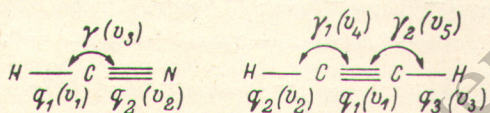


## О СООТНОШЕНИЯХ МЕЖДУ ЧАСТОТАМИ ВЫСШИХ ПЕРЕХОДОВ

Т. В. Гостеминская и В. П. Морозов

Задача определения потенциальных постоянных многоатомных молекул в приближении ангармонического осциллятора (на основании экспериментальных значений постоянных ангармоничности  $X_{ij}$  и постоянных колебательно-вращательного взаимодействия  $b_s^{(ax)}$ ) весьма часто приводит к плохо обусловленным алгебраическим системам. Результаты решения последних оказываются очень чувствительными к выбору метода решения. Основных причин некорректности может быть две: недостаточность второго порядка теории возмущений для описания спектра данной молекулы и погрешности измерения экспериментальных значений частот высших переходов. Таким образом, при планировании задачи определения потенциальных постоянных интересующей нас молекулы естественно возникает желание знать заранее степень корректности ее постановки. Такая информация может быть получена на основании соотношений между частотами высших переходов, которые для нелинейных молекул типа



$\text{XY}_2$  были получены в [1]. Ниже решается аналогичная задача для некоторых линейных молекул ( $\text{HCN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ).

Будем исходить из известного выражения колебательной энергии многоатомной молекулы

$$E_{\text{кол.}} = E_0 + hc \left[ \sum_s \omega_s \left( v_s + \frac{g_s}{2} \right) + \sum_{s, s'} X_{ss'} \left( v_s + \frac{g_s}{2} \right) \left( v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2} \right) + \sum_{t, t'} x_{lt't'} l_t l_{t'} \right], \quad (1)$$

где  $\omega_s$  — нулевая частота;  $v_s$  — колебательное квантовое число;  $g_s$  — степень вырождения  $s$ -го колебания,  $t$  — значения  $s$ , для которых колебания вырождены;  $l_t$  — квантовое число, принимающее для вырожденных колебаний значения  $v_s, v_{s-2}, \dots, 1$  или 0.

Выберем теперь в качестве опорных частот для молекулы  $\text{HCN}$  следующие:  $\nu_{100^\circ}, \nu_{010^\circ}, \nu_{001^\circ}, \nu_{200^\circ}, \nu_{020^\circ}, \nu_{002^\circ}, \nu_{002^\circ}, \nu_{110^\circ}, \nu_{101^\circ}$  и  $\nu_{011^\circ}$ . Соответствие квантовых чисел и колебательных координат указано на рисунке. Число опорных частот должно равняться числу постоянных ангармоничности и нулевых частот. Соотношения имеют наиболее простой вид в тех случаях, когда в качестве опорных можно выбрать такие частоты, для которых сумма колебательных квантовых чисел  $\sum_s v_s \leq 2$ .

Для каждой из опорных частот на основании (1) можно составить ее выражение через нулевые частоты и постоянные ангармоничности; полученная совокупность выражений используется для определения  $\omega_s$  и  $X_{ss'}$ . Теперь (1) может быть записана через опорные частоты, и, следовательно, любая частота высшего перехода, не являющаяся опорной, может быть представлена следующим образом:

$$\begin{aligned}
 \nu_{v_1 v_2 v_3} = & (2 - v_1 - v_2 - v_3) (\nu_{100^\circ} + \nu_{010^\circ} + \nu_{001^\circ}) + \\
 & + 0.5 [v_1(v_1 - 1) \nu_{200^\circ} + v_2(v_2 - 1) \nu_{020^\circ} + 0.5(v_3^2 - 2v_3 + l_3 l_3) \nu_{002^\circ} + \\
 & + 0.5(v_3^2 - l_3 l_3) \nu_{002^\circ}] + v_1 v_2 \nu_{100^\circ} + v_1 v_3 \nu_{101^\circ} + v_2 v_3 \nu_{011^\circ}. \quad (2)
 \end{aligned}$$

Точность, с которой выполняется соотношение (2), иллюстрируется в таблице. Рассмотрение таблицы показывает, что для молекулы HCN задача определения потенциальных постоянных может быть поставлена вполне корректно.

Сравнение расчетных значений частот с экспериментальными данными

$\nu_1 \nu_2 \nu_3^1$	HCN		DCN	
	по (2)	эксперимент [°]	по (2)	эксперимент [°]
021 <sup>1</sup>	4878.55	4878.27	4411.07	4410.96
111 <sup>1</sup>	6083.14	6083.35	5079.48	5079.46
201 <sup>1</sup>	7193.01	7192.75	5757.94	5757.88
012 <sup>2</sup>	3516.88	3516.88	3068.88	3068.63
102 <sup>2</sup>	4699.43	4699.21	3736.90	3736.94

При применении вышеизложенной общей идеи к молекуле ацетилена нам удалось получить следующие соотношения (соответствие колебательных квантовых чисел и координат указано на рисунке):

$$\nu_{1011^1 1^1} - \nu_{1011^0 0^0} - \nu_{1000^0 1^1} - \nu_{0001^1 1^1} + \nu_{1000^0 0^0} + \nu_{0001^0 0^0} + 0,5(\nu_{0020^0 0^0} - \nu_{0020^1 1^1} + 3\nu_{0000^0 1^1}) = 0, \quad (3)$$

$$3(\nu_{1000^0 1^1} - \nu_{0000^0 1^1}) - 2\nu_{1000^0 0^0} - \nu_{1000^0 3^1} + \nu_{0000^0 3^1} = 0, \quad (4)$$

$$\nu_{0200^0 0^0} + 2(\nu_{0100^0 1^1} - \nu_{0100^0 0^0}) - \nu_{0200^1 1^1} - \nu_{0000^0 1^1} = 0, \quad (5)$$

$$3(\nu_{1000^0 2^0} - \nu_{1000^1 1^1}) - \nu_{1000^0 3^1} - \nu_{0100^0 2^0} + \nu_{1000^0 0^0} + \nu_{0100^0 2^2} = 0, \quad (6)$$

$$\nu_{1000^0 3^1} + \nu_{1000^0 0^0} + \nu_{0100^0 2^0} - \nu_{0100^0 2^2} - \nu_{1000^0 2^0} - \nu_{1000^1 1^1} + 2(\nu_{0020^0 1^1} - \nu_{0020^0 0^0} - \nu_{0010^0 2^0} + \nu_{0010^0 0^0} + \nu_{0000^0 1^1}) = 0 \quad (7)$$

$$\nu_{1000^0 3^2} - 2\nu_{1000^0 0^0} + \nu_{0100^0 2^0} - \nu_{0100^0 2^2} - 3(\nu_{1000^1 1^1} + \nu_{0200^1 1^1} - \nu_{0210^0 0^0} - \nu_{0010^0 0^0} + \nu_{0000^0 1^1} + 2(\nu_{0110^0 0^0} - \nu_{0100^0 1^1})) = 0. \quad (8)$$

Имеющиеся экспериментальные значения частот [3, 4] удовлетворяют соотношениям (3)–(8) с максимальным отклонением 21 см<sup>-1</sup> и средним отклонением 9 см<sup>-1</sup>. Авторы [4] отмечают, что полученные ими константы не дают достаточно хорошего воспроизведения всех наблюдаемых частот высших переходов; они полагают, правда, что причину этого не следует искать в погрешностях эксперимента.

Таким образом, задачу о вычислении потенциальных постоянных молекулы ацетилена следует рассматривать как некорректно поставленную задачу и применять при ее решении методы, предложенные в [5].

#### Литература

- [1] А. И. Скотников, Л. М. Свердлов. Опт. и спектр., 42, 838, 1977.
- [2] T. Nakagawa, G. Morino. Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2212, 1969.
- [3] K. Suzuki, J. Overend. Spectrochim. Acta, 25A, 977, 1969.
- [4] E. K. Plyler, E. D. Fidwell. J. Opt. Soc. Am., 53, 589, 1963.
- [5] А. Н. Тихонов. ЖВМ и МФ, 5, 718 1965; ДАН СССР, 163, 591, 1965.

Поступило в Редакцию 9 апреля 1979 г.