

УДК 543.422

**Новый уникальный метод точного определения потенциальной функции молекул  
на основе спектров микроволновых и субмиллиметровых волн: двухатомная молекула**  
С.С. Сидько

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.Н. Уленеков  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: sss60@tpu.ru

**A new unique method for the precise determination of the intramolecular potential energy  
surface on the basis of microwave and submillimeter-wave spectra: diatomic molecules  
as a relevant illustration**

S.S. Sidko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.N. Ulenekov  
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050  
E-mail: sss60@tpu.ru

***Abstract.** A new method for the precise semiempirical determination of the basic parameters (structural parameters and parameters of the intramolecular potential energy surface, PES) of a molecule on the basis of highly accurate experimental data from the microwave and submillimeter-wave regions is suggested. The options and advantages of this method in comparison with the other methods of molecular PES determination are discussed using a diatomic molecule as an appropriate illustration. The HCl molecule is exploited as a suitable example. It is shown with this example that the use of a very limited number (ten for H<sup>35</sup>Cl and five for D<sup>35</sup>Cl) of submillimeter-wave line positions allows one to determine the values of the equilibrium rotational parameter, harmonic frequency, and anharmonic coefficients of the third, fourth, and fifth order with accuracy of 0.01 %, 0.01 %, 0.01 %, 2.1 %, and 10.1 %, respectively, in comparison with the analogous results obtained from extensive infrared studies.*

***Keywords:** intramolecular potential energy surface; diatomic molecule; basic parameters of HCl molecule*

### **Введение**

Внутримолекулярная потенциальная гиперповерхность – это математическая конструкция, описывающая взаимодействие между атомами внутри молекул. Максимально точное определение внутримолекулярной потенциальной гиперповерхности молекулы в течение длительного времени было (и продолжает оставаться) одной из важнейших задач физической химии. В современной физической химии для определения параметров внутримолекулярных потенциальных гиперповерхностей (в случае двух-атомных молекул – функций) (ВПФ) большинства молекул обычно используются два основных метода: метод прямого квантово механического расчета (использующий различные модификации метода *ab initio*) [1, 2] и полуэмпирический метод [3, 4], основанный, с одной стороны, на знании с высокой точностью положения линий исследуемой молекулы в достаточно широком инфракрасном спектральном диапазоне, а с другой – на возможности для получения набора соотношений в аналитической форме, позволяющих связать требуемые параметры ВПФ со спектроскопическими параметрами, полученными из экспериментальных данных (такими как частоты гармоник, ангармонические коэффициенты и параметры резонансного взаимодействия), с другой стороны.

### Недостатки методов

Основным преимуществом первого (*ab initio*) метода является то, что он позволяет получить более (для малых молекул) или менее (для больших молекул) корректное качественное описание ВПФ молекул в широком диапазоне изменений длин связей и углов между связями. В то же время, при использовании современных суперкомпьютеров даже для самых маленьких молекул (мы не говорим о молекулах с числом ядер более 4) точность предсказания как положений линий, так и численных значений параметров ВПФ значительно ниже в сравнении с точностью современных экспериментов в инфракрасной области (или, более того, в областях микроволновых и субмиллиметровых волн). В то же время, с количественной точки зрения, полуэмпирический метод дает значительно лучшие результаты в окрестности равновесной конфигурации молекулы по сравнению с методами *ab initio*. Наилучшие результаты, конечно, могут быть получены при использовании комплексного подхода, который заключается в первоначальном расчете с последующей калибровкой полученных результатов по данным, полученным в результате полуэмпирического анализа. В любом случае, определение как можно более точных полуэмпирических параметров ВПФ для конкретной молекулы является очень важной и целесообразной задачей.

Если говорить о полуэмпирическом определении ВПФ на основе высокоточных экспериментальных инфракрасных данных, то это очень сложно, по крайней мере, по двум причинам. Во-первых, для реализации полуэмпирической процедуры даже для простейшей многоатомной (трех-/четырёх-атомной) молекулы необходимо располагать высокоточной экспериментальной информацией о большом количестве не только основных и первых обертоновых частотно-колебательных диапазонов, но и для ряда обертоновых и комбинационных диапазонов высокого порядка. Однако этого (особенно если принять во внимание наличие многочисленных резонансных взаимодействий и так называемых “запрещенных” зон практически для любой многоатомной молекулы) в реальности практически никогда не происходило. Другая (вероятно, еще более серьезная проблема) заключается в следующем: необходимо иметь (или определять) соответствующие аналитические соотношения, которые связывали бы спектроскопические параметры, полученные в результате анализа высокоточных экспериментальных данных, с желаемыми параметрами ВПФ. Вывод таких формул требует использования поправок высокого порядка операторной теории возмущений [4–6], что является чрезвычайно сложной задачей, если говорить о колебательных параметрах высокого порядка и необходимых для корректного учета параметров резонансного взаимодействия различного типа.

### Преимущества нового подхода

В данной работе приводятся некоторые соображения, которые позволят решить задачу полуэмпирического определения параметров ВПФ молекул (до силовых параметров пятого–шестого порядка для простых молекул или до силовых параметров четвертого–пятого порядка для молекул с пятью и более ядрами) на основе высокоточных экспериментальных данных в микроволновом и субмиллиметровом диапазонах волн. Такая возможность основана на трех основных моментах. Во-первых, в микроволновом и субмиллиметровом диапазонах волн очень высокая точность данных, которая дает возможность определять параметры вращения молекулы с точностью до 8–9 значащих цифр; центробежные параметры могут быть определены по экспериментальным данным с точностью до 6–7 значащих цифр. Второе преимущество заключается в значительно более простом алгоритме вывода формул/соотношений, которые свяжут необходимые «экспериментальные» спектроскопические параметры даже с силовыми параметрами ВПФ молекул высокого порядка. Важно также, что в этом случае отсутствуют проблемы как резонансных взаимодействий, так и необходимости учитывать сильно возбужденные колебательные состояния. Знание результатов и положений теории изотопного замещения [7] является

третьим полезным базовым моментом, поскольку только совместное рассмотрение как можно большего числа различных изотопологов молекулы может дать возможность решить проблему. И, в этой связи, следует отметить, что, в отличие от использования инфракрасных экспериментальных данных, даже экспериментальная регистрация небольшого количества линий нескольких изотопологов дает возможность получить правильные значения их спектроскопических параметров, которые могут быть использованы в дальнейшем анализе и число таких различных изотопологов может быть достаточно большим.

Как «инструмент» для иллюстрации возможностей и особенностей предлагаемой процедуры в данной работе рассмотрена простейшая молекула, а именно двухатомная.

### Результаты

В качестве результата данной работы, можно сделать вывод, что предложенный метод определения основных молекулярных параметров на основе микроволновых и субмиллиметровых экспериментальных данных является правильным и значительно эффективным. Кроме того, метод дает возможность получения значительно более обширной и корректной количественной информации о параметрах ВПФ по сравнению с существующим аналогичным полуэмпирическим методом, который основан на ИК-экспериментальных данных или на результатах расчетов "ab initio".

В ходе данной работы был предложен новый метод точного полуэмпирического определения основных параметров (структурных параметров и параметров внутримолекулярной потенциальной функции, ВПФ) молекулы на основе высокоточных экспериментальных данных в микроволновой и субмиллиметровой областях спектра. Возможности и преимущества этого метода по сравнению с другими методами молекулярного определения ВПФ обсуждаются с использованием двухатомной молекулы в качестве подходящей иллюстрации. В качестве примера используется молекула HCl. На этом примере показано, что использование очень ограниченного числа (десять для  $H^{35}Cl$  и пять для  $D^{35}Cl$ ) положений линий из субмиллиметрового диапазона длин волн позволяет определять значения равновесного параметра вращения, гармонической частоты и коэффициентов ангармонизма третьего, четвертого и пятого порядка с точностью до 0,01 %, 0,01 %, 0,01 %, 2,1 %, и 10,1 %, соответственно, по сравнению с аналогичными результатами, полученными в результате обширных инфракрасных исследований.

### Список литературы

1. Koch S., Kutzelnigg W. Comparison of CEPA and CP-MET methods // *Theoretica Chimica Acta*. – 1980. – Vol. 59. – P. 387–411. – URL: <https://doi.org/10.1007/BF00553396>.
2. Mladenovic M., Botschwina P., Puzzarini C. Six-dimensional potential energy surface and rovibrational energies of the HCCN radical in the ground electronic state // *J. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 110. – P. 5520–5529. – URL: <https://doi.org/10.1021/jp056743u>.
3. Nielsen H.H. The vibration-rotation energies of molecules // *Review of Modern Physics*. – 1951. – Vol. 23. – P. 90–136. – URL: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.90>.
4. Kuchitsu K., Morino Y. Estimation of anharmonic potential constants. II. Bent XY<sub>2</sub> molecules // *Bull. Chem. Soc. Japan*. – 1965. – Vol. 38. – P. 814–824. – URL: <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.814>.
5. Papousek D., Aliev M.R. *Molecular vibrational-rotational spectra* // Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam, 1982. – 323 p.
6. Cheglovkov A.E., Ulenikov O.N., Zhilyakov A.S., Cherepanov V.N., Makushkin Yu.S., Malikova A.B. On the determination of spectroscopic constants as functions of intramolecular parameters // *Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys.* – 1989. – Vol. 22. – P. 997–1015. – URL: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/22/7/009>
7. Bykov A.D., Makushkin Yu.S., Ulenikov O.N. On isotope effects in polyatomic molecules: Some comments on the method // *J. of Mol. Spectrosc.* – 1981. – Vol. 85. – P. 462–479. – URL: [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(81\)90217-4](https://doi.org/10.1016/0022-2852(81)90217-4).