

## АНГАРМОНИЧЕСКАЯ ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ МОЛЕКУЛЫ АММИАКА

В. П. Морозов, Л. В. Белявская, В. Н. Шабур  
и В. С. Данова

Общая теория колебательно-вращательных спектров использована для составления системы уравнений, позволяющей определить коэффициенты ангармонической потенциальной функции на основании экспериментальных значений постоянных ангармоничности и колебательно-вращательного взаимодействия. Для уменьшения числа неизвестных потенциальных постоянных применены соотношения между ними, установленные в результате решения электронной задачи в одноцентровом приближении.

Полная потенциальная функция молекулы аммиака, записанная в виде степенного ряда по естественным координатам [1]  $\Delta \eta_i$ , включает 6 квадратичных ( $f_{i,j}$ ), 14 кубических ( $f_{i,j,k}$ ) и 28 квартичных ( $f_{i,j,k,l}$ ) потенциальных постоянных. В то же время изучение колебательно-вращательных спектров молекулы позволяет получить экспериментальные значения 4 основных частот, 9 постоянных ангармоничности  $x_{i,j}$  и 8 постоянных колебательно-вращательного взаимодействия  $b_s^{(\alpha)}$ . Таким образом, система уравнений относительно силовых постоянных, составленная на основании общей теории колебательно-вращательных спектров [2] при применении указанных экспериментальных данных, является недостаточной.

В данной работе показывается возможность решения этой системы уравнений путем понижения числа неизвестных, использующего результаты решения электронной задачи.

Электронная теория строения молекул позволяет находить потенциальные постоянные как адиабатические производные полной электронной энергии молекулы  $E$  [3]

$$\left. \begin{aligned} f_{i,j} &= \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \right)_e, & f_{i,j,k} &= \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 E}{\partial \eta_i \partial \eta_j \partial \eta_k} \right)_e, \\ f_{i,j,k,l} &= \frac{1}{4!} \left( \frac{\partial^4 E}{\partial \eta_i \partial \eta_j \partial \eta_k \partial \eta_l} \right)_e. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Здесь  $\eta_i = R_i$ ,  $\eta_{i+3} = \gamma_i$  ( $i=1,2,3$ ),  $\gamma_i$  — угол, противолежащий связи  $R_i$ . Потенциальные постоянные молекулы аммиака в соответствии с (1) найдены нами с помощью одноцентровых волновых функций [3, 4]. В [4] показано, что одноцентровое приближение, как и другие неэмпирические подходы, не дает возможности рассчитать постоянные ангармоничности со спектроскопической точностью. Однако значения ангармонических потенциальных постоянных, полученные в различных вариантах одноцентрового приближения, позволяют установить ряд соотношений между постоянными и уменьшить число неизвестных при переходе к колебательно-вращательной задаче.

Соотношения между потенциальными постоянными вводились двумя способами: а) между постоянными, близкими по смыслу и описывающими взаимодействия общей совокупности координат; б) приведением всех, кроме чистых деформационных постоянных, к самой большой,  $f_{111}$  в куби-

ческом потенциале или  $f_{1111}$  в квартичном. Например, для кубических потенциалных постоянных соотношения (а) и (б) имели вид

$$\left. \begin{aligned} \text{а) } f_{112} &= -f_{123}, f_{126} = -f_{115}, f_{156} = -f_{144}, \\ f_{124} &= -0.5f_{114}, f_{146} = 0, f_{456} = f_{445}; \\ \text{б) } f_{112} &= 0.02f_{111}, f_{144} = -0.01f_{111}, \\ f_{114} &= -0.01f_{111}, f_{145} = 0.001f_{111}, \\ f_{124} &= 0.01f_{111}, f_{445} = f_{456}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Гармонические силовые постоянные и формы колебаний, необходимые для составления рассматриваемой системы уравнений, обычно рассчитываются на основании нулевых частот молекул аммиака и дейтероаммиака (см., например, [5]); кроме того, для их определения могут быть привлечены экспериментальные значения  $\xi_3$  и  $\xi_4$  (см., например, [6]), а также электронографические значения среднеквадратичных амплитуд колебаний связанных NH и несвязанных NH пар атомов. В последнем случае силовые постоянные могут быть найдены по экспериментальным данным для одной молекулы (определение их для пирамидальных молекул аналогично описанному в [7] для тетраэдрических).

Кубические, а затем квартичные потенциалные постоянные могут быть последовательно определены из экспериментальных значений постоянных колебательно-вращательного взаимодействия и постоянных ангармоничности соответственно [9, 10].

Систему уравнений, составленную на основании теории колебаний и вращений молекулы и используемую для определения потенциалных постоянных, привести в статье не представляется возможным; она достаточно подробно описана в [2] с последующими уточнениями для молекулы аммиака в [11] (для случая  $\text{H}_2\text{O}$  соответствующие уравнения приводились нами в [8]).

Число неизвестных при определении кубических силовых постоянных было уменьшено с помощью (2); аналогичные соотношения были использованы при определении квартичных постоянных.

Таблица 1  
Кубические потенциалные постоянные в естественных координатах ( $10^{13}$  дн/см<sup>2</sup>)

$f$	Значение постоянных	$f$	Значение постоянных	$f$	Значение постоянных
111	-7.214	124	-0.072	156	-0.142
112	-0.144	126	-0.091	444	-0.177
123	-0.171	144	0.072	445	-0.018
114	0.072	155	-0.191	456	-0.018
115	-0.253	145	-0.008		

В табл. 1 включены значения кубических потенциалных постоянных, полученные из постоянных колебательно-вращательного взаимодействия молекул  $\text{NH}_3$  и  $\text{ND}_3$ .

Квартичные потенциалные постоянные, рассчитанные по 9 постоянным ангармоничности молекулы  $\text{NH}_3$ , определенным в [9, 10], приведены в табл. 2. Постоянные  $x_{44}$  и  $x_{l,l,l}$  вводились в комбинации  $3x_{44} + x_{l,l,l}$ , входящей в выражение частоты.

Сравнение экспериментальных значений фундаментальных частот и частот высших переходов аммиака и дейтероаммиака и вычисленных нами с полученным набором потенциалных постоянных проведено в табл. 3, 4. В них включены также результаты расчета по данным [11], где квартичные потенциалные постоянные в естественных координатах не определялись.

Таблица 2  
Квартичные потенциальные постоянные в естественных  
координатах ( $10^{21}$  дп/см<sup>3</sup>)

$f$	Значение постоянных	$f$	Значение постоянных	$f$	Значение постоянных
1111	13.46	1234	-0.221	1555	-0.008
1112	-0.192	1144	0.018	1445	-0.008
1122	0.636	1155	0.088	1556	0.015
1123	-0.318	1145	1.136	1455	0.008
1114	-4.608	1156	-1.178	1456	0.008
1115	7.627	1244	-0.018	4444	0.061
1124	-0.491	1266	-0.035	4445	0.006
1125	0.491	1245	-0.088	4455	0.006
1126	-1.880	1246	-0.088	4456	0.006
		1444	0.015		

Таблица 3  
Фундаментальные частоты молекул NH<sub>3</sub> и ND<sub>3</sub> (см<sup>-1</sup>)

Молекула	Источник	Частота			
		$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
NH <sub>3</sub>	Настоящая работа	3347.9	961.9	3443.8	1626.7
	С данными [11]	3341.8	989.7	3450.0	1635.3
	Эксперимент [9]	3336.7	950.4	3443.8	1626.8
ND <sub>3</sub>	Настоящая работа	2416.2	774.2	2553.0	1203.8
	С данными [11]	2428.8	738.3	2585.4	1178
	Эксперимент [9]	2420.3	747.5	2564.0	1191

Таблица 4  
Составные частоты и обертоны молекул аммиака (см<sup>-1</sup>)

Частоты	NH <sub>3</sub>			ND <sub>3</sub>		
	настоящая работа	[11]	эксперимент	настоящая работа	[11]	эксперимент
2 $\nu_3$	6976	6850	6850	5132	5143	5101
2 $\nu_4$	3271	3260	(3218)	2416	2366	(2359?)
$\nu_1 + \nu_2$	4330	4247	4307	3201	3162	3174
$\nu_1 + \nu_3$	6700	6709	6609	4915	4973	4938
$\nu_1 + \nu_4$	4968	4972	4956	—	—	—
$\nu_2 + \nu_3$	4438	4364	4426	3347	3335	3329
$\nu_2 + \nu_4$	2578	2522	2562	—	—	—
$\nu_3 + \nu_4$	5035	5074	5053	—	—	—
$\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$	6018	5978	6025	—	—	—
$\nu_2 + 2\nu_4$	—	—	—	3180	3121	3096
$\nu_3 + 2\nu_4$	—	—	—	4942	4943	4887

Кубические потенциальные постоянные были использованы также для определения постоянных инверсионного удвоения  $q_i$  в соответствии с выражениями (32а), (51) из [12]. Полученные нами и в [11] результаты, приведенные в табл. 5, примерно одинаково воспроизводят экспериментальное значение, известное только для  $|q_4|$  [13].

Анализ полученных результатов позволяет утверждать следующее. При решении обратной спектральной задачи в ангармоническом приближении априорные предположения относительно величины потенциальных постоянных, преследующие цель понижения числа неизвестных, могут оказаться несостоятельными. Действительно, как видно из табл. 1 и 2,

Таблица 5

Постоянные инверсионного удвоения (см<sup>-1</sup>)

Постоянные	NH <sub>3</sub>			ND <sub>3</sub>	
	настоящая работа	[ <sup>11</sup> ]	эксперимент [ <sup>13</sup> ]	настоящая работа	[ <sup>11</sup> ]
<i>q</i> <sub>3</sub>	0.137	0.008	—	—0.048	0.003
<i>q</i> <sub>4</sub>	0.268	0.411	0.338	0.102	0.144

значения коэффициентов смешанного взаимодействия иногда могут быть одинакового порядка величины с коэффициентами чистого взаимодействия. Кроме того, вклад малых коэффициентов смешанного взаимодействия в формирование величин  $X_{ij}$  и  $b_i^{(ax)}$ , вообще говоря, не мал, и пренебрежение ими приводит к очень серьезным искажениям структуры уравнений.

Таким образом, в настоящее время решение электронной задачи является, по-видимому, единственным источником информации, позволяющим построить правдоподобные соотношения между потенциальными постоянными.

## Литература

- [1] М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул. Изд. «Наука», М., 1972.
- [2] Н. Н. Nielsen. Rev. Mod. Phys., 23, 90, 1951; Handb. Phys., 37, 173, 1959.
- [3] Л. В. Белявская, В. П. Морозов. ТЭХ, 6, 668, 1970.
- [4] Л. В. Белявская, В. П. Морозов. Опт. и спектр., 34, 457, 1973.
- [5] В. Н. Хлебникова, В. П. Морозов. Изв. вузов, физика, 134, № 5, 1965.
- [6] J. H. Meal, S. R. Polo. J. Chem. Phys., 24, 1126, 1956.
- [7] Л. В. Белявская, В. П. Морозов. ЖФХ, 43, 854, 1969.
- [8] В. П. Морозов, Н. Т. Сторчай. Опт. и спектр., 34, 882, 1973.
- [9] W. S. Benedict, E. K. Plyler. Canad. J. Phys., 35, 1235, 1957.
- [10] W. S. Benedict, E. K. Plyler, E. D. Tidwell. J. Chem. Phys., 29, 829, 1958; 32, 32, 1960.
- [11] Y. Morjino, K. Kuchitsu, S. Yamamoto. Spectrochim. Acta, 24A, 335, 1968.
- [12] T. Oka. J. Chem. Phys., 47, 5410, 1967.
- [13] J. S. Garing, Н. Н. Nielsen, K. N. Rao. J. Mol. Spectr., 3, 496, 1959.

Поступило в Редакцию 10 сентября 1973 г.