

А.С. Жилияков, Ю.С. Макушкин, А.Б. Маликова,
О.Н. Улеников, А.Е. Чеглоков, В.Н. Черепанов

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ МЕТАНА

Ангармонические $K_{\lambda_{\text{ин}}}$ -параметры потенциальной функции метана определены на основе экспериментальных вращательных, резонансных постоянных, постоянных тетраэдрического расщепления молекул CH_4 и CH_2D_2 . В качестве иллюстрации корректности полученного потенциала воспроизведены постоянные молекул CH_4 и CH_2D_2 , а также выполнены расчеты предсказательного характера для молекул CH_3D и CHD_3 .

Решение многих задач атмосферной оптики, связанных с исследованием и использованием информации о параметрах спектральных линий той или иной молекулы, может быть существенно упрощено, если известна внутримолекулярная потенциальная функция этой молекулы. В данной работе речь пойдет об определении ангармонической части потенциальной функции метана.

Имеющиеся работы, посвященные этой проблеме, можно разбить на две группы. В первой группе работ потенциальная функция определялась методами *ab initio* расчетов (см. обзоры в [1–2] и ссылки там); во второй — параметры потенциальной функции определялись на основе экспериментальных данных о колебательно-вращательных спектрах [3–5]. Следует сказать, что к настоящему времени точности *ab initio* расчетов далеки от желаемых. Поэтому работы второй из вышеупомянутых групп представляют особый интерес. Среди работ [3–5] особо известной и цитируемой является работа [3]. Однако параметры, указанные в этой работе, как неоднократно отмечалось (см., например, [6]), нельзя считать корректными. Причины в том, что ангармонические постоянные в [3] были определены без учета возможных резонансных взаимодействий (которые могут весьма сильно искажать спектроскопические постоянные, определяемые из экспериментальных данных) и существующих в молекулах типа CH_4 сильных неоднозначностей в параметрах (см., например, [7–8]).

В данной работе мы приводим результаты предпринятой нами попытки еще раз определить кубические ангармонические постоянные молекулы метана на основе современных экспериментальных данных о колебательно-вращательных спектрах этой молекулы и ее дейтеропроизводных. При этом нами были приняты во внимание как резонансные взаимодействия, так и возможные неоднозначности во вращательных, резонансных постоянных и параметрах тетраэдрического расщепления. Недостаток исходной экспериментальной информации о молекуле CH_4 явился причиной того, что при определении ангармонических параметров использовались также данные о молекулах CH_2D_2 , CH_3D и CHD_3 . Это, в свою очередь, потребовало установления корректных связей между ангармоническими $k_{\lambda_{\text{ин}}}$ -параметрами всех четырех молекул. Такие связи были получены на основе общих результатов работы [9]. Необходимые для расчетов формулы, связывающие спектроскопические постоянные с параметрами внутримолекулярной потенциальной функции, взяты из работ [7, 10] и в ряде случаев получены нами [11].

В качестве исходных использовались данные работы [12] для диады (ν_2, ν_4) и пентады $(2\nu_2, 2\nu_4, \nu_2+\nu_4, \nu_1, \nu_3)$ молекулы CH_4 (см. табл. 1–2), а также колебательно-вращательные α -постоянные дейтерометана CH_2D_2 (табл. 3). Как показал анализ, ряд экспериментальных параметров (в табл. 3 отмечены звездочками) нельзя считать корректными. Поэтому они в качестве исходных данных при решении задачи не использовались. В итоге для определения 13 параметров $k_{\lambda_{\text{ин}}}$ и 3 параметров неоднозначности было взято 39 спектроскопических постоянных (см. табл. 1–3) молекул CH_4 и CH_2D_2 . Полученные ангармонические постоянные и параметры неоднозначности приведены в табл. 4. Здесь же для сравнения приведены данные работы [3].

Таблица 1

Спектроскопические постоянные $t_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K,\Gamma)} \cdot 10^2$ диады
взаимодействующих состояний молекулы CH_4 (в см^{-1})

ν	γ	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\gamma}$	$\Omega K \Gamma$	$t_{\text{эксп}}$	$t_{\text{расч}}$ (наш расчет)	$t_{\text{расч}}$, [3]
0100	E	0100	E	20A ₁	–0,6640	–0,6817	–0,3716
				22E	–3,1455	–3,2097	–3,0054
0001	F ₂	0001	F ₂	20A ₁	–0,1813	–0,2204	–0,1684
				22E	–0,9418	–0,9694	–1,8558
				22F ₂	–2,7579	–2,7912	–4,2083
0100	E	0001	F ₂	22F ₂	–3,570	–3,570	–3,570

Спектроскопические константы $t_{\nu\gamma, \tilde{\nu}\tilde{\gamma}}^{\Omega(K,\Gamma)}$ пентады взаимодействующих колебательных состояний молекулы CH_4 (в см^{-1})

ν	γ	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\gamma}$	$\Omega\Gamma$	$t_{\text{эксп}}$	$t_{\text{расч}}$ (наш расчет)	$t_{\text{расч}}$ [3]
1000	A_1	1000	A_1	$20A_1$	$-3,771 \cdot 10^{-2}$	$-3,804 \cdot 10^{-2}$	$-3,891 \cdot 10^{-2}$
0010	F_2	0010	F_2	$20A_1$	$-3,5664 \cdot 10^{-2}$	$-3,4326 \cdot 10^{-2}$	$-3,6327 \cdot 10^{-2}$
				$22E$	$1,0028 \cdot 10^{-2}$	$0,9901 \cdot 10^{-2}$	$1,0554 \cdot 10^{-2}$
				$22F_2$	$-0,1733 \cdot 10^{-2}$	$-0,1488 \cdot 10^{-2}$	$3,9504 \cdot 10^{-2}$
1000	A_1	0010	F_2	$22F_2$	$-2,471 \cdot 10^{-2}$	$-2,481 \cdot 10^{-2}$	$-2,349 \cdot 10^{-2}$
0010	F_2	0200	E	$11F_1$	-0,9189	-0,6129	-0,4910
		0101	F_1	$11F_1$	-1,886	-1,333	-1,130
		0101	F_2	$11F_1$	-0,7681	-0,8026	-0,5492
		0002	E	$11F_1$	1,6182	1,8120	1,3472
		0002	F_2	$11F_1$	0,000	0,000	0,000
0010	F_2	0101	F_2	$00A_1$	-54,020	-54,020	-60,01
		0002	F_2	$00A_1$	-51,926	-51,985	-42,051
1000	A_1	0200	A_1	$00A_1$	19,48	11,84	14,85
		0002	A_1	$00A_1$	98,89	107,80	99,15
1000	A_1	0101	F_1	$11F_1$	0,805	0,012	0,127

Таблица 3

Колебательно-вращательные постоянные $\alpha_\lambda^A, \alpha_\lambda^B, \alpha_\lambda^C$ молекулы CH_2D_2 (в см^{-1})

λ		Эксперимент	Литература	Наш расчет	Расчет [3]
1	A	0,0374	[13]	0,0379	0,0346
	B	0,0169	[13]	0,0217	0,0238
	C	0,0021	[13]	0,0024	0,0070
2	A^*	-0,236	[18]	0,0032	0,0081
	B^*	0,0825	[18]	0,0303	0,0297
	C^*	0,0418	[18]	0,0332 0,0320	0,0318
3	A	0,0369	[14]	0,0366	0,0338
	B	-0,0910	[14]	-0,0920	-0,0876
	C	-0,1132	[14]	-0,1065	-0,1107
4	A^*	0,1114	[17]	-0,0296 0,3528	0,3464
	B	0,0187	[17]	0,0146	0,0168
	C	0,0289	[17]	0,0252	0,0251
5	A	-0,0385	[16]	-0,0485	-0,0498
	B	0,0585	[16]	0,0677	0,0617
	C	-0,0343	[16]	-0,0315	-0,0339
6	A	0,0211	[13]	0,0183	0,0219
	B	0,0170	[13]	0,0144	0,0179
	C	0,0140	[13]	0,0131	0,0152
7	A^*	-0,1238	[17]	-0,0276 -0,3648	-0,3602
	B	0,0600	[17]	0,0650	0,0640
	C	0,0237	[17]	0,0222	0,0201
8	A^*	0,0119	[18]	0,0398	0,0394
	B^*	-0,0237	[18]	0,0143	0,0157
	C^*	0,0627	[18]	0,0611 0,0221	0,0191
9	A	0,0229	[15]	0,0260	0,0284
	B	-0,0587	[15]	-0,0572	-0,0557
	C	0,1102	[15]	0,1064	0,1093

В качестве иллюстрации корректности полученных результатов были восстановлены параметры молекул CH_4 и CH_2D_2 , использованные в качестве исходных данных. Результаты такого расчета приведены в табл. 1–3. Здесь же для сравнения приводятся результаты расчетов с потенциалом Грея–Робьетте [3]. В последнем случае, чтобы сделать сравнение более корректным, расчет с потенциалом из (3) также оптимизировался введением трех α -параметров неоднозначности. Видно, что даже при такой оптимизации расчет с потенциалом [3] для молекулы CH_4 дает большие отличия от эксперимента, чем расчет с потенциалом, полученным нами.

Для полос $\nu_1, \nu_3, \nu_5, \nu_6, \nu_9$ молекулы CH_2D_2 экспериментальные α -параметры были получены без учета резонансов [13–16]. Поэтому и в наших расчетах резонансы не учитывались. Для полос ν_4 и ν_7 в [17] резонансные взаимодействия были приняты во внимание. Поэтому и нами в расчетных формулах был учтен резонанс Кориолиса ζ_{47}^α , который, как показывает анализ, может оказывать влияние лишь на α_4^A и α_7^A параметры. В связи с этим значения параметров в табл. 3 приведены как в рамках модели, учитывающей (первая строка), так и не учитывающей наличие резонанса. Заметим, что в первом случае расчет дает значения, лучше согласующиеся с экспериментальными, но лежащие от экспериментальных по другую сторону по сравнению с безрезонансной моделью (например α_7^A (безрез.) = $-0,3648$; α_7^A (эксп.) = $-0,1238$; α_7^A (рез.) = $-0,0267 \text{ см}^{-1}$). Заметим также, что в безрезонансной модели $\zeta_{47}^z = 0$; ζ_{47}^z (эксп.) = $0,469$ [17], а $\zeta_{47}^z = 0$; ζ_{47}^z (расч.) = $0,579$. Нетрудно заметить следующую тенденцию: если при анализе экспериментальных данных устремить ζ_{47}^z от значения $0,469$ к значению $0,579$, то величина α_7^A будет стремиться к значению, рассчитанному нами. То же самое можно сказать и о параметре α_4^A .

Таблица 4

Кубичные ангармонические постоянные молекулы CH_4 (в см^{-1})

$\lambda_{\mu\nu}$	n^*	$k_{\lambda_{\mu\nu}}$ (наш расчет)	$k_{\lambda_{\mu\nu}}$ [3]
111	1	-147,60	-149,33
122	$\sqrt{2}$	-23,71	29,70
133	$-\sqrt{3}$	820,85	843,51
144	$-\sqrt{3}$	-49,95	32,90
134	$-\sqrt{3}$	-215,61	-198,32
222	-2	5,79	17,67
233	-2	83,16	92,00
234	-2	264,15	294,00
244	-2	4,03	36,00
333	$-\sqrt{1/6}$	474,06	70,15
334	$-\sqrt{3/2}$	211,88	77,16
344	$-\sqrt{3/2}$	110,39	93,69
444	$-\sqrt{1/6}$	54,45	8,64

Параметры неоднозначности	
$\alpha_{010)E,0001F_2}^{1(1,F_1)}$	$-2,268 \cdot 10^{-3}$
$i\alpha_{0100E,0001F_2}^{2(2,F_2)}$	$2,653 \cdot 10^{-4}$
$\alpha_{0010F_2,0002F_2}^{1(1,F_1)}$	$-1,268 \cdot 10^{-3}$

*Коэффициенты $n_{\lambda_{\mu\nu}}$ связывают используемые нами параметры $k_{\lambda_{\mu\nu}}$ с ангармоническими параметрами $S_{\lambda_{\mu\nu}}$ Хекта [10].

Экспериментальные значения параметров полос ν_2 и ν_8 определялись в [18] также в рамках резонансной модели. Как показывает анализ, для этой пары полос резонанс может исказить лишь α_2^C и α_8^C параметры. Поэтому в табл. 3 мы приводим по два значения этих параметров. Видно, что α_2^C параметр практически одинаков в обеих моделях. Параметр же α_8^C в модели, учитывающей резонанс, хорошо согласуется с экспериментальным значением, чего не скажешь о втором параметре, полученном в безрезонансной модели. Значения $\alpha_2^{A,B}$ и $\alpha_8^{A,B}$ в нашем расчете близки к результатам Грея–Робьетте и отличаются от экспериментальных данных. По нашему мнению, это различие может быть устранено более точной, чем в [18], обработкой экспериментальных данных.

Еще одной иллюстрацией корректности полученных и приведенных в табл. 4 результатов могут служить расчеты предсказательного характера для параметров молекул CH_3D и CHD_3 (см. табл. 5–

6; для ν_1 CH_3D экспериментальные данные отсутствуют), которые при определении ангармонических констант $k_{\lambda, \nu}$ не использовались. Из табл. 5, в частности, видно, что результаты предсказания хорошо согласуются с экспериментальными данными и в целом лучше их описывают, чем параметры, рассчитанные на основе потенциала [3]. Некоторое несоответствие между рассчитанными и экспериментальными значениями параметров α_λ^B ($\lambda = 3, 5, 6$) может быть устранено усовершенствованием экспериментальных значений этих параметров. Действительно, последовательный анализ ν_6 — полосы в [22], затем в [23] и, наконец, в [20] (в [22] использовалась безрезонансная модель, в [23] учтен резонанс между ν_6 и ν_3 , в [20] учтены резонансы уже между тремя состояниями полос ν_6, ν_3 и ν_5) изменил, например, «экспериментальное» значение α_6^B -параметра в 10 раз (от 0,0459 до 0,0047 см^{-1}) и сделал его достаточно близким к предсказанному нами.

Таблица 5

Колебательно-вращательные постоянные $\alpha_\lambda^A, \alpha_\lambda^B$ молекулы CH_3D (в см^{-1})

λ		Эксперимент	Литература	Наш расчет	Расчет из [3]
2	A	0,0050	[19]	0,0054	0,0113
	B	0,0423	[19]	0,0410	0,0391
3	A	-0,0233	[20]	-0,0220	-0,0245
	B	0,0218	[20]	0,0087	0,1097
4	A	0,0240	[21]	0,0341	0,0368
	B	0,0155	[21]	0,0179	0,0208
5	A	0,0497	[20]	0,0431	0,0310
	B	-0,0088	[20]	0,0011	-0,0926
6	A	-0,0366	[20]	-0,0312	-0,0201
	B	0,0047	[20]	0,0094	0,0431

Таблица 6

Колебательно-вращательные постоянные $\alpha_\lambda^B, \alpha_\lambda^C$ молекулы CHD_3 (в см^{-1})

λ		Эксперимент	Литература	Наш расчет	Расчет из [3]
1	B	0,0179	[24]	0,0168	0,0177
	C	0,0090	[24]	0,0072	0,0097
2	B	0,0176	[25]	0,0151	0,0167
	C	0,0222	[25]	0,0219	0,0216
3	B	0,0115	[28]	0,0123	0,5095
	C	-0,0106	[28]	-0,0098	-0,0106
4	B	-0,0594	[26]	0,0194	0,0208
	C	0,0233	[26]	0,0158	0,0155
5	B	-0,0046	[27]	-0,0040	-0,0050
	C	-0,0206	[27]	-0,0164	-0,0176
6	B	-0,0006	[28]	-0,0012	-0,2506
	C	0,0283	[28]	0,0248	0,0251

В табл. 6 представлены результаты предсказательных расчетов для молекулы CHD_3 . Видно, что для полос $\nu_1, \nu_2, \nu_4, \nu_5$ наши результаты близки к расчету [3] и в основном хорошо согласуются с экспериментальными данными. Необходимо отметить, что $\alpha_\lambda^{B,C}$ (эксп.) параметры в [24–27] определялись в рамках безрезонансной модели и при более корректной обработке экспериментальных данных могут быть улучшены. В связи с этим будет улучшаться соответствие результатов расчета экспериментальным данным. В пользу такого утверждения говорит и тот факт что для полос ν_3 и ν_6 , экспериментальные данные для которых обрабатывались в рамках модели, учитывающей резонанс [28], результаты наших предсказательных расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Все вышесказанное позволяет надеяться, что полученный в данной работе потенциал является корректным и может быть использован в задачах как молекулярной спектроскопии, так и атмосфер-

ной оптики. Окончательный же вывод о возможностях полученного результата можно, видимо, сделать лишь после расчетов реальных спектров, которые авторы предполагают провести в ближайшем будущем.

1. Fogarasi G., Pulay P. *Vibrational Spectra and Structure.*/Ed. J.R. Durig. Elsevier. 1985. 286 p.
2. Raynes W.T., Lazzaretti P., Zanasi R., Sadlej A. J., Fouler P.W. //Mol. Phys. 1987. V. 60. P. 509.
3. Gray D.L., Robiette A.G. //Mol. Phys. 1979. V. 37. P. 1901.
4. Абонажд А. These d'etat. Dijon. France. 1984. 119 p.
5. Макушкин Ю.С., Савельев В.Н., Улеников О.Н. //Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 48. С. 480.
6. Brodersen S., Lolck J.-E. //J. Mol. Spectrosc. 1987. V. 126. P. 405.
7. Жилинский Б.И., Перевалов В.И., Тютерев В.Г. Метод неприводимых тензорных операторов в теории спектров молекул. Новосибирск: Наука. 1987. 231 с.
8. Улеников О.Н. //J. Mol. Spectrosc. 1986. V. 119. P. 144.
9. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Изотопозамещение в многоатомных молекулах. Новосибирск: Наука. 1985. 159 с.
10. Necht K. //J. Mol. Spectrosc. 1960. V. 5. P. 355.
11. Cheglovkov A.E., Ulenikov O.N., Zhilyakov A.S., Cherepanov V.N., Makushkin Yu.S., Malikova A.B. //Compt. Enhanc. Spectrosc. 1988 (в печати).
12. Poussique G., Pascaud E., Champion J.-P., Pierre G. //J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 93. P. 351.
13. Deroche J.C., Guelachvili G. //J. Mol. Spectrosc. 1975. V. 56. P. 76.
14. Deroche J.C., Graner G., Cabana A. //J. Mol. Spectrosc. 1975. V. 57. P. 331.
15. Deroche J.C., Pinson P. //J. Mol. Spectrosc. 1975. V. 58. P. 229.
16. Deroche J.C., Graner G., Bendtsen J., Brodersen S. //J. Mol. Spectrosc. 1976. V. 62. P. 68.
17. Morillon-Chapey M., Alamichel C. //Can. J. Phys. 1973. V. 51. P. 2189.
18. Akiyama M., Nakagawa T., Kuchitsu K. //J. Mol. Spectrosc. 1977. V. 64. P. 109.
19. Richardson E.H., Brodersen S., Krause L., Welsh H.L. //J. Mol. Spectrosc. 1962. V. 8. P. 406.
20. Tarrago G., Delaveau M., Fusina L., Guelachvili G. //J. Mol. Spectrosc. 1987. V. 126. P. 149.
21. Betrencourt-Stirneemann C., Alamichel C., Graner G. //C. r. hebd. Seanc. Acad. Sci., Paris. 1967. V. B265. P. 549.
22. Pinkley L.W., Narahari Rao K., Tarrago G., Poussique G., Dang-Nhu M. //J. Mol. Spectrosc. 1977. V. 68. P. 195.
23. Tarrago G., Narahari Rao K., Pinkley L.W. //J. Mol. Spectrosc. 1980. V. 79. P. 31.
24. Rea D.G., Thompson H.W. //Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. P. 1304.
25. Jennings D.E., Blass W.E. //J. Mol. Spectrosc. 1975. V. 55. P. 445.
26. Kattenberg H.W., Brodersen S. //J. Mol. Spectrosc. 1976. V. 59. P. 126.
27. Dupre-Maquaire J., Dupre J., Tarrago G. //J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 90. P. 63.
28. Dupre-Maquaire J., Tarrago G. //J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 96. P. 156.

Институт оптики атмосферы
СО АН СССР, Томск
Томский госуниверситет
им. В.В. Куйбышева

Поступила в редакцию
1 августа 1988 г.

A.S. Zhilyakov, Yu.S. Makushkin, A.B. Malikova, O.N. Ulenikov, A.E. Cheglovkov, V.N. Cherepanov. **The CH₄ Intramolecular Potential Function.**

The anharmonic $k_{\text{анв}}$ -constants of the methane intramolecular potential function are derived from experimental tetrahedral splitting, rotational, and resonance parameters of the CH₄ and CH₂D₂ molecules. The correctness of the potential obtained is illustrated. The spectroscopic constants for CH₃D and CHD₃ are predicted.