

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194

Поверхность потенциальной энергии SF₆

Я.С. Чижмакова^{1, 2}, А.В. Никитин^{1*}

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

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 17.04.2019 г.

Впервые получена аналитическая 15-мерная форма и найдена поверхность потенциальной энергии молекулы SF₆ в основном электронном состоянии. Построена оптимальная сетка геометрий, позволяющая с учетом полной симметрии молекулы однозначно задать поверхность потенциальной энергии 6-го порядка. Методом MP2 с базисным набором cc-pVTZ *ab initio* вычислена поверхность потенциальной энергии 4-го порядка.

Ключевые слова: поверхность потенциальной энергии, SF₆, октаэдрическая группа; potential energy surface, SF₆, octahedral group.

Введение

Гексафторид серы, SF₆ или элегаз, — важный антропогенный газ. Он активно исследуется уже более сорока лет и нашел широкое применение в медицине и промышленности [1–3]. Наличие сильных полос поглощения в окнах прозрачности атмосферы делает его сильнейшим парниковым газом с потенциалом глобального потепления (ППП500) в 23900 раз больше, чем у CO₂ [4]. Доля SF₆ в атмосфере Земли невелика, но он очень стабилен и инертен, а время его жизни в тропосфере и стратосфере — 3200 лет [5]. По данным Earth System Research Laboratory Global Monitoring Division [6], концентрация SF₆ увеличилась с 3,5 ppt в 1995 до 9,5 ppt в 2018 г. Быстрый рост концентрации и огромное время жизни в земной атмосфере SF₆ могут привести к его значительному накоплению в тропосфере и глобальному изменению климата в будущем.

Радиационные свойства относительно тяжелых долгоживущих парниковых газов CF₄ или SF₆ мало изучены. Их общая особенность — относительно низкие частоты колебаний [7] и значительная населенность возбужденных уровней. Следовательно, «горячие полосы», соответствующие переходам между возбужденными колебательными состояниями, влияют на поглощение в инфракрасном диапазоне даже в условиях комнатной температуры, что приводит к сложным колебательным спектрам, в которых трудно разрешить изолированные линии. Только несколько полос SF₆ были проанализированы в ограниченных диапазонах волновых чисел [8, 9]. Параметры спектральных линий или полос с высоким разрешением в спектроскопических базах данных, таких

как HITRAN или GEISA, трудно назвать высокоточными.

Для моделирования инфракрасных спектров и уровней энергии «из первых принципов» (*ab initio*) необходимо найти поверхность потенциальной энергии (ППЭ) или силовое поле высокого порядка. Эти подходы эквивалентны, но для практических расчетов аналитическая ППЭ предпочтительнее, чем силовое поле. Для получения аналитической формы ППЭ необходимо вычислить квантово-химическую энергию большого количества геометрий, число которых, как правило, на порядок превышает число варьируемых параметров ППЭ. В случае силового поля константы вычисляются методом конечных разностей. Проверка работоспособности полученного силового поля на большой сетке геометрий делается редко.

Учет симметрии молекулы позволяет значительно уменьшить количество геометрий, в которых производится квантово-химический расчет, но усложняет форму ППЭ. Молекула SF₆ обладает высокой октаэдрической симметрией: молекулярная структура представляет собой куб с атомом серы в центре и атомами фтора в центрах каждой из шести граней (рис. 1).

В работе представлен первый расчет ППЭ молекулы SF₆, который в дальнейшем будет применен для вариационного расчета ее колебательно-вращательных спектров. Вычисляется равновесная геометрия молекулы SF₆, приводятся одномерные сечения, получена сетка геометрий, описано построение ППЭ.

1. Равновесная геометрия и симметризованные координаты

Несколько эмпирических и теоретических исследований были посвящены определению равновесной конфигурации молекулы SF₆ [10, 11]. Все *ab initio*

* Яна Сергеевна Чижмакова (yschizhmakova@gmail.com); Андрей Владимирович Никитин (avn@iao.ru).

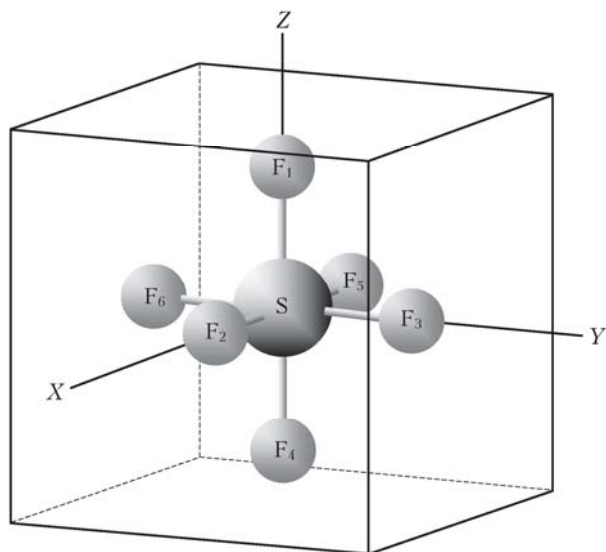


Рис. 1. Внутренние координаты молекулы октаэдрического типа

расчеты в настоящей работе проводились с помощью программы MOLPRO [12] методами связанных кластеров CCSD(T) и Меллера–Плессе 2-го и 3-го порядков (MP2 и MP3) [13, 14]. Приближение CCSD(T) хорошо работает для молекул тетраэдрической симметрии [7]. Оно включает кластерное разложение волновой функции на одно- и двукратные возбуждения электронов и учитывает поправку на трехкратные возбуждения по теории возмущений. Для расчета равновесной геометрии использовались корреляционно-согласованные базисы. Сравнение полученных результатов для оптимизированных геометрии и энергии представлено в табл. 1.

Таблица 1
Значения энергии и равновесной длины связи S–F, оптимизированные методом CCSD(T) с различными базисными наборами

Метод/базис	Энергия, хартри	Равновесная длина S–F, Å
MP3/VTZ	–996,00822804	1,55952379
MP2/VTZ	–996,02881762	1,57197994
CCSD(T)/VTZ	–996,07574167	1,57015425
CCSD(T)/CVTZ	–996,79947177	1,56003654
CCSD(T)/AVTZ	–996,14253699	1,57357635
CCSD(T)/CVTZ–DK	–998,23964874	1,56042314
CCSD(T)/VQZ	–996,30894816	1,56375885
Ref. [15]		1,5647
Эмпирическое значение [16]		1,5622

Равновесная геометрия, полученная из оптимизации геометрии CCSD(T)/VTZ, дает явно завышенное расстояние связи S–F 1,5701 Å и энергию –996,076 хартри. Включение корреляции внутренних электронов уменьшает расстояние S–F связи. При использовании базиса VQZ достигается максимальное согласие с работами [15, 16], однако значительно увеличивается время *ab initio* вычислений

ППЭ. Учет скалярных релятивистских эффектов сс-pVTZ-DK не повлиял на точность описания равновесной геометрии SF₆. Для дальнейших расчетов как компромисс между точностью и вычислительными затратами был выбран набор сс-pVTZ. Из-за большого числа электронов очевидно, что для SF₆ методами квантовой химии невозможно вычислить равновесную геометрию с точностью, сопоставимой с экспериментальной.

Полный учет симметрии с использованием неприводимого тензорного представления позволяет сделать оптимальный выбор сетки ядерных конфигураций с целью минимизации вычислительных затрат. В данной работе для вычисления 15-мерной ППЭ на большой сетке геометрий вблизи равновесия мы используем методику генерации сетки, описанную ранее для молекулы метана [17, 18], которая позволяет добиться «спектральной точности» для *ab initio* расчетов в широком диапазоне энергий. Для параметризации всех возможных конфигураций молекулы SF₆ удобно использовать полярные координаты, так как они встроены в *ab initio* программы, такие как MOLPRO. Внутренние полярные координаты определяются стандартным способом через шесть векторов, связывающих атом S с атомами F: шесть межатомных расстояний S–F {*r*₁, *r*₂, *r*₃, *r*₄, *r*₅, *r*₆}; пять углов между связями {*q*₁₂, *q*₁₃, *q*₁₄, *q*₁₅, *q*₁₆}; четыре торсионных угла {*t*₂₃, *t*₂₄, *t*₂₅, *t*₂₆} (рис. 1). Для аналитического представления ППЭ удобно использовать симметризованные координаты, которые являются линейными комбинациями внутренних координат.

Семиатомная молекула имеет 15 колебательных мод, но в различных источниках приводятся разные наборы симметризованных координат, большая часть которых оказалась несовместимой с методом неприводимых тензорных операторов [19] группы O_h. В нашей работе использованы образующие элементы группы O_h, представленные в табл. 2, и получен следующий набор координат симметрии (1)–(18).

Таблица 2
Образующие элементы группы O_h

Образующий элемент	C _{3i} ⁺	C _{4z} ⁺	Инверсия
Матрица преобразования	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
Эквивалентная перестановка атомов 1, 2, 3, 4, 5, 6	$\begin{pmatrix} 123456 \\ 312645 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 123456 \\ 162435 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 123456 \\ 456123 \end{pmatrix}$
	или (123)(456)	или (2653)	или (14)(25)(26)

Для A_{1g} колебания:

$$S_{A_{1g}}(r) = \frac{1}{\sqrt{6}}(r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6), \quad (1)$$

$$S_{A_{1g}}(q) = \frac{1}{\sqrt{8}}(q_{12} + q_{13} + q_{15} + q_{16} + q_{23} + q_{24} + q_{26} + q_{34} + q_{35} + q_{45} + q_{46} + q_{56}). \quad (2)$$

Для E_g колебания:

$$S_{E_{ga}}(r) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2r_1 + 2r_4 - r_2 - r_3 - r_4 - r_5), \quad (3)$$

$$S_{E_{gb}}(r) = \frac{1}{2}(r_2 - r_3 + r_5 - r_6), \quad (4)$$

$$S_{E_{ga}}(q) = \frac{1}{\sqrt{24}}(q_{12} + q_{13} + q_{15} + q_{16} + q_{24} + q_{34} + q_{45} + q_{46} - 2q_{23} - 2q_{26} - 2q_{35} - 2q_{56}), \quad (5)$$

$$S_{E_{gb}}(q) = \frac{1}{\sqrt{8}}(q_{13} + q_{16} + q_{34} + q_{46} - q_{12} - q_{15} - q_{24} - q_{45}). \quad (6)$$

Для F_{1u} колебания:

$$S_{F_{1ux}}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_2 - r_5), \quad (7)$$

$$S_{F_{1uy}}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_3 - r_6), \quad (8)$$

$$S_{F_{1uz}}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_1 - r_4), \quad (9)$$

$$S_{F_{1ux}}(q) = \frac{1}{\sqrt{8}}(q_{12} + q_{23} + q_{24} + q_{26} - q_{15} - q_{35} - q_{45} - q_{56}), \quad (10)$$

$$S_{F_{1uy}}(q) = \frac{1}{\sqrt{8}}(q_{13} + q_{23} + q_{34} + q_{35} - q_{16} - q_{26} - q_{46} - q_{56}), \quad (11)$$

$$S_{F_{1uz}}(q) = \frac{1}{\sqrt{8}}(q_{12} + q_{13} + q_{15} + q_{16} - q_{24} - q_{34} - q_{45} - q_{46}). \quad (12)$$

Для F_{2u} колебания:

$$S_{F_{2ux}}(q) = \frac{1}{\sqrt{8}}(q_{15} + q_{23} + q_{26} + q_{45} - q_{12} - q_{24} - q_{35} - q_{56}), \quad (13)$$

$$S_{F_{2uy}}(q) = \frac{1}{\sqrt{8}}(q_{13} + q_{26} + q_{34} + q_{56} - q_{16} - q_{23} - q_{35} - q_{46}), \quad (14)$$

$$S_{F_{2uz}}(q) = \frac{1}{\sqrt{8}}(q_{12} + q_{15} + q_{34} + q_{46} - q_{13} - q_{16} - q_{24} - q_{45}). \quad (15)$$

Для F_{2g} колебания:

$$S_{F_{2gx}}(q) = \frac{1}{2}(q_{13} + q_{46} - q_{16} - q_{34}), \quad (16)$$

$$S_{F_{2gy}}(q) = \frac{1}{2}(q_{12} + q_{45} - q_{15} - q_{24}), \quad (17)$$

$$S_{F_{2gz}}(q) = \frac{1}{2}(q_{23} + q_{56} - q_{26} - q_{35}). \quad (18)$$

Радиальные координаты (1), (3), (4), (7)–(9) совпадают с определением [20]. В [21] использована левая система координат и приведены не все компоненты. Ориентация атомов, введенная в [22], отличается от нашего определения перестановкой (23)(56), при которой координаты F_{1u} из [22] действительно переходят в (7)–(12). Пусть S^* обозначает симметризованные координаты из [22], а S – выражения (7)–(18). Тогда для F_{1u} : $S_x^* = S_y$, $S_y^* = S_x$, $S_z^* = S_z$, что соответствует перестановке компонент x и y индуцируемой перестановкой (23)(56). Координаты F_{2u} и F_{2g} из [22] соответствуют (12)–(18) следующим образом: $S_x^* = S_z$, $S_y^* = S_x$, $S_z^* = S_y$. Такое преобразование не соответствует перестановке (23)(56). При этом для F_{2u} координат (13)–(16) выполняется соотношение (23)(56) $S_x = -S_y$, (23)(56) $S_y = -S_x$, (23)(56) $S_z = -S_z$, а для координат F_{2g} (16), (17) – (23)(56) $S_x = S_y$, (23)(56) $S_y = S_x$, (23)(56) $S_z = S_z$. Такие перестановки соответствуют геометрической интерпретации ориентации осей на рис. 1. С другой стороны, координаты F_{2u} из [22] преобразуются, например, по правилам: (23)(56) $S_x^* = -S_x^*$, (23)(56) $S_y^* = S_z^*$, что не соответствует ориентации молекулы на рис. 1 из [22]. Введенные нами координаты F_{2u} (13)–(15) отличаются от [23]. Координаты [22, 23] представляют полный набор, но работают заметно хуже при построении методом неприводимых тензорных операторов [19] ППЭ выше 3-го порядка.

Для поиска однозначного набора геометрий, определяющих ППЭ, использовалась методика, полученная в [18]. Она основана на константах силового поля и позволяет найти оптимальный набор геометрий ядерных конфигураций, достаточный для построения силового поля до определенного порядка малости. Сначала строятся одномерные сечения (рис. 2) вдоль координат симметрии, после чего находятся значения симметризованных координат, в которых энергия принимает значения 1000, 2500, 4000, 7000, 10000, 12500, 15000 см^{-1} .

Аналитическая форма ППЭ и построение оптимальной сетки геометрий

Для аналитического представления 15-мерной ППЭ использовалось стандартное определение в виде неприводимых тензорных операторов [19]. Три радиальные моды колебаний $v_1 - v_4$ преобразуются по представлениям A_{1g} (774,5 см^{-1}), E_g (643,3 см^{-1}) и F_{1u} (948,1 см^{-1}), а три угловые моды $v_4 - v_6$ – по представлениям F_{1u} (615,0 см^{-1}), F_{2g} (524,0 см^{-1}) и F_{2u} (347,7 см^{-1}). Потенциальная функция записывалась в виде неприводимых тензорных операторов:

$$V(R) = \sum_p F_p \prod_{i\alpha} (S_{i\alpha}^{(\Gamma_i)})^{P_{i\alpha}} = \sum_p F_p \times \times R_i^p(r_1, r_2, r_3, r_4, r_5, r_6, q_{12}, q_{13}, q_{14}, q_{15}, q_{16}, t_{23}, t_{24}, t_{25}, t_{26}), \quad (19)$$

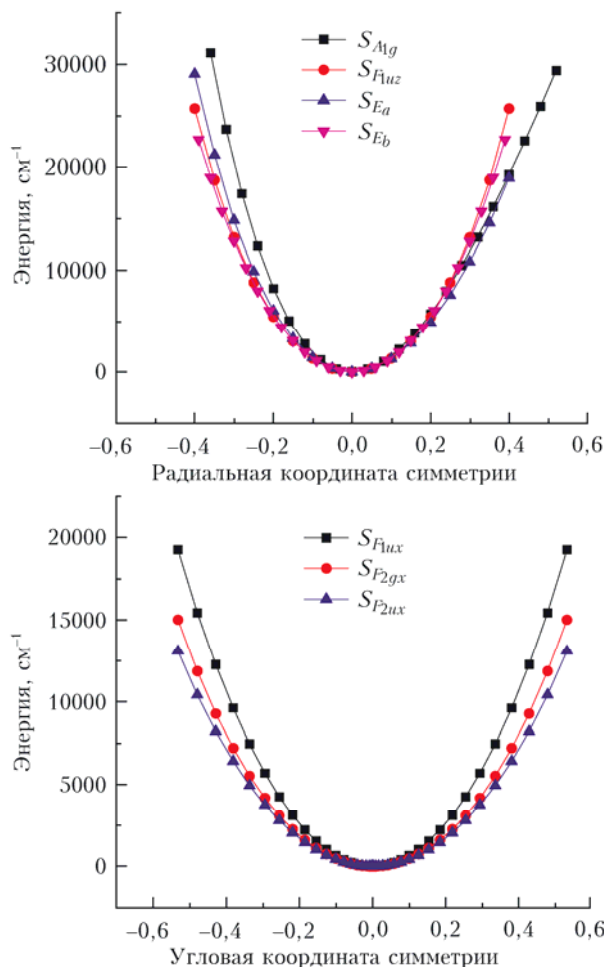


Рис. 2. Вид одномерных *ab initio* сечений SF₆ вдоль безразмерных симметризованных координат

где

$$R_i^p = \left(\left([SR_{A1g}]^{p_1} \times \left([SR_{Eg}]^{p_2} \times [SR_{F1u}]^{p_3} \right)^{C_{23}} \right)^C \times \left([SR_{F1u}]^{p_4} \times \left([SR_{F2g}]^{p_5} \times [SR_{F2u}]^{p_6} \right)^{C_{36}} \right)^{A_{1g}} \right) \quad (20)$$

Здесь $p = p_1 + p_2 + \dots + p_6$ – суммарная степень термина; A_{1g} , E_g , F_{1u} , F_{2u} и F_{2g} – невырожденные, двух- и трехкратно вырожденные неприводимые представления группы O_h ; F_p – множество *ab initio* параметров ППЭ.

Количество независимых неприводимых тензоров симметрии A_{1g} до 4, 5, 6, 7, 8-го порядка включительно – 123, 406, 1334, 3924, 10994. Для построения сетки геометрий все тензоры были разбиты на группы с одинаковыми степенями $p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6$. Для каждой группы находился набор симметризованных степеней, однозначно определяющий ее. Затем был выбран один из возможных наборов констант силового поля, однозначно определяющий ППЭ до 6-го порядка. Из полученного набора удалялись точки, совпадающие при любой из 48 перестановок

атомов фтора. Таким образом был построен набор из 6412 геометрий, однозначно определяющих ППЭ до 6-го порядка. Проверка показала, что квантово-химические энергии этих геометрий действительно разные.

Подгонка ППЭ

В качестве одномерных базисных функций использовались расстояния r_i и углы между связями q_{ij} . При параметризации ППЭ вместо этих примитивных функций, как правило, подбираются более сложные одномерные функции, обеспечивающие лучшее качество подгонки по методу наименьших квадратов. Для радиальных функций традиционно используются функции Морзе

$$f_R(r_i) = 1 - \exp[-\alpha(r_i - r_e)], \quad (21)$$

где выбор параметра α зависит от приблизительной формы одномерного радиального потенциала

$$V_0 \left(1 - \exp[-\alpha(r_i - r_e)] \right)^2. \quad (22)$$

В случае SF₆ $\alpha = 1,9$. Для угловых переменных часто используется функция косинус. Но по аналогии с [17] более предпочтительными оказались функции вида

$$f_A(q_{ij}) = (\cos q_{ij} - \cos q_e) + \alpha(\cos q_{ij} - \cos q_e)^2, \quad (23)$$

где $\alpha = 0,3333$. Так, подгонка с весовой функцией гиперболический тангенс с параметром 7000 [17] дала для функции косинуса стандартное отклонение 3,7 см⁻¹, а для функции (22) – 2,3 см⁻¹. Хорошее качество подгонки ППЭ 4-го порядка свидетельствует о большой жесткости SF₆. Распределение отклонений в зависимости от энергий геометрии показано на рис. 3.

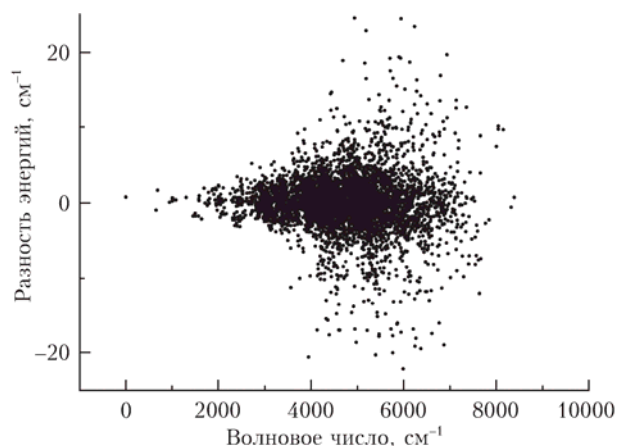


Рис. 3. Распределение отклонений аналитической формы ППЭ от *ab initio* значений для SF₆, метод MP2/VTZ

Всего было определено 123 константы ППЭ методом MP2 в базе cc-VTZ.

Заклучение

Методом MP2 с базисным набором VTZ получена аналитическая форма поверхности потенциальной энергии молекулы SF₆, включающая 123 константы ППЭ до 4-го порядка. Показано, что форма угловых одномерных функций значительно влияет на точность подгонки ППЭ. В дальнейшем планируется повысить точность расчетов за счет использования более точного метода CCSD(T) с базисом VTZ и рассчитать ППЭ до более высокого порядка. Планируется применить метод контактных преобразований [24] для получения модели эффективного гамильтониана, основанного на ППЭ. Это поможет заметно упростить задачу моделирования спектров SF₆ и включить их в базу данных [25].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-17-01170).

1. Jesse S., Pedraza A.J., Fowlkes J.D. Etching-enhanced ablation and the formation of a microstructure in silicon by laser irradiation in an SF₆ atmosphere // J. Mater. Res. 2002. N 17. P. 1002–1013.
2. Johnstone W.M., Newell W.R. Absolute elastic differential cross sections for electron scattering from SF₆ // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1991. N 24. P. 473–487.
3. Malik N.H., Qureshi A.H. A review of electrical breakdown in mixtures of SF₆ and other gases // IEEE Trans. Electr. Insul. 1979. V. 14, N 1. P. 11–13.
4. Hodnebrog O., Etmann M., Fuglestedt J.S., Marston G., Myhre G., Nielsen C.J., Shine K.P., Wallington T.J. Global warming potentials and radiative efficiencies of halocarbons and related compounds: A comprehensive review // Rev. Geophys. 2013. V. 51, N 2. P. 300–378.
5. Ravishankara A.R., Solomon S., Turnipseed A.A., Warren R.F. Atmospheric lifetimes of long-lived halogenated species // Science. 1993. V. 259, N 5092. P. 194–199.
6. Earth System Research Laboratory Global Monitoring Division [Electronic resource]. URL: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/data.html> (last access: 17.03.2019).
7. Rey M., Chizhmakova I.S., Nikitin A.V., Tyuterev V.G. Understanding global infrared opacity and hot bands of greenhouse molecules with low vibrational modes from first-principles calculations: The case of CF₄ // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 21008–21033.
8. Boudon V., Bermejo D. First high-resolution Raman spectrum and analysis of the ν₅ // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 213. P. 139–144.
9. Boudon V., Pierre G., Burger H. High-resolution spectroscopy and analysis of the ν₄ Bending Region of SF₆ near 615 cm⁻¹ // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 205. P. 304–311.
10. Nagarajan G., Brinkley D.C. Statistical thermodynamics enthalpy, free energy, entropy, and heat capacity of some hexafluorides of octahedral symmetry // Z. Naturforsch. 1971. P. 1658–1665.
11. Spiridonov V.P., Tarasov Y.I., Novosadov B.K., Nikitin O.Y., Maslov I.V. A practical method for diffraction analysis of equilibrium geometries molecules without refined force fields // J. Mol. Struct. 1997. P. 463–470.
12. Werner H.-J., Knowles P.J., Knizia G., Manby F.R., Schütz M., Celani P., Gyröffy W., Kats D., Korona T., Lindh R., Mitrushenkov A., Rauhut G., Shamasundar K.R., Adler T.B., Amos R.D., Bennie S.J., Bernhardsson A., Berning A., Cooper D.L., Deegan M.J.O., Dobbyn A.J., Eckert F., Goll E., Hampel C., Hesselmann A., Hetzer G., Hrenar T., Jansen G., Köppl C., Lee S.J.R., Liu Y., Lloyd A.W., Ma Q., Mata R.A., May A.J., McNicholas S.J., Meyer W., Miller T.F. III, Mura M.E., Nicklaß A., O'Neill D.P., Palmieri R.A., Peng D., Pflüger K., Pitzer R., Reiher M., Shiozaki T., Stoll H., Stone A.J., Tarroni R., Thorsteinsson T., Wang M., Welborn M. MOLPRO, version 2009.1, a package of *ab initio* programs. URL: <http://www.molpro.net> (last access: 17.03.2019).
13. Bartlett R.J. Many-body perturbation theory and coupled cluster theory for electron correlation in molecules // Ann. Rev. Phys. Chem. 1981. V. 32. P. 359–401.
14. Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J. MP2 energy evaluation by direct methods // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 153, N 6. P. 503–506.
15. Eisfeld W. Highly accurate determination of the electron affinity of SF₆ and analysis of structure and photo-detachment spectrum of SF₆ // J. Chem. Phys. 2011. N 134. P. 054303.
16. Miller B.R., Fink M. Mean amplitudes of vibration of SF₆ and intramolecular multiple scattering // J. Chem. Phys. 1981. N 75. P. 5326–5328.
17. Nikitin A.V., Rey M., Tyuterev V.G. Rotational and vibrational energy levels of methane calculated from a new potential energy surface // Chem. Phys. Lett. 2011. V. 501. P. 179–186.
18. Никитин А.В. Вычисление колебательных уровней энергии симметричных молекул из поверхности потенциальной энергии // Оптика атмосф. и океана. 2015. Т. 28, № 5. P. 379–390.
19. Zhilinskii B.I., Perevalov V.I., Tyuterev V.G. Method of irreducible tensorial operators in the theory of molecular spectra. Novosibirsk: Nauka, 1987. P. 1–13.
20. Halonen L., Child M.S. A local mode model for tetrahedral molecules // Mol. Phys. 1982. V. 46. P. 239–255.
21. Schatz P.N., Hornig D.F. Bond moments and derivatives in CF₄, SiF₄, and SF₆ from infrared intensities // J. Chem. Phys. 1953. V. 21, N 9. P. 1516–1530.
22. Fernandez-Gomez M., Lopez-Gonzalez J.J. Calculation of internal valence force constants for XY₆(O_h) Octahedral molecules // J. Mol. Struct. 1990. V. 220. P. 287–300.
23. Pistorius T.C.W.F. Potential field and force constants of Octahedral molecules // J. Chem. Phys. 1958. V. 29, N 6. P. 1328–1332.
24. Tyuterev V.G., Tashkun S.A., Rey M., Kochanov R.V., Nikitin A.V., Delahaye T. Accurate spectroscopic models for methane polyads derived from a potential energy surface using high-order contact transformations // J. Phys. Chem. 2013. V. 117. P. 13779–13805.
25. Rey M., Nikitin A.V., Babikov Y., Tyuterev V.G. TheoReTS – An information system for theoretical spectra based on variational predictions from molecular potential energy and dipole moment surfaces // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 327. P. 138–158.

I.S. Chizhmakova, A.V. Nikitin. Potential energy surface of SF₆.

For the first time, a 15-dimensional analytical form was obtained and the potential energy of the SF₆ molecule in the ground electronic state was found *ab initio*. An optimal mesh of geometries was constructed, which, taking into account the full symmetry of the molecule, unambiguously determines the potential energy surface of the sixth order. Using the MP2 method with the cc-pVTZ base set, the potential energy surface of the fourth order was calculated.