

ПОЛНАЯ КВАРТИЧНАЯ ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ
ДВУОКСИ АЗОТА

А. И. Скотников и Л. М. Свердлов

Алгоритм, основанный на теории колебательно-вращательного взаимодействия Нильсена и описанный ранее [1], был применен для определения полной квартичной потенциальной функции двуокиси азота. Алгоритм опирается на новый набор нулевых частот ω_s , постоянных колебательно-вращательного взаимодействия b_s^{aa} и постоянных ангармоничности $x_{ss'}$, который был получен из анализа экспериментальных данных с учетом последних работ. Оценены погрешности найденных параметров. С полученным силовым полем решена прямая спектроскопическая механическая задача для молекул $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}_2$. Вычисленные значения постоянных колебательно-вращательного взаимодействия и колебательных частот хорошо согласуются с их известными экспериментальными значениями. Дан анализ прежних работ по определению ангармонического силового поля двуокиси азота.

1. Ангармоническая потенциальная функция двуокиси азота определялась неоднократно как в нормальных [2, 3], так и в естественных [2, 4-6] координатах, причем в последних работах использовались различные модели внутримолекулярного потенциала. Мы решили прямую спектроскопическую задачу с силовыми полями из [4-6]; подобный расчет представляется полезным с точки зрения сравнительного анализа различных методов расчета.¹ Результаты расчета в работах [4, 5] были произведены достаточно хорошо,² силовое поле из работы [5], однако, дает положительное значение постоянной ангармоничности $x_{22} \approx 1 \text{ см}^{-1}$ для всех изотоп-производных молекулы. Воспроизводимость результатов решения прямой задачи в работе [6] была недостаточно хорошей: $x_{ss'}$ воспроизвелись с точностью $\sim 1 \text{ см}^{-1}$, b_s^{aa} — с точностью $\sim 40\%$.³ Кроме того, по данным работы [6], силовое поле тоже плохо воспроизводит экспериментальные значения спектроскопических величин, в частности погрешность вычисления колебательных частот $\Delta \nu_s = 15 \div 20 \text{ см}^{-1}$, доходя до 60 см^{-1} для высших колебательных уровней. Общим для всех этих силовых полей является использование недостаточно точных и неполных экспериментальных данных.

Некритический отбор экспериментального материала, используемого в этих работах, и даже его недостаток (см. ниже), вообще говоря, не очень существен при использовании метода модельного потенциала, поскольку число варьируемых параметров модели потенциала обычно невелико и может меняться. Это свойство модельного потенциала является одновременно и его достоинством и его принципиальным недостатком, так как

¹ А также с точки зрения проверки программ. Мы не проводили анализа корректности силовых полей из работ [2, 3], так как авторы этих работ не располагали экспериментальными данными по $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$ и $^{14}\text{N}^{18}\text{O}_2$.

² За исключением уровня 020, для которого мы получили значение 1515.6 см^{-1} вместо 1497.4 см^{-1} , приведенного в [4].

³ Такой результат является неожиданным, так как аналогичный просчет для других молекул, рассмотренных в [6], дает полную воспроизводимость результатов работы [6], за исключением значения x_{23} . Можно предположить только какие-то опечатки для силового поля NO_2 .

применение самых разнообразных моделей с различным числом варьируемых параметров и возможность подгонки этих параметров к различному числу экспериментальных данных заранее предполагает приближенность решения. Анализ экспериментального материала по двуокиси азота показывает, что экспериментальных данных достаточно для определения ангармонического силового поля без привлечения каких-либо модельных или других приближенных представлений о потенциальной поверхности. Перерасчет силового поля представляется необходимым и вследствие важности двуокиси азота: она широко применяется в качестве нитрующего агента и окислителя; окислы азота токсичны, они являются одними из главных компонент нагретого воздуха, участвующих в процессе переноса энергии излучения, например при входе в атмосферу летательных аппаратов и др.

Алгоритм решения обратной ангармонической задачи, основанный на теории колебательно-вращательного взаимодействия Нильсена, описан ранее [1] и здесь не повторяется.

2. Известный произвол существует при выборе входных $b_s^{\alpha\alpha}$ для решения кубической части задачи, связанный с большим числом экспериментальных определений вращательных постоянных основного и возбужденных состояний [7-14], из которых $b_s^{\alpha\alpha}$ могут быть получены при применении двух- или трехчленной формулы

$$X_{эфф.} = X_e - \sum b_s^{\alpha\alpha} \left(v_s + \frac{1}{2} \right) + \sum \gamma_{s;s'}^{\alpha\alpha} \left(v_s + \frac{1}{2} \right) \left(v_{s'} + \frac{1}{2} \right), \quad (1)$$

$$X = A, B, C; \quad \alpha = x, y, z,$$

Ни в одной из работ не приводится полного набора экспериментальных $b_s^{\alpha\alpha}$, и разные авторы приводят различные наборы $b_1^{\alpha\alpha}$ и $b_3^{\alpha\alpha}$. Поэтому встает вопрос о выборе того или иного набора. Просчет большого количества вариантов показывает, что наименьшие невязки в методе наименьших квадратов при определении кубических силовых постоянных в нормальных координатах $k_{sss'}$, т. е. наилучшая воспроизводимость $b_s^{\alpha\alpha}$, получается для набора $b_{s'}^{\alpha\alpha}$, определенного из вращательных постоянных X_{000} из работы [14], X_{201} и X_{301} из работ [11, 12], X_{010} из работы [7] и X_{001} из работы [9] при применении двучленной формулы (1). Именно для этих X необходимое условие согласованности вращательного и колебательного эксперимента [15]

$$\frac{\pi^2 c}{h} \left(\omega_1 \frac{\Delta_{v_1} - \Delta_0}{v_1} + \omega_2 \frac{\Delta_{v_2} - \Delta_0}{v_2} + \omega_3 \frac{\Delta_{v_3} - \Delta_0}{v_3} \right) = 1, \quad (2)$$

где $(\Delta_{v_1} - \Delta_0)/v_1$ — эквивалент $\Delta_{100} - \Delta_0$ (Δ — дефект инерции) и т. д., выполняется наиболее хорошо — левая часть уравнения (2) дает ~ 1.15 (что тоже не очень удовлетворительно). Для других X левая часть уравнения (2) равна $\sim 1.5 \div 1.8$.

3. Три основных набора ω_s и $x_{ss'}$ для $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$, приводимых в разное время в литературе (табл. 1), являются неточными, так как до экспериментального определения начала полосы 011 [14] для $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ система уравнений

$$E_{v_1 v_2 v_3} = \sum \omega_s \left(v_s + \frac{1}{2} \right) + \sum x_{ss'} \left(v_s + \frac{1}{2} \right) \left(v_{s'} + \frac{1}{2} \right) \quad (3)$$

была недостаточной для нахождения полного набора ω_s и $x_{ss'}$. Имеется некоторое различие ($\Delta_{v_{100}} = 1.1 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_{v_{110}} = 3.3 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_{v_{200}} = 2.2 \text{ см}^{-1}$) в значениях экспериментальных колебательных частот, сообщаемых разными авторами [18-20].⁴ При этом ω_s и $x_{ss'}$ находятся с некоторой неопределенностью, $-\Delta x_{ss'} \approx 3.5 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta \omega_s \approx 5 \text{ см}^{-1}$, что, естественно,

⁴ Нельзя использовать данные работ [21, 22] вследствие их недостаточной точности.

Таблица 1

Различные экспериментальные наборы нулевых частот ω_s и постоянных ангармоничности x_{ss} для молекулы $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ (в ед. см^{-1})

Постоянная	[18]	[12]	[13, 16, 17]	[19]	Данная работа
ω_1	1357.8	1355.9	1352.735	—	1353.51
ω_2	756.8	756.8	760.06	—	760.66
ω_3	1665.8	1663.5	1669.715	—	1665.67
x_{11}	-9.0	-8.1	-7.92	-6.0	-7.31
x_{12}	-9.7	-9.7	-6.5	-5.2	-8.88
x_{13}	-28.7	-29.8	-29.47	—	-29.79
x_{22}	-0.5	-0.5	-0.5	—	-0.45
x_{23}	-2.7	-2.7	-12.4	—	-11.34
x_{33}	-16.4	-15.6	-16.01	—	-15.00

приводит к определенному интервалу значений f_{ij} , f_{ijk} и f_{ijkl} . Поскольку мерой корректности силового поля является хорошее совпадение вычисленных и всех известных из эксперимента спектроскопических величин для $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$ и $^{14}\text{N}^{18}\text{O}_2$, то соответствующим образом должен быть выбран и набор ω_s и x_{ss} для $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$. Вследствие большой разницы частот 100, 020 и 001 нет оснований учитывать резонансы Ферми и Дарлинг-Деннисона при определении ω_s и x_{ss} . Просчет большого количества вариантов с различными наборами ω_s и x_{ss} дает $k_{122} \approx 10 \text{ см}^{-1}$; поправки на резонанс Ферми при вычислении колебательных частот при этом не превышают нескольких десятых обратных сантиметров, и учет его не представляется разумным в противоположность работам [4, 5].

Анализ двухчленной формулы (3) для энергии колебательных уровней показывает, что уровни с $\sum v_s \geq 3$ являются линейными комбинациями уровней с $\sum v_s < 3$

$$\begin{aligned} v_1 v_2 v_3 = & (2 - v_1 - v_2 - v_3) (v_1 v_{100} + v_2 v_{010} + v_3 v_{001}) + 0.5 [(v_1 (v_1 - 1) v_{200} + \\ & + v_2 (v_2 - 1) v_{020} + v_3 (v_3 - 1) v_{002}] + (v_1 v_2 v_{110} + v_1 v_3 v_{101} + v_2 v_3 v_{011}). \end{aligned} \quad (4)$$

Формулу (4) легко получить, исключая ω_s и x_{ss} , выраженные через экспериментальные частоты с $\sum v_s < 3$, из формулы (3). При отсутствии резонансов эти линейные комбинации могут служить критерием для отбора экспериментальных данных по колебательным частотам.⁵ Применение этого правила для $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ показывает отсутствие резонансов, причем линейные комбинации для уровней 003, 201, 103, 301 выполняются наилучшим образом (с точностью 1 см^{-1} , т. е. в пределах ошибки эксперимента) для значений частот: для уровня 100 — 1319.1 см^{-1} из работы [19], для уровня 110 — 2060 см^{-1} и для уровня 200 — 2624 см^{-1} , приведенных в работе [20]. Мы определили набор ω_s и x_{ss} подгонкой их к частотам, значения которых указаны в табл. 5 в столбце «опыт», причем для получения силового поля, наилучшим образом воспроизводящего всю совокупность экспериментальных величин для $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$ и $^{14}\text{N}^{18}\text{O}_2$, было найдено необходимым несколько изменить ω_3 и x_{33} ; соответствующий набор ω_s и x_{ss} представлен в табл. 1. Далее с этим набором мы решили обратную и прямую ангармонические задачи для молекул $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$ и $^{14}\text{N}^{18}\text{O}_2$. Для решения кватеричной части обратной задачи в качестве трех (дополнительных к шести x_{ss} , $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$) экспериментальных точек использовались v_1 , v_2 и v_3 $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$. Гармоническая часть решалась по ω_s $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ и постоянной Кориолиса $(\zeta_{13})^2 = 0.245$, определенной из дефактов инерции для тех же значений X , из которых определены b_s^{ex} . Использовались геометрические параметры [6] $R_e = 1.1941 \text{ Å}$, $\varphi_e = 133^\circ 56'$

⁵ При наличии резонансов эти линейные комбинации выполняются не для всех уровней. Сам факт невыполнения их уже указывает на наличие резонансов; при этом линейные комбинации могут служить качественным критерием корректности колебательного эксперимента.

Таблица 2

Силловые постоянные в нормальных координатах молекул $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$ и $^{14}\text{N}^{18}\text{O}_2$ (в ед. см^{-1})

Постоянная	$^{14}\text{N } ^{16}\text{O}_2 \sigma$	$^{15}\text{N } ^{16}\text{O}_2$	$^{14}\text{N } ^{18}\text{O}_2$
k_{111}	-51.9443 ± 1.3149	-52.0815	-47.1810
k_{112}	-39.5165 ± 2.2359	-35.8642	-42.2676
k_{122}	14.5602 ± 0.4893	14.4223	13.2989
k_{222}	-12.4660 ± 0.0924	-12.4334	-11.4362
k_{133}	-283.0169 ± 0.5898	-275.1767	-272.2052
k_{233}	-0.7967 ± 0.3343	2.8106	-7.1339
k_{1111}	0.7686 ± 0.2714	1.0002	0.2706
k_{1122}	-7.3204 ± 0.1823	-7.9700	-5.3191
k_{1133}	31.4234 ± 0.8424	30.4383	29.4940
k_{2222}	0.1638 ± 0.0671	0.2341	0.0185
k_{2233}	-15.1740 ± 0.1441	-14.6941	-14.2074
k_{3333}	7.7763 ± 0.0996	7.4640	7.4321

и массы атомов: $m(^{16}\text{O}) = 15.994915$, $m(^{18}\text{O}) = 17.999153$, $m(^{14}\text{N}) = 14.003063$, $m(^{15}\text{N}) = 15.000095$ в а. е. м. в шкале ^{12}C .

Результаты расчета сведены в табл. 1—5. Из таблиц видно, что полученное силовое поле хорошо воспроизводит всю совокупность известных спектроскопических величин для всех изотоп-производных двуокиси азота.

Мы оценили (с использованием специально составленной программы) в пределах точности теории погрешности найденных параметров, ограничиваясь областью линейных соотношений. При этом в методе наименьших квадратов (в кубичной части обратной задачи) в качестве дисперсий с единичным весом σ_0^2 были взяты вместо несмещенных оценок максимальные дисперсии величин $\alpha_s^{\alpha\alpha} = 8\pi^2 c (J e^{\alpha\alpha})^2 b_s^{\alpha\alpha} / h$, где $\sigma^2(b_s^{\alpha\alpha})$ определяются из известных экспериментальных погрешностей величин X . Имеем: $\sigma_0^2(\alpha_1^{\alpha\alpha}) = 0.2 \cdot 10^{-4}$, $\sigma_0^2(\alpha_2^{\alpha\alpha}) = 0.3 \cdot 10^{-6}$, $\sigma_0^2(\alpha_3^{\alpha\alpha}) = 0.4 \cdot 10^{-6}$. Для оценки погрешностей параметров квартичной части задачи мы приняли $\sigma(x_{ssr}) = 0.1 \text{ см}^{-1}$. При

Таблица 3

Силловые постоянные в естественных координатах молекулы двуокиси азота (в ед. 10^5 дн/см , 10^{13} дн/см^2 и 10^{21} дн/см^3)

Постоянная	[дн/см]	[дн/см^2]	[дн/см^3]	Наш расчет
f_{11}	11.048	11.068	11.135	10.8750
f_{12}	2.134	2.194	2.211	1.9657
f_{13}	0.545	0.540	0.543	0.3980
f_{33}	1.137	1.109	1.110	1.1408
f_{111}	-15.808	-16.380	-14.980	-15.4626
f_{112}	-1.071	-1.006	-1.265	-0.5138
f_{113}	-0.163	-0.294	-0.033	0.0482
f_{123}	-0.163	-0.308	0.342	-0.2068
f_{133}	-0.252	-0.226	-0.016	-0.2590
f_{333}	-0.235	-0.181	-0.099	-0.2681
f_{1111}	26.380	27.258	21.495	24.0836
f_{1112}	1.033	0.936	1.120	0.0449
f_{1113}	0.073	0.213	-0.285	-0.7736
f_{1122}	-1.179	1.019	1.017	0.1705
f_{1123}	0.073	0.276	-0.107	0.0818
f_{1133}	0.207	0.153	-0.078	-0.5515
f_{1233}	0.207	0.184	0.214	-0.3611
f_{1333}	0.089	0.137	-0.008	-0.1343
f_{3333}	0.084	0.156	-0.139	0.1637

Примечание. Силловые постоянные по данным других авторов пересчитаны к нашей системе обозначений и единиц.

Таблица 4

Постоянные колебательно-вращательного взаимодействия b_{xx}^{xx} частоты нормальных колебаний ω_s и постоянные ангармоничности $x_{ss'}$ молекул $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}_2$ (в ед. см^{-1})

Постоянная	$^{14}\text{N } ^{16}\text{O}_2$		$^{15}\text{N } ^{16}\text{O}_2$	$^{14}\text{N } ^{18}\text{O}_2$
	опыт *	расчет	расчет	расчет
b_1^{xx}	-0.08750	-0.08173	-0.06509	-0.09800
b_1^{yy}	0.00244	0.00246	0.00241	0.00214
b_1^{zz}	0.00273	0.00272	0.00265	0.00237
b_2^{xx}	-0.37229	-0.36144	-0.34703	-0.32396
b_2^{yy}	0.00009	0.00012	0.00013	0.00008
b_2^{zz}	0.00087	0.00084	0.00088	0.00065
b_3^{xx}	0.22826	0.23062	0.21371	0.22086
b_3^{yy}	0.00276	0.00277	0.00269	0.00244
b_3^{zz}	0.00256	0.00256	0.00248	0.00227
ω_1	1353.51	1353.51	1339.12	1301.94
ω_2	760.66	760.66	750.85	732.12
ω_3	1665.67	1665.67	1628.77	1633.77
x_{11}	-7.31	-7.31	-6.91	-7.17
x_{12}	-8.88	-8.88	-9.27	-7.17
x_{13}	-29.79	-29.79	-29.32	-27.25
x_{22}	-0.45	-0.45	-0.35	-0.58
x_{23}	-11.34	-11.34	-10.75	-11.07
x_{33}	-15.00	-15.00	-14.21	-14.66

* См. текст.

Таблица 5

Сравнение вычисленных и экспериментальных колебательных частот для молекул $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$ и $^{14}\text{N}^{18}\text{O}_2$ (в ед. см^{-1})

$v_1 v_2 v_3$	$^{14}\text{N } ^{16}\text{O}_2$		$^{15}\text{N } ^{16}\text{O}_2$		$^{14}\text{N } ^{18}\text{O}_2$	
	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет
000	0	0	0	0	0	0
010	749.65	749.65	740.15	740.15	721.0	722.4
100	1319.10	1319.56	1306.00	1306.00	1628.6	1270.4
020	1498.4	1498.4	1479.70	1479.60	—	1443.7
001	1616.85	1615.10	1580.32	1580.32	1586.8	1585.3
110	2060	2060	—	2036.88	1985.5	1985.6
011	2355.15	2353.41	—	2309.72	—	2296.6
200	2624	2624	—	2598.17	2527.1	2526.4
101	2906.07	2904.88	2858.71	2857.00	—	2828.4
002	3201.44	3200.21	—	3132.22	—	3141.3
201	4179.94	4180.04	4120.37	4119.85	—	4057.2
003	4754.21	4753.31	4655.23	4655.70	—	4667.9
301	5437.54	5440.59	5367.32	5368.90	—	5271.7
103	5984.70	5985.50	5874.95	5873.75	—	5856.6

этом $\sigma(k_{ss's'})$ для изотоппроизводных $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ считаются пропорциональными $k_{ss's'}$.

Мы также оценили чувствительность алгоритма к числу значащих цифр f_{ij} , f_{ijk} , f_{ijkl} . Найдено, что сокращение только до третьего знака после запятой во всей совокупности f или в каждом из параметров округляет вычисленные частоты колебаний (т. е. выходные величины) до десятых долей обратных сантиметров; это указывает на необходимость сохранения в параметрах четвертого знака после запятой, тем более что они являются входными в ряде практических приложений.

Все вычисления проводились на ЭВМ М-222.

Литература

- [1] А. И. Скотников, Л. М. Свердлов. *Опт. и спектр.*, 40, 68, 1976;
А. И. Скотников, Д. И. Корнеев, Л. М. Свердлов. III семинар по использованию вычислительных машин в спектроскопии молекул. Тез. докл., Новосибирск, 1975.
- [2] D. Paroušek, J. Pliva. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 29, 1973, 1964.
- [3] K. Kuchitsu, Y. Morino. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 814, 1965.
- [4] D. F. Smith, J. Overend. *Spectrochim. Acta*, 28A, 2387, 1972.
- [5] V. K. Wang, J. Overend. *Spectrochim. Acta*, 30A, 237, 1974.
- [6] G. K. Speirs, V. K. Špirko. *J. Mol. Spectr.*, 56, 104, 1975.
- [7] S. C. Hurlock, K. N. Rao, L. A. Weller, P. K. L. Yin. *J. Mol. Spectr.*, 48, 372, 1973.
- [8] S. C. Hurlock, W. J. Lafferty, K. N. Rao. *J. Mol. Spectr.*, 50, 246, 1974.
- [9] V. Dana. *Rev. Phys. Appl.*, 9, 711, 1974.
- [10] G. R. Bird, J. C. Baird, A. W. Jache, J. A. Hodgesen, R. F. Curl, A. C. Cuncle, J. W. Bransford, J. R. Rastrop-Andersen. *J. Chem. Phys.*, 40, 3378, 1964.
- [11] M. D. Olman, C. D. Hause. *J. Mol. Spectr.*, 26, 241, 1968.
- [12] R. E. Blank, C. D. Hause. *J. Mol. Spectr.*, 34, 478, 1970.
- [13] W. J. Lafferty, R. L. Sams. *Mol. Phys.*, 28, 861, 1974.
- [14] R. L. Sams, W. J. Lafferty. *J. Mol. Spectr.*, 56, 399, 1975.
- [15] А. И. Скотников, Л. М. Свердлов. *Опт. и спектр.*, 40, 68, 1976.
- [16] K. Abe. *J. Mol. Spectr.*, 48, 395, 1973.
- [17] K. Abe, F. Myers, T. K. McCubbin, S. R. Polo. *J. Mol. Spectr.*, 50, 413, 1974.
- [18] E. T. Arakawa, A. H. Nielsen. *J. Mol. Spectr.*, 2, 413, 1958.
- [19] I. B. Coon, F. A. Cesani, F. P. Huberman. *J. Chem. Phys.*, 52, 1647, 1970.
- [20] D. E. Tevault, L. Andrews. *Spectrochim. Acta*, 30A, 969, 1974.
- [21] K. Sakurai, H. P. Broida. *J. Chem. Phys.*, 50, 2404, 1969.
- [22] D. Neuberger, A. B. F. Duncan. *J. Chem. Phys.*, 22, 1693, 1954.

Поступило в Редакцию 4 марта 1976 г.