

А.А. Поздняков, В.И. Стариков

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛЫ АММИАКА

С учетом инверсионного расщепления проведен расчет спектроскопических параметров молекулы аммиака для инверсионно-колебательных уровней энергии $E_n^{(v)}$, лежащих в диапазоне до 6 тыс см^{-1} относительно основного колебательного состояния.

Аммиак присутствует в земной атмосфере в качестве примеси и входит в состав атмосферы других планет. Несмотря на то, что молекула аммиака является одной из самых экспериментально изученных молекул с инверсией, теоретический расчет вращательной структуры уровней возбужденных колебательных состояний существенно осложняется эффектами нежесткости, связанными с туннелированием атома азота через плоскость, образованную атомами водорода.

В настоящей статье дан расчет спектроскопических параметров (СП) молекулы для инверсионно-колебательных уровней энергии, лежащих в диапазоне до $6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ относительно основного колебательного состояния, вращательная структура которых ранее не исследовалась.

Схема вычислений. На первом этапе была решена обратная спектроскопическая задача: по имеющимся экспериментальным значениям СП молекулы восстанавливалась потенциальная функция V . Полученный на этом этапе «оптимальный» набор силовых постоянных, дающий наилучшее восстановление СП, использовался затем для расчета тех спектроскопических постоянных, экспериментальные значения которых неизвестны. Схема вычислений выглядит следующим образом:

$$V(K_u, k_i^i, F_{ij}^{(l)}, r_p, a, \alpha, b \dots) \rightarrow H_{cd}(E_n^v, B^{(n)}, C^{(n)}, q_\lambda^{(n)}, \Delta_3^{(n)}, J_x, J_y, J_z \dots) \quad (1)$$

Эффективный вращательный гамильтониан H_{cd} получается в результате диагонализации исходного гамильтониана нежесткой молекулы H в базе инверсионно-колебательных волновых функций $\Psi_n(\rho)\Psi_v(q)$ [1–3]. Полученные на этом пути формулы для спектроскопических параметров учитывают эффекты нежесткости в молекуле через зависимость тензора инерции от инверсионной переменной ρ и через зависимость инверсионных волновых функций $\Psi_n(\rho)$ от величины инверсионного барьера h [1–3]. Волновые функции $\Psi_n(\rho)$ находятся посредством численного интегрирования уравнения Шредингера [5–6]:

$$H_0\Psi_n(\rho) = \{T + V_0(\rho)\}\Psi_n(\rho) = E_n\Psi_n(\rho) \quad (2)$$

с двухминимумным потенциалом $V_0(\rho)$.

Этим рассматриваемый подход отличается от подобных схем, развитых для полужестких молекул. Кроме того, он отличается от подхода, развитого в работе [5] для определения потенциальной функции молекулы. В [5] оперируют с эффективным инверсионно-вращательным гамильтонианом $\tilde{H}(\rho, f(\rho), J_\rho, J_x, J_y, J_z)$, получаемым из диагонализации исходного гамильтониана H в базе колебательных волновых функций $\Psi_v(q)$. Варьируемыми параметрами в H являются параметры потенциальной функции V , которые определяются из экспериментальных уровней энергии или частот переходов. Использование H_{cd} в схеме (1) позволяет привлекать для определения потенциального поля молекулы большой набор экспериментальных данных по спектроскопическим постоянным, без учета экспериментальных уровней энергии или частоты переходов, из которых они были определены.

Модель потенциального поля. Потенциальная функция молекулы V была выбрана в виде ряда

$$V(\rho, S) = V_0 + \sum_i F_i(\rho) S_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij}(\rho) S_i S_j + \frac{1}{6} \sum_{ijl} F_{ijl}(\rho) S_i S_j S_l + \frac{1}{24} \sum_{ijlk} F_{ijlk}(\rho) S_i S_j S_l S_k \quad (3)$$

по координатам симметрии S_i , соответствующим колебаниям малой амплитуды ($i, j, l, k = 1, 3\lambda, 4\lambda, \lambda = a, b$). Коэффициенты разложения F в (3) являются функциями инверсионной координаты ρ , определенной в [6]. Координаты симметрии S выражаются через нормальные координаты Q через соотношение

$$S_i = \sum_k L_i^k(\rho) Q_k + \frac{1}{2} \sum_{kl} L_i^{kl}(\rho) Q_k Q_l + \frac{1}{6} \sum_{klj} L_i^{klj}(\rho) Q_k Q_l Q_j + \\ + \frac{1}{24} \sum_{kljlm} L_i^{kljlm}(\rho) Q_k Q_l Q_j Q_m, \quad (4)$$

в котором функции $L(\rho)$ вычисляются по схеме, изложенной в [7–8]. Используя связь между размерными (Q) и безразмерными (q) нормальными координатами, потенциальной функции V можно придать вид:

$$V(\rho, q) = V_0(\rho) + \sum_i K_i(\rho) q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \{\omega_{ij}(\rho) \delta_{ij} + K_{ij}(\rho)\} q_i q_j + \\ + \frac{1}{6} \sum_{ijl} K_{ijl}(\rho) q_i q_j q_l + \dots \quad (5)$$

Для функций $F_{ij}(\rho)$ в настоящей статье принято следующее представление [3]:

$$F_{ij}(\rho) = F_{ij}^{(1)} + F_{ij}^{(2)} \left(\rho - \frac{\pi}{2} \right)^2 \times \exp \left[F_{ij}^{(3)} \left(\rho - \frac{\pi}{2} \right)^2 \right], \quad (6)$$

где $F_{11}^{(1)} = f_{rr} + 2f_{rr'}$; $F_{33}^{(1)} = f_{rr} - f_{rr'}$; $F_{44}^{(1)} = f_{\alpha\alpha} - f_{\alpha\alpha'}$; $F_{34}^{(1)} = f_{r\alpha} - f_{r\alpha'}$.

Двухминимумная функция $V_0(\rho)$, определяющая сечение потенциальной поверхности вдоль инверсионной переменной ρ (в нулевом приближении), и функции $F_i(\rho)$, $F_{ij}(\rho)$, $F_{ijk}(\rho)$ задаются формулами, приведенными в [5]; там же определены и постоянные K_u , k_l^1 , a , b , k , ..., параметризующие эти функции. В частности,

$$V_0(\rho) = \sum_u K_u (r_p \cos \rho)^{2u}, \quad (7)$$

где r_p – длина связи $N-H$ в плоской конфигурации молекулы. Формулы для вращательных (B , C) центробежных (D_J , D_{Jk} , D_k) постоянных, постоянных k - и l -удвоения Δ_3 и q_λ [1–4] включают в себя интегралы $\langle \Psi_n(\rho) | f(\rho), d/d\rho f(\rho) | \Psi_m(\rho) \rangle$ от функций $f(\rho)$, задающих разложение (5) и разложение обратного тензора инерции $\mu_{\alpha\beta}(\rho, q)$ в ряд по q : $f(\rho) \equiv \{K_i(\rho), \omega_i(\rho), \dots, K_{ij}(\rho), B_\alpha(\rho), B_k^{\text{sp}}(\rho)\}$. Способ определения волновых функций $\Psi_n(\rho)$ и инверсионно-колебательных уровней энергии $E_n^{(v)}$ описан в [9] ($n, m = 0^\pm, 1^\pm, \dots$; плюс и минус различают две компоненты двукратно вырожденных уровней энергии).

Определение потенциальной функции. В качестве экспериментальных данных для молекулы аммиака в схеме (1) использовались 60 значений инверсионно-колебательных уровней энергии, 14 значений для вращательных постоянных $B^{(n)}$, $C^{(n)}$ ($n = 0^\pm, 1^\pm, 2^-$) для молекул $^{14}\text{NH}_3$ и $^{14}\text{ND}_3$, а также усредненные по инверсионным состояниям значения постоянных k - и l -удвоения из [10, 11]. Большая часть экспериментальных данных приведена в [5]. Дополнительная экспериментальная информация взята нами из [12–15]. Полученный из решения обратной задачи (1) оптимальный набор силовых параметров приведен ниже.

$$\begin{array}{ll} f_{rr} = 7,6321 \text{ млдин} \cdot \text{Å}^{-1} & f_{rr'} = 0,2378 \text{ млдин} \cdot \text{Å}^{-1} \\ F_{11}^{(2)} = -7,1366 \text{ млдин} \cdot \text{Å}^{-1} \cdot \text{рад}^{-2} & F_{33}^{(2)} = -0,023 \text{ млдин} \cdot \text{Å}^{-1} \\ f_{\alpha\alpha} = 0,1918 \text{ млдин} \cdot \text{Å} & f_{\alpha\alpha'} = -0,2752 \text{ млдин} \cdot \text{Å} \\ F_{41}^{(2)} = 0,7665 \text{ млдин} \cdot \text{Å} \cdot \text{рад}^{-2} & F_{34}^{(2)} = -1,367 \text{ млдин} \\ f_{r\alpha} = -0,3251 \text{ млдин} & f_{r\alpha'} = -0,2357 \text{ млдин} \end{array}$$

$$\begin{aligned}
K_1 &= -0,5453 \text{ млдин} \cdot \text{Å}^{-1} & K_2 &= 2,0519 \text{ млдин} \cdot \text{Å}^{-1} \\
K_3 &= -0,7091 \text{ млдин} \cdot \text{Å}^{-1} & k_1^1 &= 0,1409 \text{ млдин} \cdot \text{Å}^{-2} \\
k_2^1 &= 0,9518 \text{ млдин} \cdot \text{Å}^{-4} \\
a &= 0,9942 & b &= 0,0 & x &= 0,1835 \\
\gamma &= -1,512 & \gamma_m &= -0,5504 & r_p &= 1,01482 \text{ Å}
\end{aligned}$$

Таблица 1

Экспериментальные и вычисленные из силового поля инверсионно-колебательные уровни энергии молекулы аммиака (в см⁻¹). Фрагмент. $\Delta E = E_{\text{эксп}} - E_{\text{выч}}$

V_1	V_2^{\pm}	V_3^{\pm}	V_4^{\pm}	¹⁴ NH ₃		¹⁴ ND ₃		¹⁵ NH ₃		¹⁵ ND ₃	
				$E_{\text{выч}}$	ΔE	$E_{\text{выч}}$	ΔE^*	$E_{\text{выч}}$	ΔE^*	$E_{\text{выч}}$	ΔE^*
0	0 ⁻	0 ⁰	0 ⁰	0,79	0,0	0,04	0,01	1,00	-0,24	0,05	0,0
0	1 ⁺	0 ⁰	0 ⁰	931,7	0,7	744,2	1,4	928,3	0,0	738,7	0,8
0	1 ⁻	0 ⁰	0 ⁰	969,0	-0,9	747,6	1,6	964,4	-1,5	741,7	1,1
0	2 ⁺	0 ⁰	0 ⁰	1598,3	0,3	1361,0	-2,5	1592,8	1,6	1353,7	1,1
0	2 ⁻	0 ⁰	0 ⁰	1881,1	1,1	1425,9	3,1	1871,0	0,1	1414,6	—
0	3 ⁺	0 ⁰	0 ⁰	2381,7	2,5	1831,9	-1,9	2368,6	0,7	1819,9	—
0	3 ⁻	0 ⁰	0 ⁰	2897,5	-1,9	2106,5	0,1	2880,0	-3,9	2087,6	—
1	0 ⁺	0 ⁰	0 ⁰	3321,8	14,4	2426,2	-6,1	3318,0	—	2421,9	—
1	0 ⁻	0 ⁰	0 ⁰	3320,6	16,5	2426,1	-5,5	3318,3	—	2421,9	—
0	0 ⁺	1 ¹	0 ⁰	3449,7	-6,1	2576,8	-12,9	3441,2	—	2564,6	—
0	0 ⁻	1 ¹	0 ⁰	3449,7	-5,7	2576,8	-12,9	3441,9	—	2564,6	—
0	0 ⁺	0 ⁰	1 ¹	1617,8	8,5	1174,7	16,3	1615,2	—	1171,6	—
0	0 ⁻	0 ⁰	1 ¹	1619,0	8,3	1174,7	16,3	1616,8	—	1171,6	—
1	1 ⁺	0 ⁰	0 ⁰	4306,9	-6,4	3175,2	3,3	4300,1	—	3165,6	—
1	1 ⁻	0 ⁰	0 ⁰	4303,1	-17,0	3174,8	1,1	4296,6	—	3165,3	—
0	1 ⁺	1 ¹	0 ⁰	4414,5	2,4	3331,4	3,5	4401,5	—	3313,1	—
0	1 ⁻	1 ¹	0 ⁰	4431,1	4,3	3332,2	-2,6	4418,2	—	3313,9	—
0	1 ⁺	0 ⁰	1 ¹	2559,4	-19,0	—	—	2552,5	—	—	—
0	1 ⁻	0 ⁰	1 ¹	2596,4	-10,4	—	—	2588,9	—	—	—
1	0 ⁺	1 ¹	0 ⁰	6628,7	-20,0	4926,4	12,0	6617,1	—	—	—
1	0 ⁻	1 ¹	0 ⁰	6627,1	-18,4	4926,2	12,2	6617,1	—	—	—
0	0 ⁺	2 ²	0 ⁰	6825,2	24,7	5113,6	-12,9	6808,6	—	5089,6	—
0	0 ⁻	2 ²	0 ⁰	6824,9	24,1	5113,5	-12,8	6809,1	—	5089,6	—
0	1 ⁺	1 ¹	1 ¹	6012,1	0,3	—	—	5996,3	—	—	—
0	1 ⁻	1 ¹	1 ¹	6037,5	-1,5	—	—	6021,9	—	—	—
0	1 ⁺	0 ⁰	2 ⁰	—	—	3092,2	2,8	—	—	3079,7	—
0	1 ⁻	0 ⁰	2 ⁰	—	—	3095,7	-3,8	—	—	3083,1	—
0	0 ⁺	1 ¹	2 ⁰	—	—	4902,4	-15,0	—	—	—	—
0	0 ⁻	1 ¹	2 ⁰	—	—	4902,5	-14,8	—	—	—	—

Этот набор несколько отличается от приведенного в [5], т.к. мы использовали представление (4) для $F_{ij}(\rho)$, которое затем входит в определение функций $F_{ijl}(\rho)$, $F_{ijkl}(\rho)$ по формулам из [5]. Параметр $F_{11}^{(0)}$ в наших расчетах, к сожалению, является плохоопределяемым. Тем не менее значения K_{ij} , параметризующие двухминимумную потенциальную функцию $V_0(\rho)$, достаточно близки. Качество восстановления экспериментальных данных характеризуется табл. 1–3, где приведено сравнение с

экспериментом вычисленных из силового поля (табл. 1). инверсионно-колебательных уровней энергии, вращательных постоянных, постоянных k - и l -удвоения. Звездочкой обозначены те экспериментальные данные, которые не использовались при решении обратной задачи (6) (из [12–15]). Максимальная погрешность в восстановлении инверсионных уровней энергии достигает $\approx 3 \text{ см}^{-1}$ и для инверсионноколебательных уровней энергии порядка 25 см^{-1} . Такая точность сравнима с той, что получена в [5]. Максимальная ошибка в восстановлении вращательных постоянных составляет $0,1 \text{ см}^{-1}$ для состояния $(0, 2^-, 0, 0)$ (табл. 2), находящегося в резонансном взаимодействии с другими состояниями. Постоянная k -удвоения Δ_3 восстанавливается практически точно (табл. 3).

Таблица 2

Экспериментальные [5,12–15] и вычисленные из силового поля значения вращательных постоянных молекулы аммиака

V_1	V_2^\pm	V_3	V_4	$^{14}\text{NH}_3$				$^{14}\text{ND}_3$			
				B		C		B		C	
				эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.
0	0 ⁺	0	0	9,95	9,99	6,23	6,19	5,14	5,15	3,12*	3,12
0	0 ⁻	0	0	9,94	9,98	6,23	6,19	5,14	5,15	3,12*	3,12
0	1 ⁺	0	0	10,07	10,08	6,09	6,00	5,12	5,13	—	3,08
0	1 ⁻	0	0	9,89	9,92	6,16	6,12	5,11	5,12	—	3,09
0	2 ⁺	0	0	10,30*	10,15	—	5,82	—	5,20	—	2,95
0	2 ⁻	0	0	9,63	9,73	6,17	6,15	—	5,09	—	3,06
0	0 ⁺	1	0	9,76*	9,88	6,23*	6,15	—	5,11	—	3,11
0	0 ⁻	1	0	9,76*	9,87	6,23*	6,16	—	5,11	—	3,11
0	0 ⁺	0	1	10,18*	10,23	—	6,15	—	5,24	—	3,11
0	0 ⁻	0	1	10,18*	10,25	—	6,15	—	5,24	—	3,11
0	1 ⁺	0	1	10,39*	10,35	—	5,94	5,23*	5,21	3,09*	3,07
0	1 ⁻	0	1	9,97*	10,18	—	6,08	5,22*	5,21	3,09*	3,08
0	2 ⁺	0	1	—	10,40	—	5,79	—	5,29	—	2,92
0	2 ⁻	0	1	—	10,18	—	6,12	—	5,19	—	3,05
0	1 ⁺	1	0	—	9,97	—	5,97	—	5,08	—	3,07
0	1 ⁻	1	0	—	9,80	—	6,08	—	5,07	—	3,08

Таблица 3

Экспериментальные (из [10–11]) и вычисленные из силового поля значения постоянных l –(q_4) и k –(Δ_3) удвоения

V_2^\pm	q_4				Δ_3			
	$^{14}\text{NH}_3 \cdot 10^1 \text{ см}^{-1}$		$^{14}\text{ND}_3 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$		$^{14}\text{ND}_3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$		$^{14}\text{ND}_3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-1}$	
	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.
0 ⁺	3,4	2,3	—	7,8	1,2	1,0	—	1,4
0 ⁻	3,4	2,7	—	7,6	1,2	1,2	—	1,4
1 ⁺	2,7	2,2	—	6,5				
1 ⁻	2,7	2,6	—	8,9				

Расчет спектроскопических параметров молекулы. Полученное силовое поле молекулы позволяет провести прямой расчет спектроскопических параметров, не участвовавших в определении силового поля для различных инверсионно-колебательных состояний. Результаты таких расчетов приведены частично в табл. [1–3]. Для определения вращательной структуры уровней необходимы прежде всего значения вращательных постоянных B и C . Эти постоянные, согласно табл. 1, для имеющихся экспериментальных данных из [12–15] предсказываются с точностью до $0,1 \text{ см}^{-1}$ (за исключением двух случаев для состояний, находящихся в резонансных взаимодействиях). Табл. 4 и 5 дают представле-

ние о качестве предсказания квартичных (D) и секстичных (H) постоянных центробежного искажения. Расчет секстичных постоянных выполнен по формулам из [16], причем в этих расчетах впервые теоретически получено различие в значениях H постоянных для симметричных (+) и антисимметричных (–) компонент. Кроме того, из полученного силового поля проведен расчет вращательных постоянных, постоянных центробежного искажения D и H , постоянных k и l -удвоения для изотопов $^{15}\text{NH}_3$, $^{15}\text{ND}_3$, $^{15}\text{NT}_3$; эти результаты будут приведены отдельно.

Таблица 4

Прямой расчет квартичных постоянных центробежного искажения (в 10^{-4} см^{-1}) из силового поля молекулы

V_{\pm_2}	$^{14}\text{NH}_3$						$^{14}\text{ND}_3$					
	D_J		$-D_{JK}$		D_K		D_J		$-D_{JK}$		D_K	
	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.
0 ⁺	8,5	7,5	15,8	13,9	10,1	8,7	2,0	1,9	3,5	3,3	—	2,0
0 ⁻	8,3	7,5	15,3	13,8	3,8	8,5	2,0	1,9	3,5	3,3	—	2,0
1 ⁺	11,3	8,4	24,2	17,3	—	12,3	1,9	1,9	3,7	3,6	—	2,3
1 ⁻	7,0	7,8	12,3	14,4	—	8,8	1,8	1,9	3,7	3,5	—	2,1

Таблица 5

Прямой расчет из силового поля секстичных постоянных центробежного искажения

Значения изотопов	0 ⁺		0 ⁻		1 ⁺		1 ⁻	
	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.
$^{14}\text{NH}_3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$								
H_J	2,3	2,2	2,1	2,2	1,5	3,1	0,4	1,9
H_{JK}	-8,5	-5,8	-7,6	-5,7	-7,1	-8,6	-2,0	-5,1
H_{KJ}	11,5	4,9	10,5	5,0	8,6	7,5	3,9	4,8
H_K	—	-0,8	—	-1,0	—	-0,9	—	-1,0
$^{14}\text{ND}_3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$								
H_J	2,1	2,4	2,1	2,4	2,9	2,7	2,0	2,5
H_{JK}	-6,8	-7,2	-6,8	-7,2	-9,2	-8,2	-5,1	-7,5
H_{KJ}	7,8	7,6	7,8	7,6	10,8	8,7	7,6	8,1
H_K	—	-2,2	—	-2,3	—	-2,1	—	-2,3

В заключение авторы благодарят Вл.Г. Тютерева за постоянный интерес к работе.

1. Стариков В.И., Тютерев Вл.Г. // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 51. № 2. С. 268.
2. Стариков В.И., Маханчев Б.Н., Тютерев Вл.Г. // Спектроскопия атмосферных газов. Новосибирск: Наука, 1982. С. 34–54.
3. Стариков В.И., Лазаускас В.М., Тютерев Вл.Г. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. № 2. С. 311.
4. Стариков В.И., Маханчев Б.Н., Тютерев Вл.Г. // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 55. С. 467.
5. Spirko V. // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 101. P. 30–47.
6. Parousek D., Stone J.M.R., Spirko V. // J. Mol. Spectrosc. 1973. V. 48. P. 17.
7. Hoy A.R., Mills I.M., Strey G. // Mol. Phys. 1972. V. 24. № 6. P. 1265.
8. Hoy A.R., Bunker P.R. // J. Mol. Spectrosc. 1974. V. 52. P. 439.
9. Стариков В.И., Поздняков А.А. // Оптика и спектроскопия. (В печати).
10. Aliev M.R., Watson J.K.G. // J. Mol. Spectrosc. 1976. V. 61. P. 29–62.
11. Morino Y., Kichitsu K., Yamamoto S. // Spectrochimica Acta. 1968. V. 24A P. 335.
12. Angstl R., Finsterholzl H., Frunder H. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 114. P. 454–472.
13. Fusina L., Lonardo G.Di., Johns J.W.C. // J. Mol. Spectrosc. 1986. V. 118. P. 397–423.
14. Sasada H., Hasegawa Y., Amano T., Shimizu T. // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 96.

- P. 106–130.
15. Urban S., Spirko V., Papousek D. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1980. V. 79. P. 455–495.
16. Стариков В.И., Маханчев Б.Н., Тютчев В.Г. // Изв. вузов. Физика. 1984. Т. 9. С. 75–80.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР,
Томск

Поступила в редакцию
16 марта 1990 г.

A. A. Pozdnyakov, V. I. Starikov. Theoretical Determination of the Ammonia Molecule Spectroscopic Parameters.

The calculations have been made of the spectroscopic parameters of the ammonia molecule taking into account the inversion splitting for the inversion-vibrational energy levels $E_n^{(v)}$ lying in the region below 6000 cm^{-1} with respect to the ground vibrational state.