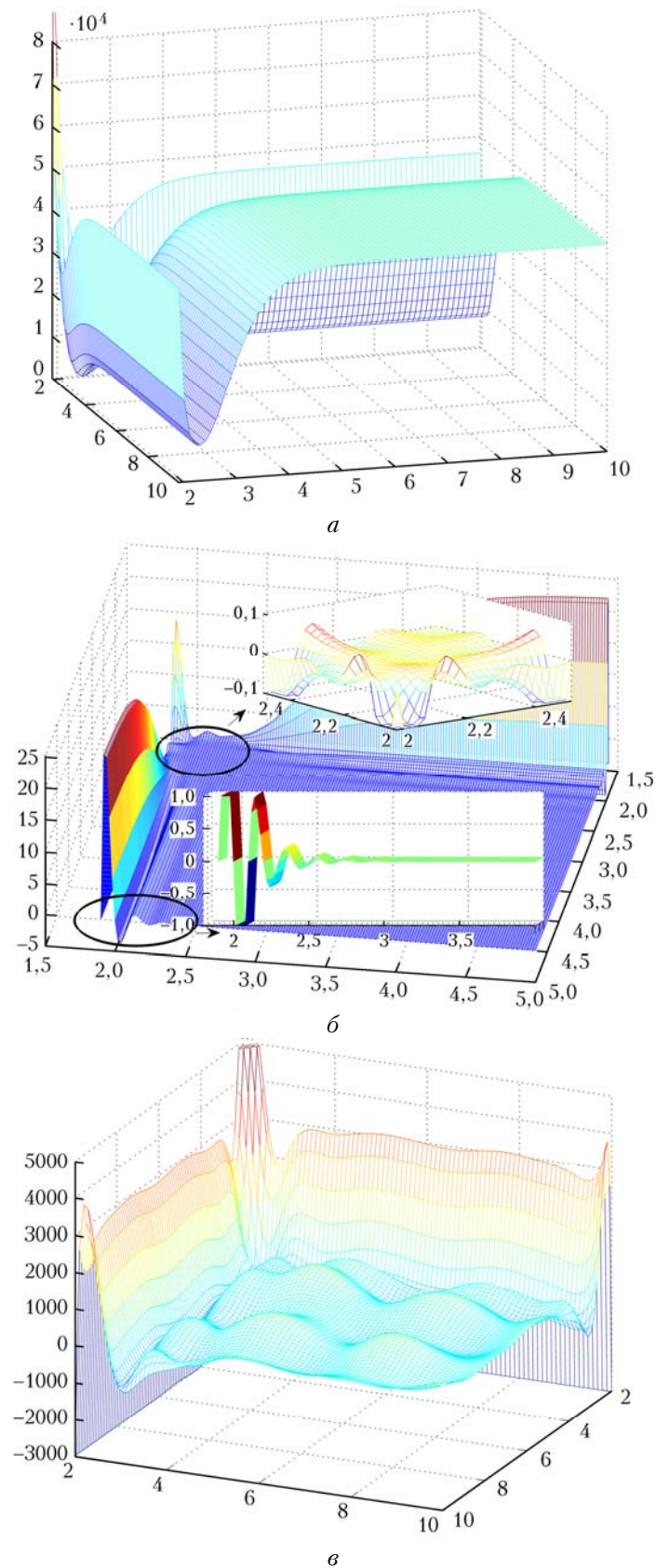
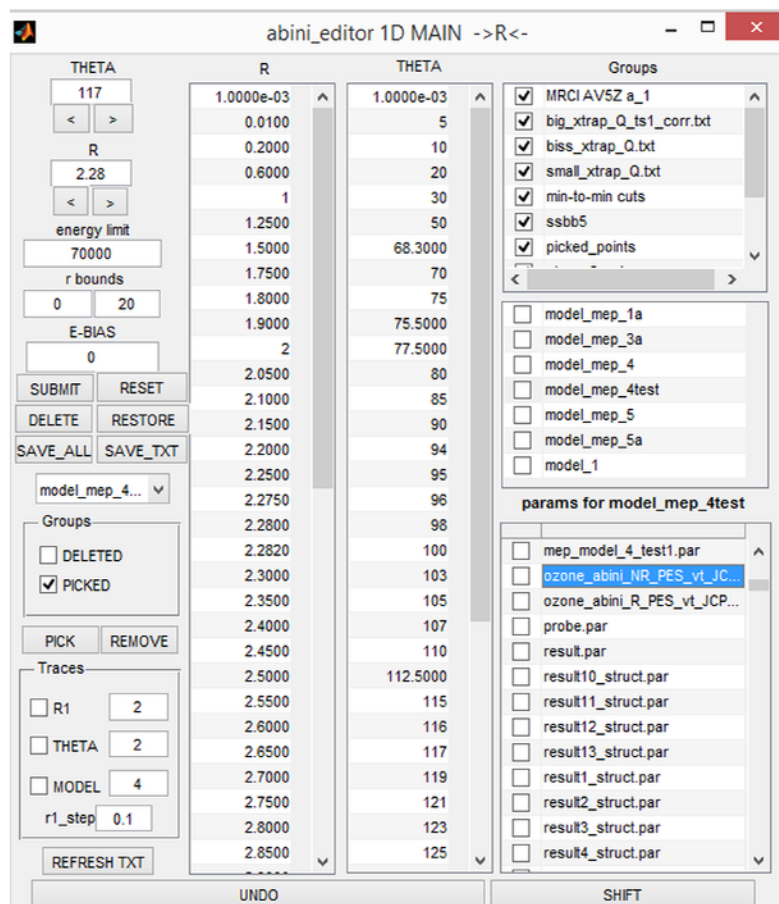


Рис. 4. Сечение ППЭ озона при  $\theta = 117^\circ$  (а); невязка моделирования ППЭ с помощью кубического сплайна (IMSL) (б). Выделены области, представляющие интерес для спектроскопии и динамики. Невязка моделирования ППЭ с помощью сплайна «тонкой пластины» (в). Сетка точек *ab initio* оказалась недостаточно плотна, чтобы обеспечить хорошую аппроксимацию



a

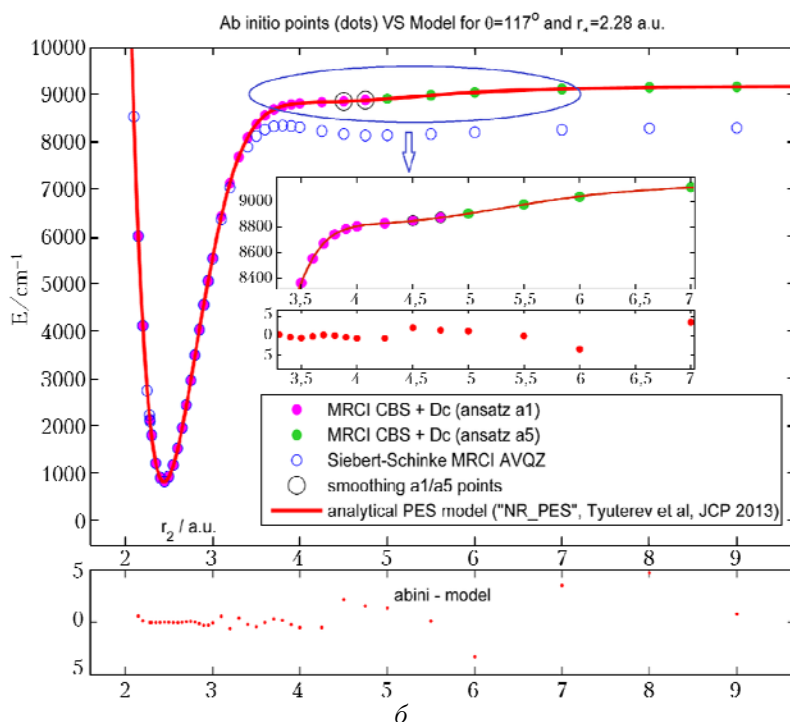


Рис. 5. Графический интерфейс программы «Ab initio Editor»: a – возможные опции для выбора массивов *ab initio* точек и моделей ППЭ; б – пример сравнения *ab initio* точек ППЭ озона [51], вычисленных методом MRCI с учетом предельного перехода по электронному базису (CBS limit) и поправками Dawes et al. [58] ( $D_c$ ), с аналитическим представлением сечения в направлении диссоциации. Детали вычислений приведены в [51]. Сплайновая аппроксимация ППЭ на *ab initio* уровне AVQZ [52] показана полыми кружками

### 3. Расчет энергий и эмпирические оптимизации ППЭ

Методы предсказания колебательно-вращательных спектров на основе ППЭ и поверхности дипольного момента представляют собой целое направление в литературе по молекулярной физике. Их детальный обзор выходит за рамки этой статьи. Отметим только, что для этих целей используются различные варианты вариационных методов [8, 31, 37, 59–61], метод дискретного представления переменных (DVR) [62, 63], метод фильтровой диагонализации [64], метод адиабатического разделения переменных [65] и различные варианты теории возмущений, включая метод контактных преобразований [66–69]. Энергии стационарных состояний могут также определяться с помощью метода волновых пакетов [70].

При достижении сходимости расчетов (что является само по себе отдельной проблемой) различные методы дают, как правило, близкие результаты для энергий, по крайней мере для состояний, лока-

лизованных в окрестности равновесной конфигурации. Различные предсказания обязаны в первую очередь различной форме ППЭ и их функционального или сплайнового представления.

В табл. 2 приведено в качестве примера сравнение между колебательными уровнями молекулы озона, полученными из *ab initio* ППЭ в сплайновом представлении [52] (раздел 2), в разложении по инвариантным полиномам [71] (подраздел 1.5), в МЕР-модели [51] (подраздел 1.9) и в представлении, полученном с помощью автоматического «сшивания» локальных аппроксимаций [58] в диапазоне низких энергий  $< 4000 \text{ см}^{-1}$ . Экспериментальные центры полос взяты из банка данных молекулярных и спектроскопических свойств озона S&MPO [72] (smpro.iao.ru).

Сравнение в полном диапазоне для всех всех экспериментально измеренных полос А-типа между *ab initio* расчетами [51, 52] представлено на рис. 6. СКО расчета из ППЭ модели [51] до 95% от диссционного предела составляет всего  $\sim 1,5 \text{ см}^{-1}$ , что является в настоящее время наиболее точным *ab initio*

Таблица 2

Сравнение *ab initio* центров полос озона, полученных из различных представлений ППЭ, с экспериментальными данными в диапазоне низких энергий  $< 4000 \text{ см}^{-1}$

| Ref<br>( $v_1, v_2, v_3$ ) | Obs-calc ( <i>ab initio</i> ) |                        |                      |                      | Obs        |
|----------------------------|-------------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|------------|
|                            | Vl. Tjuterev [51]             | R. Siebert et al. [52] | R. Dawes et al. [58] | M. Ayouz et al. [71] | S&MPO [72] |
| (0, 1, 0)                  | 0,3                           | 2,4                    | 5,7                  | 2,3                  | 700,93     |
| (0, 0, 1)                  | 0,5                           | -1,8                   | -6,7                 | -31,7                | 1042,08    |
| (1, 0, 0)                  | 0,0                           | 1,2                    | 6,2                  | -17,8                | 1103,13    |
| (0, 2, 0)                  | 0,5                           | 5,0                    | 11,7                 | 2,2                  | 1399,27    |
| (0, 1, 1)                  | 0,8                           | 0,5                    | -1,5                 | -30,2                | 1726,52    |
| (1, 1, 0)                  | 0,2                           | 3,9                    | 11,9                 | -16,6                | 1796,26    |
| (0, 0, 2)                  | 1,0                           | -2,7                   | -11,4                | -37,6                | 2057,89    |
| (0, 3, 0)                  | 0,8                           | 6,9                    | 17,9                 | -19,4                | 2094,99    |
| (1, 0, 1)                  | 0,2                           | -0,5                   | -0,9                 | -53,1                | 2110,78    |
| (2, 0, 0)                  | 0,2                           | 2,2                    | 12,8                 | -31,9                | 2201,15    |
| (0, 2, 1)                  | 1,1                           | 3,1                    | 3,8                  | -31,4                | 2407,94    |
| (1, 2, 0)                  | 0,4                           | 5,5                    | 17,6                 | -17,3                | 2486,57    |
| (0, 1, 2)                  | 1,3                           | -0,2                   | -7,3                 | -55,8                | 2726,10    |
| (1, 1, 1)                  | 0,4                           | 2,0                    | -18,6                | -52,5                | 2785,24    |
| (0, 4, 0)                  | 0,9                           | 7,7                    | 22,3                 | -5,9                 | 2787,90    |
| (2, 1, 0)                  | 0,4                           | 4,5                    | 6,2                  | -31,7                | 2886,17    |
| (0, 0, 3)                  | 1,2                           | -2,5                   | -15,0                | -                    | 3046,09    |
| (1, 0, 2)                  | 0,1                           | -0,8                   | -4,2                 | -                    | 3083,70    |
| (0, 3, 1)                  | 1,4                           | 4,9                    | 7,4                  | -                    | 3086,22    |
| (1, 3, 0)                  | 0,6                           | 5,8                    | 23,3                 | -                    | 3173,92    |
| (2, 0, 1)                  | 0,5                           | 0,1                    | 1,5                  | -                    | 3186,41    |
| (3, 0, 0)                  | 0,4                           | 3,2                    | 20,9                 | -                    | 3289,93    |
| (0, 2, 2)                  | 1,7                           | 2,2                    | -2,5                 | -                    | 3390,91    |
| (1, 2, 1)                  | 0,5                           | 3,5                    | 11,3                 | -                    | 3455,82    |
| (0, 5, 0)                  | 0,9                           | 8,0                    | 30,5                 | -                    | 3478,00    |
| (2, 2, 0)                  | 0,5                           | 5,3                    | 24,0                 | -                    | 3568,07    |
| (0, 1, 3)                  | 1,5                           | 0,0                    | -11,6                | -                    | 3698,29    |
| (1, 1, 2)                  | 0,3                           | 1,7                    | -3,4                 | -                    | 3739,42    |
| (2, 1, 1)                  | 0,7                           | 2,3                    | 21,4                 | -                    | 3849,91    |
| (1, 4, 0)                  | 1,6                           | 7,4                    | 14,7                 | -                    | 3859,00    |
| (3, 1, 0)                  | 0,5                           | 4,9                    | 26,0                 | -                    | 3966,68    |

Примечание. Все значения даны в  $\text{см}^{-1}$ . Наша работа [51] – модель нелинейного ППЭ (МЕР-модель «NR\_PES» для ППЭ, подраздел 1.9). R. Siebert et al. [52] – сплайновое представление ППЭ (раздел 2); R. Dawes et al. [58] – представление автоматического «сшивания» локальных аппроксимаций ППЭ; M. Ayouz et al. [71] – разложение по инвариантным полиномам (подраздел 1.5).

предсказанием для молекул со столь сложной электронной структурой как молекула озона. Рис. 6 показывает, что расчеты из сплайнового представления ППЭ работы [52] систематически занижают колебательные уровни энергии, так как *ab initio* расчет MRCI AVQZ, использованный в [52], недооценивает диссоционный предел более чем на  $900 \text{ см}^{-1}$ . Предсказания для высоких колебательных состояний с другими *ab initio* ППЭ [58, 71] в литературе отсутствуют.

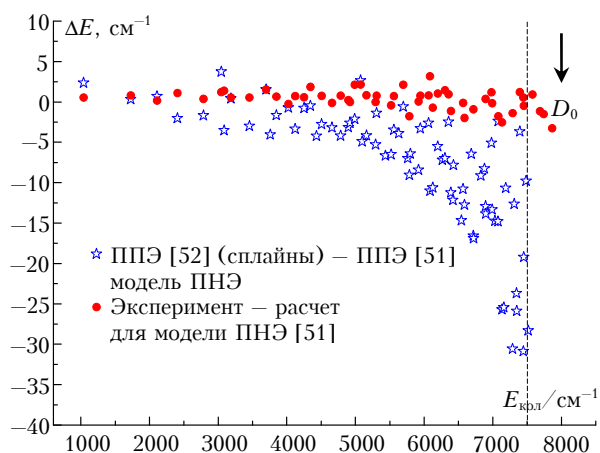


Рис. 6. Погрешности *ab initio* расчетов центров полос озона  $^{16}\text{O}_3$  при двух вариантах представления ППЭ во всем интервале анализов спектров высокого разрешения. Точки: эксперимент – расчет для всех экспериментально измеренных полос А-типа, соответствующие предсказаниям [51, 73] модели нелинейного ПНЭ (MER-модель «NR\_PES» для ППЭ, подраздел 1.9). Звездочки: разница между расчетом [52] с использованием сплайнового представления ППЭ и расчетом из MER-модели при одинаковых глобальных квантовых числах.  $D_0$  обозначает экспериментальный диссоционный предел, вертикальная штриховая линия – диссоционный предел ППЭ [52]

### 3.1. Эмпирические оптимизации ППЭ: некоторые примеры для трехатомных молекул

Для уточнения глобальных расчетов спектров молекул широко используются эмпирические оптимизации ППЭ. Одной из наиболее известных в этом ключе является работа [8], авторы которой оптимизировали параметры своей массово-зависящей ППЭ для молекулы воды, используя экспериментальные данные для  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HDO}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  из базы данных HITRAN до  $J = 5$ . Из 30000 идентифицированных в то время переходов 2/3 положений линий имели невязку менее  $0,05 \text{ см}^{-1}$ .

В качестве другого примера эмпирического определения ППЭ трехатомных молекул с использованием изотопических модификаций можно привести потенциал  $\text{H}_2\text{S}$  [37]: около 12000 переходов до  $J = 15$  для семи изотопов были воспроизведены с точностью  $0,05 \text{ см}^{-1}$ , а все известные в то время центры полос – с точностью  $0,03 \text{ см}^{-1}$ .

Для линейных молекул, таких как  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ , были опубликованы ППЭ, представленные в анали-

тической форме разложениями по нормальным [74–79], внутренним [39–41, 80, 81] координатам, а также с использованием многочастичного разложения [82]. Проиллюстрируем современное состояние исследований в этой области на примере молекулы углекислого газа.

В недавней работе [83] была получена эмпирическая поверхность основного электронного состояния  $\text{CO}_2$ . ППЭ была сконструирована на основе методологии [8], адаптированной для линейных молекул. На первом этапе параметры ППЭ подгонялись к набору из 551 *ab initio* точки, охватывающей широкий диапазон конфигураций ядер. Для обеспечения ее глобальной положительности был использован набор из 578 точек, задающих поведение ППЭ на больших расстояниях от минимума. Эти точки имели существенно меньший вес по сравнению с *ab initio* точками. Варьированием 297 параметров удалось получить СКО подгонки  $0,4 \text{ см}^{-1}$ . Все точки, имеющие энергии ниже  $40000 \text{ см}^{-1}$ , были подогнаны с СКО менее  $0,2 \text{ см}^{-1}$ . На втором этапе часть параметров полученной поверхности подгонялась к экспериментальным уровням энергии изотопа  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ . Расчетные уровни энергии получались диагонализацией молекулярного гамильтониана, записанного в гиперсферических координатах Радо и имеющего точную кинетическую часть. Расчеты проводились с использованием программы VTET [47]. В подгонку были включены менее 500 уровней из общего числа 6873 имеющихся экспериментальных уровней. Подогнанная поверхность воспроизводит весь набор экспериментальных уровней с СКО =  $0,0156 \text{ см}^{-1}$ . Оказалось также, что она обладает отличными экстраполяционными свойствами и, в частности, воспроизводит известные колебательные центры изотопов  $\text{CO}_2$  с точностью  $0,15 \text{ см}^{-1}$ .

В этой же работе была получена *ab initio* поверхность дипольного момента, что позволило рассчитать списки линий 13 изотопов  $\text{CO}_2$  [84] для атмосферных ( $T = 296 \text{ K}$ ), планетарных (Марс  $T = 250 \text{ K}$ , Венера  $T = 350 \text{ K}$ ) и высокотемпературных ( $T = 1500 \text{ K}$ ) приложений. Эти списки, помимо положений и интенсивностей, включают также и параметры уширения и сдвига.

Совсем недавно J. Cerezo et al. [85] опубликовали эмпирическую ППЭ  $\text{CO}_2$ , представленную в форме MORBID [31]. Сравнение с ППЭ [83] показало, что ППЭ Cerezo более точно воспроизводит колебательные частоты полос с  $l_2 = 0$  для всех изотопологов за исключением  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  и  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ .

### 3.2. Оптимизация методом трансформирующих функций

Одним из способов подстройки *ab initio* поверхности к спектроскопическим данным является метод трансформирующих функций (morphing functions) [86]. Представим себе ППЭ в виде куска резины. Мы хотим растягивать и сгибать его в разных направлениях с тем, чтобы обеспечить наилучшее согласие с экспериментальными данными.

## Заключение

Очевидно, что использование только аддитивных добавок к исходной поверхности не в состоянии обеспечить необходимую степень ее гибкости. Математически подобную модификацию в самом общем виде можно выразить следующим образом:

$$V'(r) = f_1(r)V(f_2(r)), \quad (18)$$

где  $f_1(r)$  и  $f_2(r)$  – некоторые параметрические функции, зависящие от координат, в которых определена ППЭ  $V(r)$ . Функция  $f_1(r)$  масштабирует значения энергии, в то время как функция  $f_2(r)$  масштабирует координаты  $r$ . Варьируя параметры этих функций, можно подгонять энергии молекулы к заданному набору экспериментальных значений.

В работе [86], посвященной изучению ван-дер-ваальсовского комплекса Ne–HF, преобразование (18) бралось в виде

$$V(R, \theta) = f_1(R, \theta)V(f_2(\theta) \cdot R, \theta) \quad (19)$$

и использовались стандартные координаты Якоби:  $r$  – расстояние между ядрами H и F;  $R$  – расстояние от центра масс ядер H и F до ядра Ne;  $\theta$  – угол между прямой, связывающей ядра H и F, и прямой, связывающей центр масс ядер H и F и ядро Ne. Было показано, что итоговые трансформированные ППЭ, полученные из различных *ab initio* ППЭ, обладают высокой степенью независимости от вида исходной ППЭ, что является весьма желательным свойством данного семейства преобразований. Метод трансформирующих функций оказался полезным для построения эмпирических ППЭ слабо связанных комплексов [87].

S.V. Shirin et al. [88] применили этот подход к эмпирической оптимизации ППЭ молекулы  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ . В качестве исходной поверхности  $V_{ai}(r_1, r_2, \theta)$  была использована *ab initio* ППЭ [8], подкорректированная аддитивными неадиабатическими и релятивистскими поправками, а также поправкой, учитывающей лэмбовский сдвиг. Эмпирическая поверхность  $V(r_1, r_2, \theta)$  была представлена в виде

$$V(r_1, r_2, \theta) = f(r_1, r_2, \theta)V_{ai}(r_1, r_2, \theta) + \Delta_B(\theta), \quad (20)$$

где  $f(r_1, r_2, \theta)$  – трансформирующая функция, а  $\Delta_B(\theta)$  – поправка к изгибному движению, контролирующая высоту барьера перехода к линейности. Трансформирующая функция, зависящая от внутренних координат, представлялась в виде разложения по координатам Jensen [31]. При варьировании 20 параметров этой функции СКО подгонки 105 известных в то время колебательных уровней энергии в диапазоне 0–25000  $\text{cm}^{-1}$  составило 0,1  $\text{cm}^{-1}$ . Подогнанная ППЭ (fit B) была использована для создания списка линий BT2 [89] основного изотопа молекулы воды, включенного в базы данных HITRAN [46] и HITEMP [90]. Отметим, что выбор трансформирующей функции является весьма деликатным для последующих экстраполяций в сторону высоких энергий. В частности, полиномиальное задание  $f(r_1, r_2, \theta)$  может нарушать правильное асимптотическое поведение ППЭ в области диссоциации.

Глобальные методы расчета спектров молекул с потенциальных поверхностей и функций дипольных моментов и эффективные спектроскопические модели можно рассматривать как взаимно дополняемые. Хотя глобальные вычисления еще не достигают метрологической точности, однако дают преимущество качественной картины предсказания всей совокупности колебательно-вращательных состояний и переходов в молекуле. С возрастанием возможностей вычислительной техники и развитием методов расчета электронной структуры построение ППЭ стало реальным для многоатомных молекул. Потенциалы с точностью, близкой к спектроскопической, были недавно получены для четырехатомных [91–94], пятиатомных [59, 95] и шестиатомных молекул [96]. Для полного учета симметрии используются представления неприводимых тензорных операторов [59]. Правильный выбор представления ППЭ, учитывающего особенности электронной структуры молекулы, играет определяющую роль при предсказаниях высоковозбужденных состояний, в особенности при расчете высокотемпературных спектров [97, 98] для астрофизических приложений. Предсказание спектров, хотя и с меньшим разрешением, стало возможным в последнее время также для молекулярных комплексов [99], органических и металло-органических соединений [100]. Рассмотрение этих вопросов выходит, однако, за рамки настоящего краткого обзора.

Авторы выражают благодарность D.W. Schwenke за разрешение использовать его программу VTET, грантам ТГУ в рамках Программы повышения международной конкурентоспособности, французским суперкомпьютерным центрам IDRIS/CINES/ROMEO, а также совместной французско-российской лаборатории SAMIA. За плодотворное сотрудничество авторы также выражают признательность А.В. Никитину (ЛТС, Институт оптики атмосферы) и М. Rey (GSMА, Реймский университет).

Р. Кочанов благодарит коллектив HiResMIR@CAES–Frejus–2013.

1. Murrell J.N., Carter S., Farantos S.C., Huxley P., Varandas A.J.C. Molecular Potential Energy Functions. Chichester: John Wiley, 1984. 206 p.
2. Schatz G.C. The analytical representation of electronic potential-energy surfaces // Rev. Mod. Phys. 1989. V. 61, N 3. P. 669–688.
3. Bytautas L., Bowman J.M., Huang X., Varandas A.J.C. (Eds.) Accurate potential energy surfaces and beyond: Chemical reactivity, binding, long-range interactions, and spectroscopy // Adv. Phys. Chem. Hindawi Publishing Corporation, 2012. 149 p.
4. Hollebeck T., Ho T.S., Rabitz H. Constructing multi-dimensional molecular potential energy surfaces from *ab initio* data // Annu. Rev. Phys. Chem. 1999. V. 50. P. 537–570.
5. Braams B.J., Bowman J.M. Permutationally invariant potential energy surfaces in high dimensionality // Int. Rev. Phys. Chem. 2009. V. 28, N 4. P. 577–606.
6. Sutcliffe B.T. The idea of a potential energy surface // Mol. Phys. 2006. V. 104, N 5–7. P. 715–722.



7. Handy N.C., Yamaguchi Y., Schaefer H.F. The diagonal correction to the Born–Oppenheimer approximation: its effect on the singlet-triplet splitting of CH<sub>2</sub> and other molecular effects // J. Chem. Phys. 1986. V. 84, N 8. P. 4481–4484.
8. 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, N 11. P. 4618–4639.
9. Kutzelnigg W. The adiabatic approximation. I. The physical background of the Born–Handy ansatz // Mol. Phys. 1997. V. 90, N 6. P. 909–916.
10. Szalay P., Holka F., Fremont J., Rey M., Peterson K., Tyuterev V.I.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.
11. Bunker P.R., Moss R.E. The breakdown of the Born–Oppenheimer approximation: The effective vibration-rotation hamiltonian for a diatomic molecule // Mol. Phys. 1977. V. 33, N 2. P. 417–424.
12. Schwenke D.W. A first principle effective Hamiltonian for including nonadiabatic effects for H<sub>2</sub><sup>+</sup> and HD<sup>+</sup> // J. Chem. Phys. 2001. V. 114, N 4. P. 1693–1699.
13. Rey M., Tyuterev V.I.G. Adiabatic and non-adiabatic corrections to rovibrational energies of diatomic molecules: Variational calculations with experimental accuracy // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9, N 9. P. 2538–2548.
14. 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.
15. Domcke W., Yarkony D.R. Role of conical intersections in molecular spectroscopy and photoinduced chemical dynamics // Annu. Rev. Phys. Chem. 2012. V. 63. P. 325–352.
16. Hoy A.R., Mills I.M., Strey G. Anharmonic force constant calculations // J. Mol. Phys. 1972. V. 24, N 6. P. 1265.
17. Islampour R., Gharibi M., Miralinaghi M. The molecular Hamiltonian in Jacobi coordinates // J. Mol. Phys. 2006. V. 104, N 12. P. 1879–1890.
18. Smith F.T. Modified Heliocentric Coordinates for Particle Dynamics // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45, N 14. P. 1157.
19. Johnson B.R. On hyperspherical coordinates and mapping the internal configurations of a three body system // J. Chem. Phys. 1980. V. 73, N 10. P. 5051–5058.
20. Sutcliffe B.T. The use of perimetric coordinates in the vibration-rotation Hamiltonian for triatomic molecules // J. Mol. Phys. 1992. V. 75, N 6. P. 1233–1236.
21. 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 7. P. 4061–4072.
22. Mladenovic 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.
23. Gatti F., Jung C. Exact and constrained kinetic energy operators for polyatomic molecules: The polyspherical approach // Phys. Rep. 2009. V. 484. P. 1–69.
24. Wilson E.B., Decius J.C., Cross P.C. Molecular vibrations: The theory of infrared and Raman vibrational spectra. New York: McGraw-Hill, 1955. 388 p.
25. Watson J.K.G. Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian // J. Mol. Phys. 1968. V. 15, N 5. P. 479–490.
26. Flugge S. Practical Quantum Mechanics. Springer, 1999. 248 p.
27. Kaplan I.G. Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials. Chichester: Wiley, 2006. 380 p.
28. Tyuterev V.I.G., Velichko T.I. High order anharmonicity parameters in various representations of the diatomic potential function and exact relations between spectroscopic constants // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 104. P. 596–604.
29. LeRoy R.J., Bernstein R.B. Dissociation energy and long-range potential of diatomic molecules from vibrational spacings of higher levels // J. Chem. Phys. 1970. V. 52, N 8. P. 3869–3879.
30. Le Roy R.J., Haugen C.C., Tao J., Li H. Long-range damping functions improve the short-range behaviour of ‘MLR’ potential energy functions // J. Mol. Phys. 2011. V. 109, N 3. P. 435–446.
31. Jensen P. A new morse oscillator-rigid bender internal dynamics (MORVID) Hamiltonian for triatomic molecules // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 128, N 2. P. 478–501.
32. Jensen P., Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G. A Refined Potential Energy Surface for the Electronic Ground State of the Water Molecule // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 168, N 2. P. 271–289.
33. Schryber J.H., Polyansky O.L., Jensen P., Tennyson J. On the Spectroscopically Determined Potential Energy Surfaces for the Electronic Ground States of NO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 185, N 2. P. 234–243.
34. Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A., Jensen P., Barbe A., Cours T. Determination of the Effective Ground State Potential Energy Function of Ozone from High-Resolution Infrared Spectra // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 198, N 1. P. 57–76.
35. Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A., Schwenke D.W., Jensen P., Cours T., Barbe A., Jacou M. Variational EKE-calculations of rovibrational energies of the ozone molecule from an empirical potential function // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 316, N 3–4. P. 271–279.
36. Polyansky O.L., Jensen P., Tennyson J. The Potential Energy Surface of Hydrogen Sulfide // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 178, N 2. P. 184–188.
37. Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A., Schwenke D.W. An accurate isotopically invariant potential function of the hydrogen sulphide molecule // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 348, N 3–4. P. 223–234.
38. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Leroy C., Gromov O.V., Fomchenko A.L. On the determination of the intramolecular potential energy surface of polyatomic molecules: Hydrogen sulfide and formaldehyde as an illustration // J. Mol. Spectrosc. 2009. V. 255, N 2. P. 88–100.
39. Zuniga J., Alacid M., Bastida A., Carvajal F.J., Requena A. Determination of a Potential Energy Surface for CO<sub>2</sub> Using Generalized Internal Vibrational Coordinates // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 195, N 1. P. 137–146.
40. Lu Y., Xie D., Yan G. A Potential Energy Surface for the Electronic Ground State of CO<sub>2</sub> // Int. J. Quant. Chem. 2000. V. 78, N 4. P. 269–280.
41. Yan G., Xian H., Xie D. A potential energy surface for the electronic ground state of N<sub>2</sub>O // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 271, N 1–3. P. 157–162.
42. Tashkun S.A., Jensen P. The Low-Energy Part of the Potential Function for the Electronic Ground State of NO<sub>2</sub> Derived from Experiment // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 165, N 1. P. 173–184.

43. Derksen H., Kemper G. Computational Invariant Theory. Berlin: Springer-Verlag, 2002. 268 p.
44. Carter S., Mills I.M., Murrell J.N., Varandas A.J.C. Analytical potentials for triatomic molecules // J. Mol. Phys. 1982. V. 45, N 5. P. 1053–1066.
45. Császár A.G., Mátyus E., Szidarovszky T., Lodi L., Zobov N.F., Shirin S.F., Polyansky O.L., Tennyson J. First-principles prediction and partial characterization of the vibrational states of water up to dissociation // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2010. V. 111, iss. 9. P. 1043–1064.
46. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y.L. et al. The HITRAN 2012 Molecular Spectroscopic Database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2013. V. 130, iss. 1. P. 4–50.
47. Schwenke D.W. Variational Calculations of Rovibrational Energy Levels and Transition Intensities for Tetratomic Molecules // J. Phys. Chem. 1996. V. 100, iss. 8. P. 2867; J. Phys. Chem., 1996. V. 100, iss. 48. P. 18884.
48. Mikhailenko S.N., Wang L., Kassi S., Campargue A. Weak water absorption lines around 1.455 and 1.66  $\mu\text{m}$  by CW-CRDS // J. Mol. Spectrosc. 2007. V. 244. P. 170–178.
49. Mikhailenko S.N., Tashkun S.A., Putilova T.A., Starikova E.N., Daumont L., Jenouvrier A., Fally S., Carleer M., Hermans C., Vandaele A.C. Critical evaluation of measured rotation-vibration transitions and an experimental dataset of energy levels of  $\text{HD}^{18}\text{O}$  // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2009. V. 110, N 9–10. P. 597–608.
50. Mikhailenko S.N., Tashkun S.A., Daumont L., Jenouvrier A., Carleer M., Fally S., Vandaele A.C. Line positions and energy levels of the  $^{18}\text{O}$  substitutions from the HDO/D<sub>2</sub>O spectra between 5600 and 8800  $\text{cm}^{-1}$  // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2010. V. 111. P. 2185–2196.
51. Tyuterev V.I., Kochanov R.V., Tashkun S.A., Holka F., Szalay P. New analytical model for the ozone electronic ground state potential surface and accurate *ab initio* vibrational predictions at high energy range // J. Chem. Phys. 2013. V. 139, iss. 13. P. 134307.
52. Siebert R., Fleurat-Lessard P., Schinke R., Bittererova M., Farantos S.C. The vibrational energies of ozone up to the dissociation threshold: Dynamics calculations on an accurate potential energy surface // J. Chem. Phys. 2002. V. 116, N 22. P. 9749–9767.
53. De Boor C. A Practical Guide to Splines // Applied Mathematical Sciences. New York: Springer, 2001. 348 p.
54. Renka R.J. Algorithm 716. TSPACK: Tension Spline Curve-Fitting Package // ACM Transact. Math. Soft. 1993. V. 19, N 1. P. 81–94.
55. Schwenke D.W., Partridge H. Convergence testing of the analytic representation of an *ab initio* dipole moment function for water: Improved fitting yields improved intensities // J. Chem. Phys. 2000. V. 113, N 16. P. 6592–6597.
56. URL: <http://www.roguewave.com/products-services/imsl-numerical-libraries>
57. Кочанов Р.В. Вклад в моделирование молекулярных спектров на основе поверхностей потенциальной энергии и эффективных гамильтонианов: приложения к спектроскопическим банкам данных: Дис. Реймский университет, Франция. 2013. 373 с.
58. Dawes R., Lolur P., Li A., Jiang B., Guo H. Communication: An accurate global potential energy surface for the ground electronic state of ozone // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. P. 2011103.
59. Nikitin A.V., Rey M., Tyuterev V.I.G. Rotational and vibrational energy levels of methane calculated from a new potential energy surface // Chem. Phys. Lett. 2011. V. 501, N 4–6. P. 179–186.
60. 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, N 2. P. 126–140.
61. Rey M., Nikitin A.V., Tyuterev V.I.G. First-principles intensity calculations for the methane rovibrational spectra in the infrared up to 9300  $\text{cm}^{-1}$  // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15, N 25. P. 10049–10061.
62. Light J.C., Bacic Z. Adiabatic approximation and non-adiabatic corrections in the discrete variable representation – highly excited vibrational-states of triatomic-molecules // J. Chem. Phys. 1987. V. 87, N 7. P. 4008.
63. Tennyson J., Henderson J.R. Highly excited rovibrational states using a discrete variable representation: The  $\text{H}_3^+$  molecular ion // J. Chem. Phys. 1989. V. 91, N 7. P. 3815.
64. 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.
65. Kokoulin V., Greene C. Unified theoretical treatment of dissociative recombination of  $\text{D}_{3\text{n}}$  triatomic ions: Application to  $\text{H}_3^+$  and  $\text{D}_3^+$  // Phys. Rev. A. 2003. V. 68, N 12. P. 012703.
66. Sibert E.L. Theoretical studies of vibrationally excited polyatomic molecules using canonical van Vleck perturbation theory // J. Chem. Phys. 1988. V. 88, N 7. P. 4378–4390.
67. Lamouroux J., Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G. Accurate calculation of transition moment parameters for rovibrational bands from *ab initio* dipole and potential surfaces: Application to fundamental bands of the water molecule // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 452, N 1–3. P. 225–231.
68. Tyuterev V.I.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, N 13. P. 13779–13805.
69. 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, N 14. P. 3691–3709.
70. Multidimensional Quantum Dynamics: MCTDH Theory and Applications. Eds.: H.-D. Meyer, F. Gatti, G. Weinheim. Worth: Wiley, 2009. 442 p.
71. Ayouz M., Babikov Y.L. Global permutationally invariant potential energy surface for ozone forming reaction // J. Chem. Phys. 2013. V. 138, N 16. P. 164311.
72. Babikov Y.L., Mikhailenko S.N., Barbe A., Tyuterev V.I.G. S&MPO – An information system for ozone spectroscopy on the WEB // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2014. V. 145. P. 169–191.
73. Tyuterev V.I.G., Kochanov R.V., Campargue A., Kassi S., Mondelain D., Barbe A., Starikova E., De Backer M.R., Szalay P.G., Tashkun S.A. Does the “Reef Structure” at the Ozone Transition State towards the Dissociation Exist? New Insight from Calculations and Ultrasensitive Spectroscopy Experiments // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113, N 14. P. 143002.
74. Chedin A. The Carbon Dioxide Molecule: Potential, Spectroscopic, and Molecular Constants from Its Infrared Spectrum // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 76, N 1–3. P. 430–491.
75. Chedin A., Teffo J.-L. The Carbon Dioxide Molecule: A New Derivation of the Potential, Spectroscopic, and



- Molecular Constants // J. Mol. Spectrosc. 1984. V. 107, N 2. P. 333–342.
76. *Teffo J.L., Chedin A.* Internuclear Potential and Equilibrium Structure of the Nitrous Oxide Molecule from Rovibrational Data // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 135, N 2. P. 389–409.
  77. *Wattson R.B., Rothman L.S.* Determination of Vibrational Energy Levels and Parallel Band Intensities of  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  by Direct Numerical Diagonalization // J. Mol. Spectrosc. 1986. V. 119, N 1. P. 83–100.
  78. *Wattson R.B., Rothman L.S.* Direct numerical diagonalization: Wave of the future // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 1992. V. 48, N 5–6. P. 763–780.
  79. *Aguir M.B.E., Perrin M.Y., Taine J.* Variational Calculation of Energies of Highly Excited Rovibrational States of  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 215, N 2. P. 234–243.
  80. *Zuniga J., Alacid M., Bastida A., Requena A.* Variational calculations of vibrational states of  $\text{N}_2\text{O}$  using hyperspherical normal coordinates // J. Chem. Phys. 1996. V. 105, N 15. P. 6099.
  81. *Zuniga J., Alacid M., Bastida A., Carvajal F.J., Requena A.* Determination of highly excited rovibrational states for  $\text{N}_2\text{O}$  using generalized internal coordinates // J. Chem. Phys. 1999. V. 110, N 13. P. 6339–6352.
  82. *Murrell J.N., Guo H.* Potential-energy Functions for the Ground States of CO, CS, and OCS, and Dynamical Calculations on the Reaction  $\text{O}(^1\text{D})+\text{CS}(^1\Sigma^+)\rightarrow\text{S}(^1\text{D})+\text{CO}(^1\Sigma^+)$  // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1987. V. 83. P. 683–692.
  83. *Huang X., Schwenke D.W., Tashkun S.A., Lee T.J.* An Isotopic-Independent Highly-Accurate Potential Energy Surface for  $\text{CO}_2$  Isotopologues and Primitive  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  IR Linelists // J. Chem. Phys. 2012. V. 136, N 12. P. 124311.
  84. *Huang X., Gamache R.R., Freedman R.S., Schwenke D.W., Lee T.J.* Reliable infrared line lists for 13  $\text{CO}_2$  isotopologues up to  $E < 18000\text{ cm}^{-1}$  and 1500 K, with line shape parameters // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2014. V. 147. P. 134–144.
  85. *Cerezo J., Bastida A., Requena A., Zuniga J.* Rovibrational energies, partition functions and equilibrium fractionation of the  $\text{CO}_2$  isotopologues // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2014. V. 147. P. 233–251.
  86. *Meuwoly M., Hutson J.M.* Morphing *ab initio* potentials: A systematic study of  $\text{Ne}-\text{HF}$  // J. Chem. Phys. 1999. V. 110, N 17. P. 8338–8347.
  87. *Rivera-Rivera L.A.* Morphed Potential Energy from the Spectroscopy of Weakly Bound Complexes: PhD thesis. Texas A&M University, 2011.
  88. *Shirin S.V., Polyansky O.L., Zobov N.F., Barletta P., Tennyson J.* Spectroscopically determined potential energy surface of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  up to  $25000\text{ cm}^{-1}$  // J. Chem. Phys. 2003. V. 118, N 5. P. 2124–2129.
  89. *Barber R.J., Tennyson J., Harris G.J., Tolchenov R.N.* A high-accuracy computed water line list // Mon. Notic. Roy. Astron. Soc. 2006. V. 368. P. 1087–1094.
  90. *Rothman L.S., Gordon I.E., Barber R.J., Dothe H., Gamache R.R., Goldman A., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Tennyson J.* HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2010. V. 111, N 15. P. 2139–2150.
  91. *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.
  92. *Yachmenev A., Yurchenko S.N., Ribeyre T., Thiel W.* High-level *ab initio* potential energy surfaces and vibrational energies of  $\text{H}_2\text{CS}$  // J. Chem. Phys. 2011. V. 135, N 7. P. 074302.
  93. *Yurchenko S.N., Barber R.J., Tennyson J., Thiel W., Jensen P.* Towards efficient refinement of molecular potential energy surfaces: Ammonia as a case study // J. Mol. Spectrosc. 2011. V. 268, N 1–2. P. 123–129.
  94. *Nikitin A.V., Holka F., Tyuterev V.I.G., Fremont J.* Vibration energy levels of the  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PH}_2\text{D}$ , and  $\text{PHD}_2$  molecules calculated from high order potential energy surface // J. Chem. Phys. 2009. V. 130, N 24. P. 244312.
  95. *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, N 1. P. 28–34.
  96. *Delahaye T., Nikitin A., Rey M., Szalay P.G., Tyuterev V.I.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, N 10. P. 104301.
  97. *Rey M., Nikitin A.V., Tyuterev V.I.G.* Theoretical hot methane line list up to 2000 K // Astrophys. J. 2014. V. 789, N 2. P. 1.
  98. *Sousa-Silva C., Al-Refaie A.F., Tennyson J., Yurchenko S.N.* ExoMol line lists VII: The rotation-vibration spectrum of phosphine up to 1500 K // Mon. Notic. Roy. Astron. Soc. 2014. V. 446. P. 2337–2347.
  99. *Brown J., Wang X.-G., Carrington T., Grubbs G.S. II, Dawes R.* Computational study of the rovibrational spectrum of  $\text{CO}_2-\text{CS}_2$  // J. Chem. Phys. 2014. V. 140, N 11. P. 114303.
  100. *Minaeva V.A., Minaev B.F., Baryshnikov G.V., Romeyko O., Pittelkow M.* The FTIR spectra of substituted tetraoxa[8]circulenes and their assignments based on DFT calculations // Vibr. Spectrosc. 2013. V. 65, N 1. P. 147–158.

*R.V. Kochanov, S.A. Tashkun, V.I.G. Tyuterev.* **On the modeling of potential energy surfaces for molecular spectroscopy.**

In this review, we discuss the current status of construction and applications of potential energy surfaces (PES) for the problems of high resolution molecular spectroscopy. Examples are given for the usage of PES (basically for triatomic molecules) considering the experience of the authors. Several aspects of analytical and spline approaches of PES construction are considered. These aspects are aimed to ensure the physical correctness of a surface and usually being omitted in most of the papers.