

УДК 621.373.826

## ОПТИМИЗИРОВАННАЯ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ДО $26000\text{ см}^{-1}$

© 2011 г. И. И. Бубукина\*, Н. Ф. Зобов\*, О. Л. Полянский\*, С. В. Ширин\*, С. Н. Юрченко\*\*

\* Институт прикладной физики РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия

\*\* Технический университет, D-01062 Дрезден, Германия

Поступила в редакцию 21.07.2010 г.

Получена полуэмпирическая поверхность потенциальной энергии для основного изотополога молекулы воды  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , позволяющая рассчитывать колебательно-вращательные уровни энергии в диапазоне  $0\text{--}26000\text{ см}^{-1}$  практически со средней экспериментальной точностью измерений в инфракрасном и видимом диапазонах. Вариационные расчеты с использованием новой поверхности потенциальной энергии воспроизводят экспериментальные значения энергий более 1500 колебательно-вращательных уровней  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  с квантовым числом полного момента импульса  $J = 0, 2, 5$  в указанном диапазоне со стандартным отклонением  $0.022\text{ см}^{-1}$ . Потенциал был получен процедурой оптимизации стартовой поверхности *ab initio* путем комбинирования двух подходов: 1) умножения стартовой поверхности *ab initio* на морфическую функцию, параметры которой оптимизировались, 2) оптимизации параметров поверхности *ab initio* с использованием как экспериментальных значений уровней энергии, так и результатов квантово-химических расчетов электронного движения.

### ВВЕДЕНИЕ

В молекулярной спектроскопии важным элементом при описании и понимании многих эффектов является поверхность потенциальной энергии (ППЭ). В конкретном электронном состоянии ППЭ определяет ядерное движение и, таким образом, колебательно-вращательный спектр этого состояния.

Вариационные расчеты в настоящее время регулярно используются для определения полуэмпирических (эффективных) ППЭ трех- и четырехатомных молекул [1–5]. Эти поверхности позволяют определять уровни энергии и волновые функции в энергетическом диапазоне, в котором они справедливы. Расчеты энергетических уровней, частот центров линий поглощения и излучения позволяют проводить идентификацию спектров и рассчитывать теоретические списки линий [6]. Эти списки линий широко используются в различных приложениях, например, для моделирования спектров поглощения планет и звезд [7]. Вышеперечисленные применения и определяют необходимость повышения точности расчетов колебательно-вращательных спектров молекулы воды, а значит, и ее ППЭ. Однако точность вариационных расчетов очень сильно зависит от качества (гладкости, точности, асимптотики) ППЭ. Используя потенциал *ab initio* в качестве стартовой поверхности, полуэмпирическая ППЭ определяется с помощью процедуры фитинга (оптимизации) относительно небольшого числа параметров. Количество параметров, используемых при оптимизации потенциала, существенно мень-

ше числа параметров, необходимого для описания спектра с помощью более традиционного метода эффективных гамильтонианов.

Вода является одной из самых важных трехатомных молекул. Поэтому неудивительно, что было получено большое количество полуэмпирических ППЭ для этой системы [8–15]. Точность расчетов с использованием различных ППЭ систематически улучшается с течением времени. Улучшение полуэмпирических ППЭ тесно связано с улучшением стартовой точки при процедуре оптимизации, в качестве которой обычно выбирается ППЭ, полученная в результате высокоточных *ab initio* вычислений электронной структуры.

В данной работе была сконструирована ППЭ основного изотополога молекулы воды, которая позволяет рассчитывать спектроскопические данные в диапазоне энергий до  $26000\text{ см}^{-1}$  с точностью, близкой к экспериментальной. Нашей целью являлось получение стандартного отклонения между экспериментальными и теоретическими уровнями энергии порядка  $0.02\text{ см}^{-1}$ . Это значение примерно на порядок выше приводимой в некоторых экспериментальных работах погрешности определения частот линий,  $0.001\text{--}0.002\text{ см}^{-1}$ . Однако такие оценки часто игнорируют систематические эффекты и верны лишь для отдельно расположенных сильных линий. Наш опыт по использованию комбинационных разностей для анализа различных спектров молекулы воды [16] показал, что значение  $0.02\text{ см}^{-1}$  является более реалистичной оценкой точности уровней

энергии в инфракрасном и видимом диапазонах длин волн.

Энергия в  $26000\text{ см}^{-1}$  являлась с 1985 г. верхней границей известных уровней энергии молекулы воды в основном электронном состоянии [17]. Малая интенсивность переходов в более высоко возбужденные колебательные состояния не позволяет экспериментально обнаружить их с помощью методов однофотонной спектроскопии, например с использованием фурье-спектрометров. Только применение техники двойного и тройного лазерных резонансов в сочетании с вариационными методами расчетов позволило перенести энергетическую границу за первый порог диссоциации, соответствующий реакции  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$  [18–20]. Теперь вполне реальной становится задача об определении ППЭ молекулы воды в основном электронном состоянии. Однако в данной работе эта проблема не рассматривается, и мы ограничиваемся оптимизацией ППЭ до  $26000\text{ см}^{-1}$ .

В настоящее время существуют два наиболее точных полуэмпирических потенциала молекулы воды, имеющих отношение к нашей задаче. В работе [14] была получена ППЭ, которая воспроизводит колебательно-вращательные уровни  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  и  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  до  $26000\text{ см}^{-1}$  со стандартным отклонением  $0.07\text{ см}^{-1}$ . В работе [15] стандартное отклонение было уменьшено до  $0.025\text{ см}^{-1}$ , правда, за это пришлось заплатить уменьшением энергетического диапазона до  $18000\text{ см}^{-1}$ . При описании уровней энергии сразу трех изотопологов молекулы воды граница в  $18000\text{ см}^{-1}$  представлялась более естественной, так как в диапазоне выше  $18000\text{ см}^{-1}$  существовали экспериментальные данные только для  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ .

Достигнутая к настоящему времени почти экспериментальная точность вариационных расчетов спектров различных изотопологов молекулы воды в диапазоне до  $18000\text{ см}^{-1}$  позволяет надеяться на идентификацию практически всех экспериментальных линий с частотами до этой границы. Однако в диапазоне  $18000\text{--}26000\text{ см}^{-1}$  остается около 200 неидентифицированных линий [21]. Для решения проблемы полного анализа всех однофотонных спектров  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  осталось получить ППЭ, позволяющую проводить расчеты с экспериментальной точностью в этом диапазоне. Данную проблему решает, по нашему мнению, полученная в настоящей работе полуэмпирическая ППЭ для  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , описывающая уровни энергии в диапазоне  $0\text{--}26000\text{ см}^{-1}$  со стандартным отклонением  $0.022\text{ см}^{-1}$ . Нами были опробованы различные способы оптимизации ППЭ [13, 22], и оказалось, что для получения искомой точности

ППЭ комбинация этих методов, описанная ниже, приводит к наилучшему результату.

## ПРОЦЕДУРА ОПТИМИЗАЦИИ

Начиная с работы Партриджа и Швенке [12], в качестве стартовой точки в процедуре оптимизации ППЭ молекулы воды используются потенциалы *ab initio*. При расчетах *ab initio* вычисляются электронные энергии на некотором множестве наборов внутренних ядерных координат (геометрий). Для молекулы воды такими координатами являются, например, валентные координаты  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $\theta$ . Затем, используя величины электронных энергий в этих точках, строится поверхность потенциальной энергии, основу которой составляет полином по внутренним ядерным координатам. Полученный таким образом потенциал и называется ППЭ *ab initio*. Расчеты колебательно-вращательных уровней энергии с таким потенциалом часто называют *ab initio* расчетами уровней энергии. При этом подразумевается, что известен метод решения ядерного уравнения Шредингера с заданной ППЭ. Для трехатомных молекул в настоящее время существует несколько наборов программ для расчета ядерного движения. В данной работе мы используем набор вариационных программ DVR3D [23], который позволяет решать ядерное уравнение Шредингера с необходимой точностью. Отклонение расчетных значений колебательно-вращательных уровней от экспериментальных величин определяется качеством потенциала и поправками к приближению Борна–Оппенгеймера (БО).

Даже при старте с одной и той же поверхности *ab initio* использование различных стратегий оптимизации приводит к различным окончательным полуэмпирическим потенциалам. Наиболее простой и естественной стратегией будет варьирование всех коэффициентов полинома, входящих в выражение для начальной поверхности *ab initio*. Однако число этих коэффициентов обычно составляет несколько сотен, а зависимость энергий уровней от этих коэффициентов — нелинейная. При таких условиях поиск глобального минимума стандартного отклонения (т.е. средней разности между экспериментальными и расчетными значениями энергий уровней) является нетривиальной задачей. Не существует заранее заданных методик ее решения, которые приведут к необходимому результату. Уменьшение количества варьируемых параметров упрощает задачу и может привести к получению меньшего стандартного отклонения [12].

В работе [22] было предложено использовать в процедуре оптимизации кроме экспериментальных значений уровней энергии молекулы также и результаты расчетов *ab initio*. Включение энергий

*ab initio* в число исходных данных, участвующих в процедуре оптимизации, позволяет, с одной стороны, ограничить отклонения полуэмпирической ППЭ от потенциала *ab initio*, а с другой стороны, позволяет сделать процедуру более гибкой, так как удается варьировать большее число параметров.

В предыдущих работах мы использовали морфическую функцию для коррекции поверхности *ab initio* с целью улучшения согласия между расчетными и экспериментальными уровнями энергии:

$$V_{\text{fit}}(r_1, r_2, \theta) = \tilde{f}(r_1, r_2, \theta) V_{ab \text{ initio}}(r_1, r_2, \theta).$$

Морфической функцией являлся полином относительно невысокой (в нашем случае пятой) степени по степеням валентных координат  $r_1, r_2, \theta$ . При этом в потенциал *ab initio* входит полином существенно более высокой степени (двенадцатой). Варьирование небольшого числа коэффициентов (около 30) в морфической функции приводит к изменению как максимальной степени, так и всех коэффициентов (около 250) в полиноме  $V_{\text{fit}}$ . Наши предыдущие попытки увеличить число варьируемых параметров в морфической функции не приводили к улучшению результата оптимизации. Таким образом, мы рассматриваем определенный нами вид морфической функции как оптимальный на данный момент.

В данной работе мы стартовали с результатов высокоточных *ab initio* расчетов электронного движения, позволивших нам сконструировать ППЭ CVRQD [24, 25]. Для расчета электронных энергий использовался метод многоопорного конфигурационного взаимодействия (MRCI) с результатами расчетов, выполненных в 1495 геометриях. Значение электронной энергии при каждом наборе внутренних ядерных координат было экстраполировано к пределу полного базисного набора (CBS). Затем было добавлено несколько поправок: поправка на корреляцию внутренних и валентных электронов (CV), адиабатическая (DBOC), релятивистская (REL) и квантово-электродинамическая (QED) поправки [23, 24]:

$$V_{\text{CVRQD}} = V_{\text{CBS}} + V_{\text{CV}} + V_{\text{DBOC}} + V_{\text{REL}} + V_{\text{QED}}.$$

Набор экспериментальных данных по уровням энергии  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , используемый нами при процедуре оптимизации, состоял из 1508 уровней с  $J = 0, 2$  и  $5$ , взятых из базы данных работы [16]. Использование ППЭ CVRQD дает стандартное отклонение порядка  $1 \text{ см}^{-1}$  для выбранного набора данных.

Для того чтобы избежать нефизичных искажений ППЭ, при вариациях потенциальных параметров были наложены дополнительные ограничения на отклонение оптимизируемой поверхно-

сти от исходной *ab initio* ППЭ, как было предложено в работе [22]. Технически это осуществлялось путем “одновременной оптимизации” варьируемых параметров как по экспериментальным значениям уровней энергии  $E_i^{\text{эксп}}$ , так и по значениям *ab initio* энергий потенциальной поверхности  $V_k^{\text{ai}}$ . В настоящей работе для этих целей было использовано 1495 *ab initio* энергий CBS (без учета поправок к приближению БО), покрывающие ППЭ вплоть до  $56600 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, при оптимизации 240 потенциальных параметров в дополнение к 1508 экспериментальным уровням энергий было наложено 1495 связей, выборка которых покрывает все необходимые деформации геометрии молекулы. Наложение связи снимают обычную для подобных задач проблему недостатка экспериментальных данных, приводящего, в свою очередь, к необходимости ограничения набора варьируемых параметров. При этом большую роль играет высокое качество исходной *ab initio* ППЭ, используемой в качестве дополнительного ограничителя. Действительно, предполагая, что *ab initio* ППЭ находится очень близко к “реальной” потенциальной поверхности воды, накладываемые ограничения позволяют значительно сузить область значений варьируемых параметров.

Все вычисления ядерного движения были выполнены с помощью набора программ DVR3D с координатами Радо. Все расчеты проведены с использованием 29 радиальных и 40 угловых точек сетки. При решении колебательной задачи диагонализировались окончательные матрицы размерности 1500. Для вращательных задач окончательные матрицы имели размерность  $400(J + 1 - p)$ , где  $J$  — квантовое число полного углового момента,  $p$  — четность. Выбранного количества точек сетки и размерностей матриц было достаточно для получения сходимости всех интересующих нас энергий. Для всех вычислений использовались ядерные массы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПТИМИЗАЦИИ

Проведение оптимизации с использованием экспериментальных уровней энергий и энергий *ab initio* по методу работы [22] позволило получить стандартное отклонение  $0.024 \text{ см}^{-1}$  (для уровней энергии), т.е. почти на два порядка меньше значения, характерного для исходной *ab initio* ППЭ —  $1 \text{ см}^{-1}$ . Еще один важный способ оценки построенной поверхности — сравнение ее с исходной *ab initio* ППЭ, что дает стандартное отклонение всего в  $9 \text{ см}^{-1}$  для 1495 энергий *ab initio* ниже  $56600 \text{ см}^{-1}$ .

Решение использовать в качестве дополнительного ограничителя только энергии CBS без

Расчетные значения центров полос  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  и разность между расчетными и экспериментальными значениями энергий (в  $\text{см}^{-1}$ )

$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$E_{\text{расч}}$	$E_{\text{расч}} - E_{\text{эксп}}$	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$E_{\text{расч}}$	$E_{\text{расч}} - E_{\text{эксп}}$
0	1	0	1594.767	-0.016	1	4	1	13256.164	
0	2	0	3151.635	-0.004	0	4	2	13453.507	
1	0	0	3657.015	0.038	3	2	0	13640.666	
0	0	1	3755.932	-0.003	2	2	1	13652.641	0.021
0	3	0	4666.789	0.000	1	7	0	13660.048	
1	1	0	5234.965	0.012	4	0	0	13828.264	0.013
0	1	1	5331.268	-0.002	3	0	1	13830.936	0.001
0	4	0	6134.022	-0.007	0	7	1	13835.395	-0.022
1	2	0	6775.081	0.011	0	10	0	13857.058	
0	2	1	6871.509	0.011	1	2	2	13910.883	0.013
2	0	0	7201.537	0.003	0	2	3	14066.179	0.014
1	0	1	7249.823	-0.004	2	0	2	14221.157	0.004
0	0	2	7445.022	0.023	1	0	3	14318.802	0.010
0	5	0	7542.412	0.024	0	0	4	14537.491	0.013
1	3	0	8273.977	-0.001	2	5	0	14578.615	
0	3	1	8373.841	0.011	1	5	1	14647.974	0.002
2	1	0	8761.586	-0.004	0	5	2	14818.464	
1	1	1	8807.004	-0.004	1	8	0	14881.339	
0	6	0	8870.162		0	8	1	14983.827	
0	1	2	9000.119	0.017	3	3	0	15108.085	
1	4	0	9724.196		2	3	1	15119.014	0.014
0	4	1	9833.580	0.004	0	11	0	15295.069	
0	7	0	10086.062	-0.016	4	1	0	15344.498	0.005
2	2	0	10284.367	0.000	3	1	1	15347.955	0.001
1	2	1	10328.729	0.001	1	3	2	15377.718	
0	2	2	10521.730	0.031	0	3	3	15534.701	0.008
3	0	0	10599.690	-0.003	2	1	2	15742.817	-0.021
2	0	1	10613.358	-0.003	1	1	3	15832.748	0.016
1	0	2	10868.870	0.005	2	6	0	15869.627	
0	0	3	11032.389	0.016	1	6	1	15969.030	
1	5	0	11098.359		0	1	4	16046.961	
2	3	0	11767.386	0.004	1	9	0	16071.813	
0	5	1	11242.774	0.001	0	9	1	16160.177	
0	8	0	11253.462		0	6	2	16215.098	
2	3	0	11767.385		3	4	0	16534.269	
1	3	1	11813.215	-0.007	2	4	1	16546.301	0.017
0	3	2	12007.764	0.011	1	4	2	16795.778	
3	1	0	12139.312	0.003	3	2	1	16821.636	-0.000
2	1	1	12151.244	0.010	4	2	0	16823.295	0.024
1	6	0	12380.496		0	12	0	16824.601	
1	1	2	12407.652	0.010	5	0	0	16898.840	0.001
0	9	0	12533.309		0	4	3	16967.491	
0	1	3	12564.997	0.010	2	7	0	17137.584	
0	6	1	12586.261		2	2	2	17227.328	0.051
2	4	0	13204.787		1	7	1	17229.854	

Таблица. Продолжение

$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$E_{\text{расч}}$	$E_{\text{расч}} - E_{\text{эксп}}$	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$E_{\text{расч}}$	$E_{\text{расч}} - E_{\text{эксп}}$
1	2	3	17312.533	0.005	1	4	3	20168.745	
1	10	0	17382.690		0	12	1	20278.898	
0	10	1	17444.533		1	12	0	20310.675	
3	0	2	17458.200	0.014	0	4	4	20386.366	
0	7	2	17490.968		3	2	2	20419.386	
2	0	3	17495.495	0.033	2	2	3	20442.746	0.031
0	2	4	17526.424		3	7	0	20491.477	
1	0	4	17748.097	0.010	2	7	1	20516.130	
3	5	0	17911.189		4	0	2	20533.377	
2	5	1	17927.954		3	0	3	20543.094	0.034
0	0	5	17948.685		1	2	4	20699.925	
1	5	2	18161.496		1	7	2	20720.529	
3	3	1	18265.828	-0.008	1	10	1	20801.217	
4	3	0	18267.151		2	10	0	20832.929	
2	8	0	18331.642		0	2	5	20887.475	
0	5	3	18350.041		2	0	4	20905.978	
5	1	0	18392.786	-0.008	0	10	2	21002.767	
4	1	1	18393.330	-0.015	0	7	3	21005.168	
1	8	1	18423.408		1	0	5	21042.170	
0	13	0	18424.763		4	5	0	21052.001	
0	8	2	18643.527		3	5	1	21053.610	
2	3	2	18674.673		6	1	0	21221.450	0.118
1	3	3	18758.615	0.018	5	1	1	21221.804	0.024
1	11	0	18804.238		0	0	6	21275.132	
0	11	1	18819.165		5	3	0	21313.607	
3	1	2	18955.776		4	3	1	21314.393	0.055
0	3	4	18977.332		2	5	2	21430.268	
2	1	3	18989.941	0.019	1	5	3	21533.567	
3	6	0	19222.662		0	15	0	21628.469	
1	1	4	19242.105		3	8	0	21703.188	
2	6	1	19250.189		2	8	1	21708.647	
0	1	5	19432.909		0	5	4	21764.339	
1	6	2	19440.142		0	13	1	21810.838	
1	9	1	19550.901		3	3	2	21844.710	
2	9	0	19573.604		2	3	3	21867.065	
4	4	0	19677.867		1	13	0	21915.885	
3	4	1	19679.208	-0.015	1	8	2	21971.944	
0	6	3	19720.472		4	1	2	22006.982	
0	9	2	19778.124		3	1	3	22015.478	
5	0	1	19781.102	0.002	1	3	4	22127.796	
6	0	0	19781.310	0.013	1	11	1	22131.841	
5	2	0	19864.792		2	11	0	22165.032	
4	2	1	19865.270	0.014	0	8	3	22221.379	
0	14	0	20029.975		0	3	5	22313.597	
2	4	2	20079.477		0	11	2	22325.606	

Таблица. Окончание

$v_1$	$v_2$	$v_3$	$E_{\text{расч}}$	$E_{\text{расч}} - E_{\text{эксп}}$	$v_1$	$v_2$	$v_3$	$E_{\text{расч}}$	$E_{\text{расч}} - E_{\text{эксп}}$
4	6	0	22376.759	-0.005 0.004	1	2	5	23934.841	
3	6	1	22378.286		7	1	0	23941.561	
2	1	4	22386.019		6	1	1	23947.069	
1	1	5	22508.134		2	7	2	23953.850	
7	0	0	22529.301		3	0	4	23977.312	
6	0	1	22529.437		4	5	1	23994.122	
6	2	0	22627.268		5	5	0	24013.114	
5	2	1	22629.495		2	10	1	24026.874	
2	6	2	22699.628		2	0	5	24039.908	
0	1	6	22733.449		3	10	0	24079.350	
4	4	1	22738.684		5	3	1	24142.533	
5	4	0	22744.106		6	3	0	24143.058	
2	9	1	22801.038		0	2	6	24162.335	
3	9	0	22872.349		1	7	3	24167.980	
1	6	3	22915.335		1	0	6	24292.429	
1	9	2	23056.950		1	10	2	24300.657	
0	6	4	23146.854		0	7	4	24424.882	
3	4	2	23232.325		0	10	3	24453.804	
1	14	0	23252.580		0	0	7	24511.497	
2	4	3	23253.747		3	5	2	24577.112	
0	9	3	23308.864		2	5	3	24604.843	
0	14	1	23356.632		5	1	2	24795.787	
5	0	2	23400.966		4	1	3	24807.287	
4	0	3	23405.254		2	13	0	24817.101	
4	2	2	23466.678		3	8	1	24848.493	
3	2	3	23474.708		1	5	4	24864.851	
1	4	4	23520.352		4	8	0	24874.664	
2	12	0	23549.418		3	3	3	24908.313	
1	12	1	23595.810		4	3	2	24914.135	
0	16	0	23644.022		1	13	1	24918.326	
4	7	0	23655.941		0	5	5	25073.588	
3	7	1	23658.328		1	15	0	25085.975	
0	4	5	23710.326		8	0	0	25120.250	
0	12	2	23776.250		7	0	1	25120.263	0.015
2	2	4	23823.364		0	13	2	25145.615	

адиабатических, релятивистских и других поправок связано с тем, что, во-первых, именно параметры разложения ППЭ CBS участвуют в оптимизации и, во-вторых, только данные CBS обладают достаточной степенью полноты и точности, необходимой для процедуры одновременной оптимизации. Понятно, что поправки к энергиям CBS, представленные различными функциональными формами, также оказывают значительное

влияние на оптимизацию ППЭ, и это влияние достаточно сложно учесть в рамках используемой процедуры одновременной оптимизации. Для того, чтобы решить эту проблему и еще более улучшить свойства ППЭ, оптимизированная поверхность была подвергнута процедуре “морфинга”, т.е. трансформации путем умножения ППЭ на морфическую функцию и варьирования соответствующих 24 параметров. Полученная в результа-

те финальная поверхность позволила уменьшить стандартное отклонение до  $0.022 \text{ см}^{-1}$ . При варьировании параметров в морфической функции мы уже не следим за отклонением  $V_{\text{fit}}$  от исходного потенциала *ab initio*, обращая внимание лишь на стандартное отклонение уровней энергии.

Для учета влияния неадиабатических эффектов на высоковозбужденные вращательные состояния мы, как и прежде [14, 15], использовали добавочные операторы  $J_{xx}$ ,  $J_{yy}$  и  $J_{zz}$  из работы [26]. Коэффициенты перед этими операторами являлись дополнительными варьируемыми параметрами и оптимизировались исходя из расчетов энергий уровней с  $J = 20$ . Они составили соответственно 0.06, 0.06 и  $-0.21$ .

В качестве демонстрации точности расчетов спектра  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , получаемой при использовании оптимизированной ППЭ, в таблице приведены расчетные значения центров полос вместе с разностью между расчетными и экспериментальными значениями энергий для тех колебательных состояний, для которых центры полос измерены экспериментально. Приближенные колебательные квантовые числа приписаны в соответствии с результатами работы [27].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе получена полуэмпирическая ППЭ, позволяющая рассчитывать колебательно-вращательные уровни молекулы  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  в диапазоне до  $26000 \text{ см}^{-1}$  с квантовым числом полного момента импульса  $J = 0, 2$  и  $5$  со стандартным отклонением  $0.022 \text{ см}^{-1}$ . Погрешность вариационных расчетов с использованием новой ППЭ практически совпадает со средней экспериментальной погрешностью определения большинства энергий уровней основного изотополога молекулы воды в инфракрасном и видимом диапазонах. Полученное среднеквадратичное отклонение меньше средних ширин линий (примерно  $0.03 \text{ см}^{-1}$ ). Это означает, что рассчитанный центр линии попадает внутрь экспериментальной ширины линии, и идентификацию спектра можно проводить, просто ставя в соответствие экспериментальным линиям ближайшие теоретические.

Несколько лет назад под эгидой Международного союза по фундаментальной и прикладной химии (IUPAC) была создана рабочая группа спектроскопистов, имеющих большой опыт в исследовании спектра молекулы воды [28]. Группа работает над проектом “База данных экспериментальных и теоретических переходов молекулы воды”. Проект направлен на систематизацию и проверку огромного числа экспериментальных и теоретических данных о спектре молекулы воды, накопленных за десятилетия исследований. Одной из важнейших частей данного проекта явля-

ются теоретические расчеты с точностью эксперимента, позволяющие проводить проверку анализа спектров, выполненного в оригинальных работах. К настоящему времени завершена работа над спектрами изотопологов  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  [29] и  $\text{HD}^{16}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{17}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{18}\text{O}$  [30]. Количество накопленной информации по основному изотопологу молекулы воды ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) на порядок превосходит данные по другим изотопологам, и работа над ней в настоящее время продолжается. В данной работе неопенимую помощь окажут расчеты спектра при помощи полученного нами потенциала.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-02-00053).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dinelli B.M., Polyansky O.L., Tennyson J. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 10433.
2. Huang X.C., Schwenke D.W., Lee T.J. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 214304.
3. Tyuterev V.G., Regalia-Jarlot L., Schwenke D.W., Tashkun S.A., Borkov Y.G. // Comp. Ren. Phys. 2004. V. 5. P. 189.
4. Yurchenko S.N., Zheng J.G., Lin H., Jensen P., Thiel W. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 134308.
5. Varandas A.J.C., Rodrigues S.P.J. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 485.
6. Barber R.J., Tennyson J., Harris G.J., Tolchenov R.N. // Mon. Not. Roy. Astron. Soc. 2006. V. 368. P. 1087.
7. Tinetti G., Vidal-Madjar A., Liang M.C., Beaulieu J.P., Yung Y., Carey S., Barber R.J., Tennyson J., Ribas I., Allard N., Ballester G.E., Sing D.K., Selsis F. // Nature. 2007. V. 448. P. 169.
8. Carter S., Handy N.C. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 4294.
9. Jensen P., Tashkun S.A., Tyuterev V.G. // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 168. P. 271.
10. Polyansky O.L., Jensen P., Tennyson J. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 7651.
11. Polyansky O.L., Jensen P., Tennyson J. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 6490.
12. Partridge H., Schwenke D.W. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 4618.
13. Shirin S.V., Polyansky O.L., Zobov N.F., Barletta P., Tennyson J. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 2124.
14. Shirin S.V., Polyansky O.L., Zobov N.F., Ovsyannikov R.I., Csaszar A.G., Tennyson J. // J. Mol. Spectrosc. 2006. V. 236. P. 216.
15. Shirin S.V., Zobov N.F., Ovsyannikov R.I., Polyansky O.L., Tennyson J. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. P. 224306.
16. Tennyson J., Zobov N.F., Williamson R., Polyansky O.L., Bernath P.F. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2001. V. 30. P. 735.
17. Flaud J.M., Camy-Peyret C., Mandin J.Y., Chevillard J.P., Braut J.W., Ramsay D.A., Vervloet M., Chauville J. // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 113. P. 208.

18. Maksyutenko P., Muentner J.S., Zobov N.F., Shirin S.V., Polyansky O.L., Rizzo T.R., Boyarkin O.V. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 241101.
19. Grechko M., Maksyutenko P., Rizzo T.R., Boyarkin O.V., Zobov N.F., Shirin S.V., Polyansky O.L. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 10539.
20. Grechko M., Boyarkin O.V., Rizzo T.R., Maksyutenko P., Zobov N.F., Shirin S.V., Lodi L., Tennyson J., Csaszar A.G., Polyansky O.L. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 221105.
21. Tolchenov R.N., Zobov N.F., Polyansky O.L., Tennyson J., Naumenko O., Carleer M., Coheur P.F., Folly S., Jenouvrier A., Vandaele A.C. // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 233. P. 68.
22. Yurchenko S.N., Carvajal M., Jensen P., Herregodts F., Huet T.R. // J. Chem. Phys. 2003. V. 290. P. 59.
23. Tennyson J., Kostin M.A., Barletta P., Harris G.J., Polyansky O.L., Ramanlal J., Zobov N.F. // Comp. Phys. Commun. 2004. V. 163. P. 85.
24. Polyansky O.L., Csaszar A.G., Shirin S.V., Zobov N.F., Barletta P., Tennyson J., Schwenke D.W., Knowles P.J. // Science. 2003. V. 299. P. 539.
25. Barletta P., Shirin S.V., Zobov N.F., Polyansky O.L., Tennyson J., Valeev E.F., Csaszar A.G. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 204307.
26. Schwenke D.W. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 2352.
27. Csaszar A.G., Matyus E., Szidarovszky T., Lodi L., Zobov N.F., Shirin S.V., Polyansky O.L., Tennyson J. // JQSRT. 2010. V. 111. P. 1043.
28. <http://www.iupac.org/web/ins/2004-035-1-100>.
29. Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R., Campargue A., Carleer M.R., Csaszar A.G., Gamache R.R., Hodges J.T., Jenouvrier A., Naumenko O.V., Polyansky O.L., Rothman L.S., Toth R.A., Vandaele A.C., Zobov N.F., Daumont L., Fazliev A.Z., Furtenbacher T., Gordon I.E., Mikhailenko S.N., Shirin S.V. // JQSRT. 2009. V. 110. P. 573.
30. Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R., Campargue A., Carleer M.R., Csaszar A.G., Daumont L., Gamache R.R., Hodges J.T., Naumenko O.V., Polyansky O.L., Rothman L.S., Vandaele A.C., Zobov N.F., Fazliev A.Z., Furtenbacher T., Gordon I.E., Mikhailenko S.N., Voronin B.A. // JQSRT. 2010. V. 111. P. 2160.