

УДК 539.194

О ПРЕЦИЗИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СТРУКТУРНЫХ И ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЫ СЕЛЕНОВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Е. А. Синицын, Е. С. Бехтерева, А. С. Булавенкова, О. Н. Улеников

Томский госуниверситет, г. Томск, Россия

Метод определения потенциальной функции выделенного электронного состояния многоатомной молекулы на основе экспериментальных данных реализован на примере молекулы селеноводорода. Проведено исследование зависимости различных спектроскопических параметров от параметров потенциальной функции в естественных координатах. На основе полученных данных восстановлена потенциальная функция молекулы селеноводорода до четвёртого порядка малости.

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1], что внутренняя динамика молекулы в основном определяется внутримолекулярной потенциальной функцией. Поэтому корректная информация о ней является важным условием понимания протекающих в молекуле процессов. В связи с этим становится понятен интерес к количественному определению параметров потенциальных функций молекул.

Методы решения указанной проблемы развиваются в физике и химии в течение многих лет. В этой связи следует отметить две основные современные тенденции. С одной стороны, в течение нескольких десятков лет ведутся интенсивные попытки решения данной проблемы с помощью *ab initio* методов ([2]; для молекулы H_2Se см., например, [3]). Однако вплоть до настоящего времени точность таких расчётов всё ещё остаётся на несколько порядков хуже результатов, которые могут быть получены из анализа инфракрасных и микроволновых данных. Точность расчёта может быть, в принципе, улучшена, но это требует неоправданно большого увеличения времени счёта на самых современных суперкомпьютерах.

Альтернативный подход к решению задачи определения многомерных потенциальных поверхностей молекул может быть назван полуэмпирическим. Он также развивается в течение уже нескольких десятков лет и основан на использовании, с одной стороны, прецизионной экспериментальной информации о молекулярных спектрах высокого разрешения инфракрасного и микроволнового диапазонов, а с другой — положений и результатов колебательно-вращательной теории молекул. В отличие от *ab initio* расчётов, полуэмпирические методы позволяют получать информацию о параметрах потенциальной поверхности вблизи равновесной конфигурации с чрезвычайно высокой точностью.

Как следствие, в последние годы в ряде научных центров, занимающихся исследованием физики молекул, предпринимались попытки развить новые высокоточные методы количественного описания многомерных потенциальных поверхностей молекул (например, метод MORBID [4–6], метод глобального фиттинга [7, 8] и ряд других). Не обсуждая здесь их детально, отметим лишь, что все они наряду с достоинствами обладают и теми или иными недостатками. В частности, метод MORBID, позволяя получить высокоточные результаты для широкого диапазона изменений межъядерных расстояний в молекуле, реально применим только к самым малым трёхатомным (в ряде случаев — четырёхатомным [9]) молекулам. Упомянутый метод глобального фиттинга позволяет получить совокупность «квазипотенциальных» параметров, которые, в свою очередь, дают возможность описывать спектры молекул в широком диапазоне изменений спектроскопических

характеристик, однако лишь для одной изотопической модификации молекулы. Рассмотрение другой модификации требует отдельного исследования.

В данной работе сделан первый шаг на пути реализации подхода, являющегося естественным дальнейшим развитием упомянутого метода глобального фиттинга. Этот подход направлен на разработку метода количественного высокоточного описания многомерных потенциальных поверхностей, в общем случае, произвольных многоатомных молекул. В качестве первоначального (тестового) объекта исследования в данной работе рассматривается молекула селеноводорода. Однако полученные далее результаты имеют и самостоятельное значение, поскольку позволяют предсказывать с довольно высокой точностью спектральные характеристики как молекулы H_2Se , так и различных её изотопопроизводных.

Существует довольно большое количество экспериментальных работ по колебательно-вращательным спектрам молекулы селеноводорода и её дейтерозамещённых модификаций (см. работы [7, 8, 10–12] и ссылки в них). Эта молекула интересна как с прикладной, так и академической точек зрения. Селеноводород — лёгкая молекула, а следовательно, в её спектрах хорошо проявляются различного рода эффекты и резонансные взаимодействия, присущие многим другим многоатомным молекулам подобного типа. Селеноводород был и продолжает оставаться «пробным камнем» для изучения особенностей и эффектов, присущих интересному и многочисленному классу молекул, удовлетворяющих так называемой модели локальных мод [13, 14]. Наконец, с прикладной точки зрения спектроскопическая информация о молекуле селеноводорода важна при получении сверхчистых полупроводниковых материалов.

1. КОНСТАНТЫ ФОРМ КОЛЕБАНИЙ, СТРУКТУРНЫЕ И КВАДРАТИЧНЫЕ СИЛОВЫЕ ПАРАМЕТРЫ МОЛЕКУЛЫ

При расчёте тех или иных спектроскопических параметров либо определении на их основе фундаментальных параметров молекул ключевым моментом является знание констант форм колебаний $l_{N\alpha\lambda}$, определяющих вид нормальных колебаний. От $l_{N\alpha\lambda}$ зависят все спектроскопические параметры [15, 16]. Таким образом, становится понятным, что от точности определения констант форм колебаний зависит точность всех дальнейших вычислений.

В общем случае для так называемых нормальных молекул параметры $l_{N\alpha\lambda}$ определяются из условий ортогональности:

$$\sum_{N,\alpha} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu} = \delta_{\lambda\mu}, \quad (1)$$

где $\delta_{\lambda\mu}$ — символ Кронекера, условий Эккарта:

$$\sum_N m_N^{1/2} l_{N\alpha\lambda} = 0, \quad \sum_{N,\beta,\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} m_N^{1/2} r_{N\beta}^e l_{N\gamma\lambda} = 0, \quad (2)$$

и условия на нормальные координаты:

$$W_{\lambda\mu} \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_\lambda \partial Q_\mu} \right) \bigg|_{Q=0} = 0, \quad \lambda \neq \mu. \quad (3)$$

В (2) m_N — массы ядер, $r_{N\beta}^e$ — равновесные структурные параметры, $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ — элементы антисимметричного тензора. В (3) V — потенциальная функция молекулы [15], Q_λ — нормальные координаты [15, 16]. Основная сложность на пути определения констант форм колебаний — это необходимость знать в явном виде уравнения (3) и многочисленные неоднозначности в определении этих параметров (в силу нелинейности условий ортогональности и величин $W_{\lambda\mu}$). Важно,

что количество величин $W_{\lambda\mu}$, тождественно не обращающихся в нуль в силу свойств симметрии молекулы, в точности равно числу так называемых параметров неоднозначности $\sin \gamma_i$, через которые выражаются все параметры $l_{N\alpha\lambda}$. В нашу задачу не входит нахождение аналитических выражений для $\sin \gamma_i$, что является отдельной и нетривиальной задачей, в особенности для молекул более сложных, чем селеноводород [14]. В рамках рассматриваемой здесь задачи достаточно определить численные значения констант форм колебаний. На этом пути возникают свои трудности, связанные, в первую очередь, с неоднозначностью определения констант $l_{N\alpha\lambda}$. Более того, при численных расчётах методом варьирования происходит перемешивание нумерации колебательных мод, преобразующихся по одному неприводимому представлению, как это, в частности, реализуется для первой и второй моды колебаний молекул типа XY_2 . Вместе с тем из общих физических соображений понятно, что различные наборы констант форм колебаний должны приводить к одному набору фундаментальных параметров изучаемой молекулы.

Для молекул типа XY_2 первые две моды колебаний преобразуются по полносимметричному неприводимому представлению A_1 группы C_{2v} . Константы форм колебаний, соответствующие третьей моде колебаний, не зависят от констант, соответствующих первым двум модам колебаний [17]. В дейтерозамещённой модификации селеноводорода все колебания преобразуются по полносимметричному представлению A_g молекулярной группы симметрии C_i [18]. Как следствие, 1) все константы форм колебаний зависимы друг от друга, что может привести к перемешиванию нумерации мод нормальных колебаний при численных расчётах; 2) в теории появляются уже три параметра неоднозначности $\sin \gamma_i$, где $i = 1, 2, 3$.

Учитывая всё вышесказанное и пользуясь стандартными формулами для определения констант форм колебаний (2), (3) с квадратичной потенциальной функцией в виде

$$(hc)^{-1} V_2 = \frac{1}{2} f_{rr} (\Delta r_{12}^2 + \Delta r_{13}^2) + \frac{1}{2} f_{\alpha\alpha} (\Delta\alpha)^2 \rho^2 + f_{rr'} \Delta r_{12} \Delta r_{13} + f_{r\alpha} \Delta\alpha (\Delta r_{12} + \Delta r_{13}) \rho, \quad (4)$$

мы определили константы $l_{N\alpha\lambda}$ для молекулы селеноводорода и её дейтерозамещённой модификации HDSel . В формуле (4) параметры f_{ij} отвечают за различного рода движения и их взаимодействия в молекуле, причём потенциальная функция определена таким образом, что все величины f_{ij} имеют одну размерность (г/с^2). Динамические переменные Δr_{1i} , где $i = 2, 3$, представляют собой изменения длин валентных связей, $\Delta\alpha$ — изменение угла между валентными связями, ρ — равновесное значение длины связи Se-H , h — постоянная Планка, c — скорость света.

Для того, чтобы использовать уравнения (3) при определении констант форм колебаний, необходимо от координат естественных смещений Δr_{1i} и $\Delta\alpha$ в (4) перейти к нормальным координатам. Переход от естественных к нормальным координатам осуществляется по стандартной схеме, описанной в литературе [15], и мы на ней останавливаться не будем. В результате можно определить левые части уравнений (3) как функции четырёх квадратичных силовых параметров f_{ij} , где $ij = rr, rr', r\alpha, \alpha\alpha$. Таким образом, для определения параметров $l_{N\alpha\lambda}$ необходимо знание квадратичных силовых констант f_{ij} , последние же непосредственно связаны с гармоническими частотами:

$$\omega_\lambda [\text{см}^{-1}] = 2k_{\lambda\lambda} (f_{rr}, f_{rr'}, f_{r\alpha}, f_{\alpha\alpha}) = 2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_\lambda^2} \right)_{q=0}. \quad (5)$$

Поскольку для молекул H_2Se и HDSel гармонические частоты известны из решения обратной спектроскопической задачи [7, 8], то при нахождении $l_{N\alpha\lambda}$ варьировались также и параметры f_{ij} . Полученные результаты, а также их сравнение с опубликованными данными, приведены в табл. 1. В первой колонке табл. 1 приведены параметры, полученные в данной работе. Как видно из доверительных интервалов (цифры в скобках в столбце 2 табл. 1), наилучшим образом

Таблица 1. Квадратичные параметры потенциальной функции молекулы селеноводорода

	данная работа	MORBID [6]	MORBID [5]	ab initio [3]	работа [19]
f_{rr} , мкдин/Å	3,51280(3)	3,500	3,506	3,485	3,493
$f_{\alpha\alpha}$, мкдин/Å	0,33110(11)	0,332	0,331	0,357	0,327
$f_{r\alpha}$, мкдин/Å	0,0236(40)	0,042	0,093	0,051	0,055
$f_{rr'}$, мкдин/Å	-0,02357(4)	-0,024	-0,045	-0,013	-0,020
$\bar{\sigma}$, см ⁻¹	0,017	5,824	10,35	37,70	10,51

Таблица 2. Сравнение гармонических частот для молекулы селеноводорода, восстановленных на основе данных из табл. 1, с экспериментальными результатами [7, 8]

H ₂ Se						
	данная работа	MORBID [6]	MORBID [5]	ab initio [3]	работа [19]	эксперимент [7, 8]
ω_1 , см ⁻¹	2438,8883	2434,47	2431,56	2433,31	2433,76	2438,8905
ω_2 , см ⁻¹	1062,2627	1061,75	1053,56	1100,88	1053,12	1062,2577
ω_3 , см ⁻¹	2455,9840	2451,68	2461,06	2442,62	2447,86	2455,9867
HDS _e						
ω'_1 , см ⁻¹	1741,8146	1738,60	1741,18	1735,12	1737,12	1741,8309
ω'_2 , см ⁻¹	921,9948	921,74	914,47	955,57	914,12	922,0006
ω'_3 , см ⁻¹	2447,4883	2443,06	2445,98	2437,83	2440,68	2447,4719
D ₂ Se						
ω''_1 , см ⁻¹	1735,48	1732,09	1729,27	1731,12	1731,39	—
ω''_2 , см ⁻¹	756,10	755,84	750,34	783,75	749,77	—
ω''_3 , см ⁻¹	1748,25	1745,15	1751,82	1738,70	1742,43	—

определяются константы, отвечающие за валентные колебания и их взаимодействия, а именно f_{rr} и $f_{rr'}$. Это объяснимо с той точки зрения, что селеноводород относится к молекулам, удовлетворяющим приближению локальных мод [13, 14], для которых взаимодействие между валентными и деформационными движениями в молекуле малы и, более того, в первом приближении в потенциальной функции можно учесть лишь константы f_{rr} , f_{rrr} и f_{rrrr} . Следовательно, и функциональная зависимость различных параметров колебательно-вращательного гамильтониана будет наиболее сильной от констант f_{rr} , f_{rrr} и f_{rrrr} . Подтверждением сказанного служит также тот факт, что задача очень слабо зависит от параметра $f_{r\alpha}$. Нами были выбраны различные значения $f_{r\alpha}$, и с этими фиксированными $f_{r\alpha}$ уравнения варьировались. Как оказалось, полученные наборы квадратичных потенциальных параметров отличаются друг от друга незначительно (независимо от фиксированного значения $f_{r\alpha}$). Более того, восстановленные гармонические частоты ω_λ и ω'_λ для молекул H₂Se и HDS_e соответственно находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями (табл. 2), что говорит о корректности полученных результатов.

В колонках 3 и 4 табл. 1 приведены параметры, пересчитанные из полученных в рамках метода MORBID, где используется потенциальная функция, записанная в отличных от традиционного подхода координатах (см. [4]). В последних двух колонках для сравнения приведены результаты ab initio расчётов и ставшей уже классической в данной области работы [19]. Как видно из сравнения параметров, полученных нами, с параметрами в колонке 3, где приведены последние данные по потенциальной функции молекулы селеноводорода, константы f_{ij} (за исключением $f_{r\alpha}$) незначительно отличаются друг от друга. Следует отметить, что восстанавливаемые гармонические частоты чувствительны к изменениям уже в четвёртом знаке после запятой в параметрах f_{ij} .

Судя по доверительным интервалам и наименьшему среднеквадратичному отклонению при восстановлении гармонических частот $\bar{\sigma}$, нам удалось несколько улучшить результат по сравнению с [6].

В табл. 2 приведены гармонические частоты (экспериментальные и восстановленные) на основе данных из табл. 1. Причём столбцы 2–6 табл. 1 соответствуют столбцам 2–6 табл. 2. В последних трёх строках приведены предсказанные гармонические частоты ω''_{λ} для дважды дейтерированного селеноводорода.

2. КУБИЧНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ f_{ijk}

Кубичные силовые константы могут быть определены из колебательно-вращательных параметров α''_{λ} эффективного гамильтониана по формуле [15]

$$\alpha''_{\lambda} = B_{\beta\beta}^{\lambda\lambda} - 3 \frac{B_{\beta\beta}^{\lambda} k_{\lambda\lambda\lambda}}{w_{\lambda}} - \sum_{\mu \neq \lambda} \frac{B_{\beta\beta}^{\mu} k_{\mu\lambda\lambda}}{w_{\mu}} - 2 \frac{(B_{\beta}^e)^2}{\omega_{\lambda}} \sum_{\mu \neq \lambda} (\zeta_{\mu\lambda}^{\beta})^2 \frac{\omega_{\mu}^2 + 3\omega_{\lambda}^2}{\omega_{\mu}^2 - \omega_{\lambda}^2}. \quad (6)$$

Здесь и далее λ и μ принимают значения 1, 2 или 3, $\beta = x, y, z$, $B_{\beta\beta}^{\lambda}$, $B_{\beta\beta}^{\mu}$, $B_{\beta\beta}^{\lambda\lambda}$ — коэффициенты разложения в ряд Тейлора по нормальным координатам элементов матрицы обратных моментов инерции, B_{β}^e — равновесная вращательная постоянная, $\zeta_{\lambda\mu}^{\beta}$ — константы Кориолиса, причём ненулевыми являются только

$$\zeta_{13}^y = -\zeta_{31}^y = 0,0013, \quad \zeta_{23}^y = -\zeta_{32}^y = -0,9999 \quad (7)$$

для исходной модификации молекулы и

$$(\zeta_{12}^y)' = -(\zeta_{21}^y)' = -0,5715, \quad (\zeta_{13}^y)' = -(\zeta_{31}^y)' = -0,0042, \quad (\zeta_{23}^y)' = -(\zeta_{32}^y)' = 0,8206 \quad (8)$$

для изотопозамещённой молекулы HDSe (приведённые константы Кориолиса были рассчитаны с использованием набора квадратичных потенциальных параметров из столбца 2 табл. 1); Константы $k_{\lambda\mu\nu}$ — это кубичные параметры потенциальной функции в нормальных координатах. Как уже упоминалось выше, всегда можно найти связь $k_{\lambda\mu\nu} = k_{\lambda\mu\nu}(f_{ij}, f_{ijk})$. Причём, поскольку константы f_{ij} нами уже определены, то уравнения (6) являются линейными относительно f_{ijk} . В качестве исходных далее использовались экспериментальные данные $(\alpha''_{\lambda})^{\text{exp}}$ для двух изотопических модификаций молекулы, H_2Se и HDSe. Таким образом, для нахождения шести параметров f_{ijk} кубичной части потенциальной функции

$$(hc)^{-1} V_3 = \frac{1}{\rho} [f_{rrr} (\Delta r_2^3 + \Delta r_3^3) + f_{rrr'} (\Delta r_2 + \Delta r_3) \Delta r_2 \Delta r_3 + f_{rr\alpha} (\Delta r_2^2 + \Delta r_3^2) \rho \Delta \alpha + f_{rr'\alpha} \Delta r_2 \Delta r_3 \rho \Delta \alpha + f_{r\alpha\alpha} (\Delta r_2 + \Delta r_3) \rho^2 (\Delta \alpha)^2 + f_{\alpha\alpha\alpha} (\rho \Delta \alpha)^3] \quad (9)$$

у нас имеется восемнадцать линейных уравнений $(\alpha''_{\lambda})^{\text{exp}} = \alpha''_{\lambda}(f_{ijk})$ (6).

При использовании экспериментальных данных, в первую очередь, необходимо учитывать модель гамильтониана, в рамках которой они были найдены, а именно учитывались ли в процессе анализа экспериментальных данных резонансные взаимодействия и, если учитывались, то какие именно. Для исходной модификации молекулы селеноводорода в работе [7], данные из которой были использованы, учитываются резонансы типа Кориолиса и Ферми. В соответствии с этим в уравнениях (6) необходимо учесть резонанс Кориолиса между состояниями $(v_1, v_2, v_3)/(v_1 \pm 1, v_2, v_3 \mp 1)$, а именно последние члены в (6) для колебательно-вращательных параметров α''_{λ} с $\lambda = 1, 3$ (содержащие разницу между близкими по значению гармоническими частотами первого

Таблица 3. Кубичные параметры потенциальной функции селеноводорода

	данная работа		MORBID [6]	MORBID [5]	ab initio [3]	работа [19]
f_{rrr} , мкдин/Å	−4,2354(92)	−4,2352(84) ^a	−4,1775	−4,2609	−4,2293	−4,04(22)
$f_{rrr'}$, мкдин/Å	−0,0037(163)	−0,0046 ^a	0,0180	−0,0066	−0,0046	−0,09(22)
$f_{rr\alpha}$, мкдин/Å	0,0346(37)	0,0346(36) ^a	−0,0383	−0,0567	−0,0183	−0,03(5)
$f_{rr'\alpha}$, мкдин/Å	−0,2034(75)	−0,2035(71) ^a	−0,0227	−0,2685	−0,0367	−0,13(2)
$f_{r\alpha\alpha}$, мкдин/Å	−0,1112(47)	−0,1112(45) ^a	−0,0427	−0,1197	−0,0406	−0,06(1)
$f_{\alpha\alpha\alpha}$, мкдин/Å	−0,0140(4)	−0,0140(4) ^a	−0,0173	−0,0116	−0,0247	0,00(1)
$\bar{\sigma}$, см ^{−1}	0,0012	0,0011 ^a	0,0110	0,0174	0,0969	0,0967

^a Параметр f'_{rrr} фиксирован и равен ab initio значению.

и третьего нормальных колебаний) должны быть заменены на

$$-\frac{(B_{\beta}^e)^2}{\omega_{\lambda}} \sum_{\mu \neq \lambda} (\zeta_{\mu\lambda}^{\beta})^2 \frac{(\omega_{\lambda} - \omega_{\mu})^2}{\omega_{\mu}(\omega_{\lambda} + \omega_{\mu})}. \quad (10)$$

В молекуле HDSe все гармонические частоты существенно различны (см. табл. 2), по этой причине может быть использована формула (6) в исходном виде.

Решение переопределённой системы линейных уравнений (6) даёт значения кубичных параметров молекулы селеноводорода, приведённые в табл. 3. Из табл. 3 видно, что все параметры, за исключением $f_{rrr'}$, имеют разумные доверительные интервалы. Было проведено дополнительное исследование задачи на устойчивость по отношению к параметру $f_{rrr'}$. Как показал анализ (см. значения $\bar{\sigma}$ в последней строке табл. 3, а также табл. 4), параметр $f_{rrr'}$ является плохо определяемым из нашего набора экспериментальных величин и его разумно положить равным ab initio значению из работы [2]. Соответствующий набор кубичных параметров потенциальной функции приведён в столбце 3 табл. 3. В процессе анализа хорошо прослеживается зависимость от $f_{r\alpha}$ кубичных констант $f_{rrr'}$ и $f_{rr\alpha}$, что, возможно, является одной из причин отличия из значений от литературных данных. Однако ещё раз хотелось бы отметить, что для молекул, удовлетворяющих приближению локальных мод, определяющими являются чисто валентные константы f_{rr} , f_{rrr} и f_{rrrr} .

Полученные параметры были использованы для восстановления колебательно-вращательных параметров. Последние приведены в табл. 4, где также показаны экспериментальные данные для всех трёх изотопических модификаций молекулы. Видно хорошее согласие рассчитанных в данной работе (столбцы 2 и 3 табл. 4) и экспериментальных значений колебательно-вращательных параметров α_{λ}^{β} . В столбцах 4, 5 приведены восстановленные значения α_{λ}^{β} на основе потенциальных параметров, вычисленных по методу MORBID. Сравнение восстановленных значений α_{λ}^{β} с экспериментальными данными говорит о том, что нам удалось несколько улучшить результат. Подтверждением этого также служит тот факт, что среднеквадратичное отклонение $\bar{\sigma}$ при восстановлении колебательно-вращательных параметров (табл. 3), рассчитанное с параметрами данной работы, на порядок меньше аналогичного для данных MORBID.

В последних двух столбцах воспроизведены ab initio данные [3] и данные из работы [19]. Как уже было сказано, метод ab initio даёт хорошие оценочные значения потенциальных параметров, но их предсказательная способность как минимум на порядок хуже эмпирического либо вариационных методов, что хорошо видно из представленных в данной работе таблиц.

В литературе нет достаточно свежих экспериментальных данных для дважды дейтерированного изотопа селеноводорода, но в качестве иллюстрации мы приводим предсказанные α_{λ}^{β} параметры, которые получены на основе наших и литературных потенциальных параметров, приведённых в табл. 3.

Таблица 4. Сравнение экспериментальных и восстановленных колебательно-вращательных параметров

	эк-мент [7, 8]	данная работа		MORBID [6]	MORBID [5]	ab initio [3]	работа [19]
H ₂ Se [7]							
$\alpha_1^x, \text{см}^{-1}$	-0,10806	-0,10849 ^a	-0,10852 ^b	-0,09253	-0,09053	-0,109	-0,079
$\alpha_2^x, \text{см}^{-1}$	0,16334	0,16381 ^a	0,16381 ^b	0,16376	0,17372	0,141	0,202
$\alpha_3^x, \text{см}^{-1}$	-0,07210	-0,07196 ^a	-0,07194 ^b	-0,08495	-0,04692	-0,073	-0,076
$\alpha_1^y, \text{см}^{-1}$	-0,05549	-0,05560 ^a	-0,05562 ^b	-0,05434	-0,05764	-0,059	-0,056
$\alpha_2^y, \text{см}^{-1}$	-0,04572	-0,04622 ^a	-0,04622 ^b	-0,04157	-0,04612	-0,048	-0,037
$\alpha_3^y, \text{см}^{-1}$	-0,03988	-0,04333 ^a	-0,04332 ^b	-0,04273	-0,04641	-0,040	-0,040
$\alpha_1^z, \text{см}^{-1}$	-0,11355	-0,11406 ^a	-0,11409 ^b	-0,12657	-0,14239	-0,116	-0,147
$\alpha_2^z, \text{см}^{-1}$	0,24072	0,24116 ^a	0,24116 ^b	0,26144	0,23106	0,244	0,232
$\alpha_3^z, \text{см}^{-1}$	-0,15322	-0,15320 ^a	-0,15319 ^b	-0,13629	-0,19239	-0,154	-0,152
HDSe [8]							
$(\alpha_1^x)', \text{см}^{-1}$	-0,07807	-0,07820 ^a	-0,07820 ^b	-0,07701	-0,07898	-0,079	-0,07284
$(\alpha_2^x)', \text{см}^{-1}$	0,06828	0,06757 ^a	0,06757 ^b	0,07145	0,06780	0,064	0,07205
$(\alpha_3^x)', \text{см}^{-1}$	-0,00091	-0,00094 ^a	-0,00095 ^b	-0,00077	-0,00225	-0,001	-0,00197
$(\alpha_1^y)', \text{см}^{-1}$	-0,03094	-0,03080 ^a	-0,03080 ^b	-0,03022	-0,03215	-0,031	-0,02879
$(\alpha_2^y)', \text{см}^{-1}$	-0,02515	-0,02509 ^a	-0,02509 ^b	-0,02240	-0,02507	-0,026	-0,02301
$(\alpha_3^y)', \text{см}^{-1}$	-0,02280	-0,02271 ^a	-0,02272 ^b	-0,02225	-0,02419	-0,023	-0,02170
$(\alpha_1^z)', \text{см}^{-1}$	-0,00484	-0,00389 ^a	-0,00391 ^b	-0,00361	-0,00964	-0,003	-0,00657
$(\alpha_2^z)', \text{см}^{-1}$	0,19464	0,19423 ^a	0,19423 ^b	0,20364	0,19388	0,185	0,19892
$(\alpha_3^z)', \text{см}^{-1}$	-0,22248	-0,22120 ^a	-0,22119 ^b	-0,21791	-0,22956	-0,224	-0,20793
D ₂ Se							
$(\alpha_1^x)'', \text{см}^{-1}$	—	-0,03991 ^a	-0,03992 ^b	-0,03452	-0,03356	-0,040	-0,030
$(\alpha_2^x)'', \text{см}^{-1}$	—	0,05890 ^a	0,05890 ^b	0,05930	0,06280	0,051	0,073
$(\alpha_3^x)'', \text{см}^{-1}$	—	-0,02474 ^a	-0,02473 ^b	-0,02975	-0,01616	-0,025	-0,026
$(\alpha_1^y)'', \text{см}^{-1}$	—	-0,02004 ^a	-0,02004 ^b	-0,01942	-0,02056	-0,020	-0,020
$(\alpha_2^y)'', \text{см}^{-1}$	—	-0,01668 ^a	-0,01668 ^b	-0,01487	-0,01648	-0,017	-0,014
$(\alpha_3^y)'', \text{см}^{-1}$	—	-0,01555 ^a	-0,01554 ^b	-0,01519	-0,01640	-0,015	-0,015
$(\alpha_1^z)'', \text{см}^{-1}$	—	-0,04012 ^a	-0,04013 ^b	-0,04369	-0,04954	-0,041	-0,052
$(\alpha_2^z)'', \text{см}^{-1}$	—	0,08735 ^a	0,08735 ^b	0,09126	0,08055	0,088	0,084
$(\alpha_3^z)'', \text{см}^{-1}$	—	-0,05698 ^a	-0,05698 ^b	-0,04955	-0,06955	-0,057	-0,057

^a Расчёт проведён с параметрами из столбца 2 табл. 3.^b Расчёт проведён с параметрами из столбца 3 табл. 3.

3. КВАРТИЧНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

Квартичные параметры потенциальной функции могут быть определены из ангармонических поправок $x_{\lambda\mu}$ к гармоническим частотам. В общем случае необходимые формулы приведены, например, в [20]. В нашем случае они имеют вид

$$x_{\lambda\lambda} = \frac{3}{2} k_{\lambda\lambda\lambda} - \frac{15k_{\lambda\lambda\lambda}^2}{4\omega_\lambda} - \frac{k_{\lambda\lambda\mu}^2}{4\omega_\mu} \frac{8\omega_\lambda^2 - 3\omega_\mu^2}{4\omega_\lambda^2 - \omega_\mu^2} \quad (11)$$

для диагональных и

$$x_{\lambda\mu} = k_{\lambda\lambda\mu} - 3 \frac{k_{\lambda\lambda\lambda}k_{\lambda\mu\mu}}{\omega_\lambda} - 3 \frac{k_{\lambda\lambda\mu}k_{\mu\mu\mu}}{\omega_\mu} - \frac{2k_{\lambda\lambda\mu}^2\omega_\lambda}{4\omega_\lambda^2 - \omega_\mu^2} - \frac{2k_{\lambda\mu\mu}^2\omega_\mu}{4\omega_\mu^2 - \omega_\lambda^2} -$$

$$- \frac{k_{123}^2\omega_1(\omega_1^2 - \omega_2^2 - \omega_3^2)}{2(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3)(\omega_1 - \omega_2 + \omega_3)(\omega_1 - \omega_2 - \omega_3)} -$$

$$- \frac{k_{\nu\lambda\lambda}k_{\nu\mu\mu}}{\omega_\nu} + \sum_{\alpha} B_{\alpha}^e (\zeta_{\lambda\mu}^{\alpha})^2 \frac{\omega_{\lambda}^2 + \omega_{\mu}^2}{\omega_{\lambda}\omega_{\mu}} \quad (12)$$

недиагональных по колебательным квантовым числам v_λ параметров. Как уже было сказано выше, важным является согласование модели, в которой были получены экспериментальные данные, с моделью, в рамках которой получены теоретические формулы для наблюдаемых величин. В случае констант $x_{\lambda\mu}$ в формулах (11), (12) слагаемые, пропорциональные k_{122} , при наличии чисто колебательного резонанса Ферми в молекуле должны иметь другой вид [15]. Экспериментальные данные, используемые в данной работе, были получены в рамках модели гамильтониана, в котором константа, отвечающая за колебательный резонанс Ферми, равна нулю [7, 8] (при этом проявляется резонанс более высокого порядка — резонанс Дарлинг—Деннисона, который никак не влияет на параметры $x_{\lambda\mu}$).

Используя расчётные гармонические частоты из табл. 2, кориолисовы константы (7), (8) и выражения, связывающие квартичные потенциальные параметры $k_{\lambda\mu\nu\xi}$ с параметрами потенциальной функции в координатах естественных смещений, получаем для двух изотопических модификаций двенадцать линейных уравнений относительно f_{ijkl} . Решая полученную переопределённую систему линейных уравнений методом наименьших квадратов, получаем значения, приведённые во втором столбце табл. 5. Из приведённых в этом столбце данных видно, что найденный набор параметров нельзя считать корректным, поскольку доверительные интервалы превышают значения самих параметров (за исключением f_{rrrr}). Здесь следует сказать, что потенциальные параметры очень чувствительны к малым изменениям в спектроскопических постоянных, из которых они определяются. В данном конкретном случае возможность определить полный набор параметров f_{ijkl} напрямую зависит от точности определения ангармонических поправок $x_{\lambda\mu}$. Приведём здесь для ясности выражение для центра изолированной полосы:

$$E_{v_1 \dots v_N} = \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} \tilde{v}_{\lambda} + \sum_{\lambda, \mu} x_{\lambda\mu} \tilde{v}_{\lambda} \tilde{v}_{\mu} + \sum_{\lambda, \mu, \nu} y_{\lambda\mu\nu} \tilde{v}_{\lambda} \tilde{v}_{\mu} \tilde{v}_{\nu} + \dots, \quad (13)$$

где $\tilde{v}_i = v_i + 1/2$. Очевидно, что при подгонке к экспериментальным центрам полос $E_{v_1 \dots v_N}^{\text{exp}}$ спектроскопических констант ω_{λ} , $x_{\lambda\mu}$ важно учесть если не все, то наиболее важные вклады от констант более высокого порядка малости $y_{\lambda\mu\nu}$. В нашем случае, возможно, какие-либо константы $y_{\lambda\mu\nu}$, достаточно большие по величине, чтобы изменить значения $x_{\lambda\mu}$, не были учтены. Но даже не это может явиться основной причиной возникшей проблемы. Во-первых, с каждым новым шагом идёт накопление ошибки. Уже с первого шага оказывается невозможным определить полный набор потенциальных параметров; более того, прослеживается довольно сильная зависимость от них в более высоких порядках разложения потенциальной функции, как в случае, например,

Таблица 5. Квартичные параметры потенциальной функции селеноводорода

	данная работа		MORBID [6]	MORBID [5]	ab initio [3]
f_{rrrr} , мкдин/Å	6,496(27) ^a	6,465(52) ^b	6,3830	6,8145	6,7217
$f_{rrrr'}$, мкдин/Å	0,013(89) ^a	0,0053 ^b	0,0046	−0,0059	0,0053
$f_{rrr'r'}$, мкдин/Å	−0,227(106) ^a	−0,462(182) ^b	0,0167	0,1734	0,0135
$f_{rrr\alpha}$, мкдин/Å	−1,945(12,030) ^a	−0,0269 ^b	−0,0216	−0,1321	−0,0269
$f_{rrr'\alpha}$, мкдин/Å	72,039(15,372) ^a	−0,0118 ^b	−0,0053	0,0596	−0,0118
$f_{rr\alpha\alpha}$, мкдин/Å	0,265(273) ^a	−0,179(22) ^b	0,0165	0,0487	0,0316
$f_{rr'\alpha\alpha}$, мкдин/Å	2,138(421) ^a	0,157(55) ^b	−0,1693	0,0459	−0,0047
$f_{r\alpha\alpha\alpha}$, мкдин/Å	0,773(1,723) ^a	−0,0210 ^b	−0,0096	−0,0091	−0,0210
$f_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$, мкдин/Å	−0,003(23) ^a	−0,014(4) ^b	0,0083	0,3264	0,0089
$\bar{\sigma}$, см ^{−1}	0,409 ^a	0,813 ^b	10,36	11,72	10,723

^a При расчёте этих параметров были использованы данные столбца 3 табл. 3.

^b Параметры $f_{rrrr'}$, $f_{r\alpha\alpha\alpha}$, $f_{rrr\alpha}$, $f_{rrr'\alpha}$ фиксированы равными ab initio значениям.

$f_{rrr'} = f_{rrr'}(f_{r\alpha})$ и $f_{rr\alpha} = f_{rr\alpha}(f_{r\alpha})$. И последняя, возможно, самая веская причина обсуждаемой здесь проблемы состоит в том, что система уравнений $x_{\lambda\mu}^{\text{exp}} = x_{\lambda\mu}(f_{ijkl})$ недостаточно переопределена, а именно количество уравнений равно двенадцати, а количество параметров — девяти. Самый простой способ регуляризации таких задач состоит в уменьшении числа параметров (если это возможно). Этим мы и воспользовались, зафиксировав квартичные параметры с доверительными интервалами больше самих параметров. В столбцах 2 и 3 табл. 5 представлены полученные результаты при фиксировании части потенциальных параметров значениям из ab initio набора. В столбцах 4 и 5 приведены потенциальные параметры, рассчитанные в рамках MORBID метода, в последнем столбце — ab initio параметры.

Восстановленные и предсказанные значения гармонических частот молекулы селеноводорода и её изотопопроизводных приведены в табл. 6.

В заключение следует отметить, что все расчёты проводились на основе разработанного авторами пакета программ на языке аналитического программирования «Maple» и на языке Fortran. Затраты машинного времени по сравнению с аналогичными расчётами по методу MORBID либо ab initio расчётами незначительны. Для примера можно указать времена расчёта констант форм колебаний и квадратичных силовых параметров по схеме, описанной в первом разделе данной работы. В среде «Maple 8» при использовании точности в 20 значащих цифр процедура подгонки сходится за 7–10 циклов и требует не более трёх минут в зависимости от мощности компьютера.

Таблица 6. Сравнение экспериментальных и восстановленных параметров $x_{\lambda\mu}$

	эк-мент [7, 8]	данная работа		MORBID [6]	MORBID [5]	ab initio [3]
H ₂ Se						
$x_{11}, \text{см}^{-1}$	−21,4624	−21,523 ^a	−22,760 ^b	−20,8455	−21,6477	−21,3
$x_{22}, \text{см}^{-1}$	−4,3448	−4,436 ^a	−4,393 ^b	−3,7139	−3,6645	−5,8
$x_{33}, \text{см}^{-1}$	−22,3552	−22,406 ^a	−22,824 ^b	−21,2750	−22,8983	−21,0
$x_{12}, \text{см}^{-1}$	−17,4664	−17,571 ^a	−17,358 ^b	−7,3502	−17,5327	−17,2
$x_{13}, \text{см}^{-1}$	−85,1432	−85,078 ^a	−84,502 ^b	−82,9903	−84,2000	−84,1
$x_{23}, \text{см}^{-1}$	−20,7861	−20,902 ^a	−20,682 ^b	−10,5392	−20,8885	−20,5
HDS _e						
$x'_{11}, \text{см}^{-1}$	−21,9245	−21,604 ^a	−21,735 ^b	−21,0491	−21,3099	−21,2
$x'_{22}, \text{см}^{-1}$	−3,4431	−3,322 ^a	−3,379 ^b	−2,3737	−2,8482	−4,4
$x'_{33}, \text{см}^{-1}$	−42,3985	−42,648 ^a	−42,903 ^b	−41,5620	−42,2542	−41,9
$x'_{12}, \text{см}^{-1}$	−9,9247	−10,192 ^a	−10,160 ^b	−4,8420	−9,2130	−10,1
$x'_{13}, \text{см}^{-1}$	−4,5154	−4,408 ^a	−3,127 ^b	−0,7132	−3,5565	−0,9
$x'_{23}, \text{см}^{-1}$	−18,6294	−18,187 ^a	−18,705 ^b	−9,9885	−18,8489	−18,6
D ₂ Se						
$x''_{11}, \text{см}^{-1}$	—	−14,510 ^a	−11,522 ^b	−10,540	−10,946	−10,8
$x''_{22}, \text{см}^{-1}$	—	−2,065 ^a	−2,223 ^b	−1,885	−1,864	−2,9
$x''_{33}, \text{см}^{-1}$	—	−11,395 ^a	−11,604 ^b	−10,809	−11,676	−10,7
$x''_{12}, \text{см}^{-1}$	—	−6,608 ^a	−8,808 ^b	−3,730	−8,868	−8,8
$x''_{13}, \text{см}^{-1}$	—	−40,391 ^a	−42,779 ^b	−42,015	−42,621	−42,6
$x''_{23}, \text{см}^{-1}$	—	−11,674 ^a	−10,453 ^b	−5,355	−10,611	−10,3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Quack M. // *Chimia*. 2001. V. 55. P. 753.
2. Partridge H., Schwenke D. W. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106, No. 11.

3. Senekowitsch J., Zilch A., Carter S., et al. // Chem. Phys. 1988. V.122. P.375.
4. Jensen P. // J. Mol. Spectrosc. 1988. V.128. P.478.
5. Jensen P., Kozin I. N. // J. Mol. Spectrosc. 1993. V.160. P.39.
6. Ulenikov O. N., Bekhtereva E. S., Sanzharov N. A., Jensen P. // J. Mol. Spectrosc. 2004. V.227. P.1.
7. Ulenikov O. N., Onopenko G. A., Lin H., et al. // J. Mol. Spectrosc. 1998. V.189. P.29.
8. Ulenikov O. N., Onopenko G. A., Kozinskaya V. A., et al., // J. Mol. Spectrosc. 2002.
9. Yurchenko S. N., Carvajala M., Jensena P., et al. // Chem. Phys. 2003. V.290. P.59.
10. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Arcas Ph. // J. Mol. Spectrosc. 1994. V.167. P.383.
11. Flaud J.-M., Arcas Ph., Ulenikov O. N., et al. // J. Mol. Spectrosc. 1999. V.197. P.212.
12. Zhou Z. Y., Zhu Q. S., Lin H. // Mol. Phys. 1999. V.97, No. 4. P.503.
13. Ulenikov O. N., Yurchenko S. N., Tolchenov R. N. // Spectrochim. Acta. A. 1997. V.53. P.329.
14. Ulenikov O. N., Tolchenov R. N., Zhu Q. S. // Spectrochim. Acta. A. 1997. V.53. P.845.
15. Papoušek D., Aliev M. R. Molecular vibrational rotational spectra. Prague: Academia, 1982.
16. Макушкин Ю. С., Улеников О. Н., Чеглоков А. Е. Симметрия и её применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул. Ч. 2. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1990.
17. Bikov A. D., Makoushkin Yu. S., Ulenikov O. N. Rotation-vibrational spectroscopy of water vapor. Новосибирск: Наука, 1989.
18. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М.: Мир, 1981.
19. Kuchitsu K., Morino Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1964. V.38, No. 5.
20. Nielsen H. H. // Rev. Modern Phys. 1951.

Поступила в редакцию 22 марта 2006 г.; принята в печать 28 декабря 2006 г.

ON THE PRECISE DETERMINATION OF STRUCTURAL AND DYNAMICAL CHARACTERISTICS OF HYDROGEN SELENIDE ON THE BASE OF EXPERIMENTAL DATA

E. A. Sinitsyn, E. S. Bekhtereva, A. S. Boulavenkova, O. N. Ulenikov

The method of determination of an intramolecular potential function of a molecule on the base of experimental data is derived for an isolated electronic state. Hydrogen selenide is chosen as a test molecule and its potential function is refined.