

01
RKR-потенциалы молекул $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, ^{16}OH в основном электронном состоянии

© Ю.Г. Борков¹, О.Н. Сулакшина¹, С.В. Козлов²,
Т.И. Величко³

¹ Институт оптики атмосферы Сибирского отделения РАН,
63405 Томск, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

³ Тюменский индустриальный университет,
625000 Тюмень, Россия

e-mail: geo@iao.ru, son@iao.ru, sevlakoz@phys.chem.msu.ru, tivel@list.ru

Поступило в редакцию 15.06.2020 г.

В окончательной редакции 15.06.2020 г.

Принято к публикации 18.08.2020 г.

Параметры типа Данхэма, полученные из глобальной обработки экспериментальных колебательно-вращательных и вращательных частот переходов молекул $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ и ^{16}OH , использованы для построения RKR-кривых потенциальной энергии. Поточечно определенные потенциалы аппроксимированы разложениями по переменной $z_s = (r - r_e)/r$. Проведены неэмпирические расчеты функций потенциальной энергии указанных молекул с помощью программы MOLPRO. Полученные результаты сравниваются с литературными данными.

Ключевые слова: параметры Данхэма, RKR-потенциал, молекулы $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, ^{16}OH .

DOI: 10.21883/OS.2020.12.50312.175-20

Введение

Для численного решения колебательно-вращательного уравнения Шредингера и вычисления вероятностей переходов необходимо знание внутримолекулярного потенциала. Построение достоверной потенциальной кривой с помощью модельного потенциала требует достаточной гибкости потенциала (многопараметрический либо кусочный потенциалы) и притяжения максимального количества экспериментальных данных. Поэтому несомненный интерес представляет возможность восстановления потенциала из экспериментальных данных хорошо известным методом Ридберга–Клейна–Риса (RKR), развитого для двухатомных молекул [1–4]. Данный метод позволяет провести поточечное построение потенциала на основе спектроскопических параметров Данхэма, т. е. вычислить точки поворота движения ядер в состояниях с заданным значением колебательного квантового числа. В свою очередь спектроскопические параметры Данхэма могут быть определены из экспериментальных значений колебательно-вращательных уровней энергии или частот переходов. Для двухатомных стабильных радикалов необходимые для построения потенциала RKR постоянные Данхэма, как правило, определяются из спектроскопических параметров, найденных для каждого колебательного состояния на основе обработки экспериментальных данных. Следует отметить, что наличие точной и надежной спектроскопической информации об энергетических уровнях практически во всем диапазоне энергий от дна потенциальной ямы

до границы диссоциации в основном электронном состоянии является необходимым условием построения потенциала.

В настоящей работе определены RKR-потенциалы для радикалов $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ и ^{16}OH в основном электронном состоянии, а также выполнены *ab initio* расчеты потенциалов. Проведено сравнение полученных результатов с известными данными [5,6]. Расчеты RKR-потенциалов выполнены на основе новых значений параметров Данхэма [7,8], найденных авторами ранее путем глобальной обработки доступных в литературе частот вращательных и колебательно-вращательных переходов указанных молекул в основном электронном состоянии.

Методы и результаты

Спектроскопические параметры, полученные из анализа и обработки центров линий спектров исследуемых молекул $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ и ^{16}OH в ИК и МВ диапазонах [7,8], позволили рассчитать их поточечные потенциалы, используя метод RKR. Согласно этому методу, поворотные точки колебательного движения молекулы АВ с приведенной массой

$$\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$$

вычисляются как

$$r_{\min}(v) = C \left(\sqrt{f^2 + \frac{f}{g}} - f \right),$$

$$r_{\max}(v) = C \left(\sqrt{f^2 + \frac{f}{g}} + f \right),$$

где

$$f = \int_{v_{\min}}^v \frac{dv'}{\sqrt{G(v) - G(v')}},$$

$$g = \int_{v_{\min}}^v \frac{B(v')dv'}{\sqrt{G(v) - G(v')}},$$

$$C = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \mu}}, \quad (1)$$

h — постоянная Планка, c — скорость света в вакууме, μ — приведенная масса молекулы. Колебательный терм $G(v)$ и вращательная постоянная $B(v)$ рассчитываются через коэффициенты Данхэма Y_{m0} , Y_{m1} :

$$G(v) = Y_{10}(v + 0.5) + Y_{20}(v + 0.5)^2 + \dots,$$

$$B(v) = Y_{01} + Y_{11}(v + 0.5) + Y_{21}(v + 0.5)^2 + \dots$$

При вычислении интегралов (1), содержащих особую точку при $v' = v$, мы следовали подходу, изложенному в работе [4], примененному ранее к вычислению поточечного потенциала молекулы CO [9]. Нижний предел интегрирования v_{\min} вычислялся [10,11] из условия равенства нулю колебательной энергии $E_v = Y_{00} + G(v)$ при $v = v_{\min}$, а Y_{00} определяется по приближенной формуле [4].

Значения параметров Y_{m0} , Y_{m1} были взяты из работ [7,8]. Поворотные точки для $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ были рассчитаны до колебательного квантового числа $v_{\max} = 22$, что соответствует максимальному колебательному уровню, на который зарегистрированы колебательно-вращательные переходы. В случае молекулы ^{16}OH максимальным колебательным состоянием, для которого известны надежные экспериментальные данные, стало $v_{\max} = 10$.

Используемые в расчете спектроскопические параметры Данхэма представлены в табл. 1, 2. Рассчитанные колебательные энергии и поворотные межъядерные расстояния для рассматриваемых молекул приведены в табл. 3, 4. Графики потенциальных кривых представлены на рис. 1, 2.

Для аналитического представления потенциальных кривых была проведена аппроксимация RKR-точек разложением

$$V(r) = a_0 z^2 \left(1 + \sum_1^n a_i z^i \right)$$

Таблица 1. Параметры Данхэма $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$

Параметр	Y_{m0}, cm^{-1}	Параметр	Y_{m1}, cm^{-1}
Y_{10}	0.1904136E+04	Y_{01}	0.170489E+01
Y_{20}	-0.140893E+02	Y_{11}	-0.17547E-01
Y_{30}	0.1025E-01	Y_{21}	-0.112E-04
Y_{40}	-0.171E-03	Y_{31}	-0.81E-06
Y_{50}	-0.92E-05	Y_{41}	0.337E-07
Y_{60}	-0.187E-06	Y_{51}	-0.263E-08
Y_{70}	-0.56E-08		

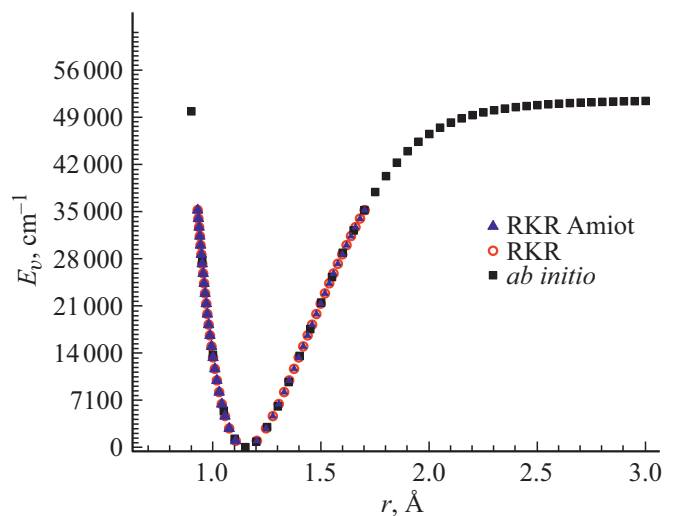


Рис. 1. Кривые потенциальной энергии $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. На рисунке треугольниками обозначены поворотные точки потенциала RKR из работ [5,6]; кружками обозначены поворотные точки потенциала RKR, полученного в настоящей работе; квадратами обозначены точки *ab initio* потенциала из настоящей работы.

по переменной $z_S = (r - r_e)/r$ [12], которое позволяет адекватно отразить поведение потенциальной функции на больших межъядерных расстояниях, соответствующих высоковольтным колебательным уровням. При аппроксимации варьировались степень полинома n , коэффициенты a_i и равновесное межъядерное расстояние r_e . Для обеих молекул результаты аппроксимации и стандартные отклонения, показывающие точность аппроксимации, приведены в табл. 5. На рис. 3, 4 изображены относительные отклонения колебательных энергий, рассчитанных по аппроксимирующим коэффициентам, от их RKR-значений. Как видно, точность аппроксимации для ^{16}OH несколько хуже, чем для $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$.

Отсутствие доступной информации о потенциалах, рассчитанных из первых принципов, заставило авторов выполнить *ab initio* расчеты для рассматриваемых молекул. Неэмпирические расчеты проведены в пакете MOLPRO 2010 [13]. Для описания атомов H, N и O

Таблица 2. Параметры Данхэма ^{16}OH

Параметр	Y_{m0}, cm^{-1}	Параметр	Y_{m1}, cm^{-1}
Y_{10}	$0.37384046E+04$	Y_{01}	$0.1889458E+02$
Y_{20}	$-0.84809E+02$	Y_{11}	-0.7223
Y_{30}	0.508	Y_{21}	$0.593E-02$
Y_{40}	$-0.145E-01$	Y_{31}	$-0.1E-03$
Y_{50}	$-0.203E-02$	Y_{41}	$-0.59E-04$
Y_{60}	$0.99E-04$	Y_{51}	$0.46E-05$
Y_{70}	$-0.629E-05$	Y_{61}	$-0.287E-06$

Таблица 3. RKR-потенциал $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$

v	E_v, cm^{-1}	$r_{\min}, \text{Å}$	$r_{\max}, \text{Å}$
0	948.648390	1.104944	1.202651
1	2824.638176	1.074749	1.245029
2	4672.535849	1.055458	1.276676
3	6492.392116	1.040622	1.304045
4	8284.250292	1.028377	1.329006
5	10048.144657	1.017876	1.352414
6	11784.098585	1.008647	1.374747
7	13492.122407	1.000399	1.396304
8	15172.210982	0.992934	1.417291
9	16824.340961	0.986115	1.437856
10	18448.467686	0.979839	1.458113
11	20044.521736	0.974027	1.478151
12	21612.405052	0.968618	1.498046
13	23151.986643	0.963564	1.517861
14	24663.097824	0.958825	1.537656
15	26145.526976	0.954369	1.557482
16	27599.013780	0.950169	1.577390
17	29023.242918	0.946202	1.597430
18	30417.837192	0.942449	1.617653
19	31782.350045	0.938893	1.638111
20	33116.257463	0.935521	1.658860
21	34418.949204	0.932320	1.679959
22	35689.719357	0.929279	1.701475

Таблица 4. RKR-потенциал ^{16}OH

v	E_v, cm^{-1}	$r_{\min}, \text{Å}$	$r_{\max}, \text{Å}$
0	1851.007380	0.882642	1.079877
1	5421.386590	0.830227	1.178172
2	8826.182960	0.798915	1.257068
3	12067.320200	0.776070	1.329415
4	15145.899570	0.758082	1.399100
5	18062.023880	0.743332	1.468102
6	20814.581450	0.730934	1.537791
7	23400.957670	0.720353	1.609365
8	25816.641790	0.711240	1.684104
9	28054.696590	0.703361	1.763592
10	30105.058660	0.696558	1.850017

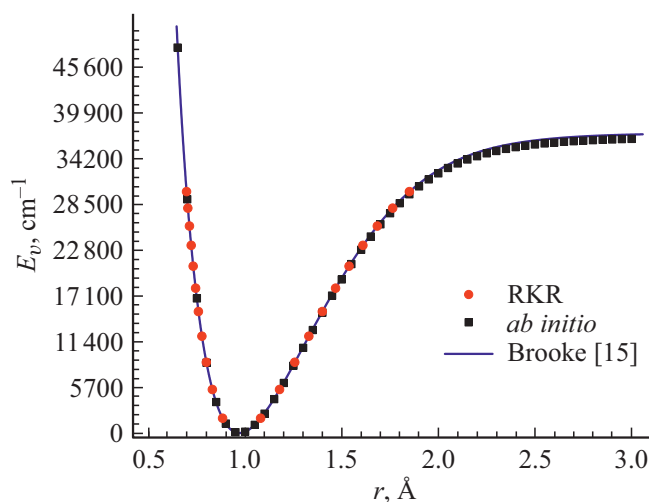


Рис. 2. Кривые потенциальной энергии ^{16}OH . На рисунке сплошной линией обозначен потенциал RKR из работы [15]; кружками обозначены поворотные точки потенциала RKR, полученного в настоящей работе; квадратами обозначены точки *ab initio* потенциала из настоящей работы.

Таблица 5. Параметры аппроксимирующих функций для RKR-потенциалов

Параметр	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	^{16}OH
$r_e, \text{Å}$	1.1507794 (15)	0.970029(15)
a_0, cm^{-1}	531663.3(79)	184703.8(257)
a_1	-0.91619(26)	-0.2639(12)
a_2	-0.63229(92)	-0.3588(39)
a_3	0.2123(80)	-0.230(13)
a_4	0.645(22)	-0.486(36)
a_5	-1.195(75)	-0.832(47)
a_6	-5.62(20)	-0.262(110)
Стандартное отклонение, cm^{-1}	0.16	0.76

Примечание. В круглых скобках указаны стандартные отклонения σ в единицах последней значащей цифры.

использовали базис *cc-pV6Z* [14]. Для учета статической электронной корреляции применяли метод многоконфигурационного самосогласованного поля в полном активном пространстве с оптимизацией только для основного состояния $X^2\Pi$. Для молекулы OH в активное пространство были включены орбитали $(2-5)\Sigma$ и $(1)\Pi$, а для молекулы NO — $(3-6)\Sigma$ и $(1-2)\Pi$. Остовные орбитали были заморожены. Для учета динамической корреляции использовали метод конфигурационного взаимодействия в многоссылочной формулировке. Полученная в рамках метода конфигурационного взаимодействия энергия приведена в качестве функций потенциальной энергии (ФПЭ) (Приложения 1,2), соответствующие

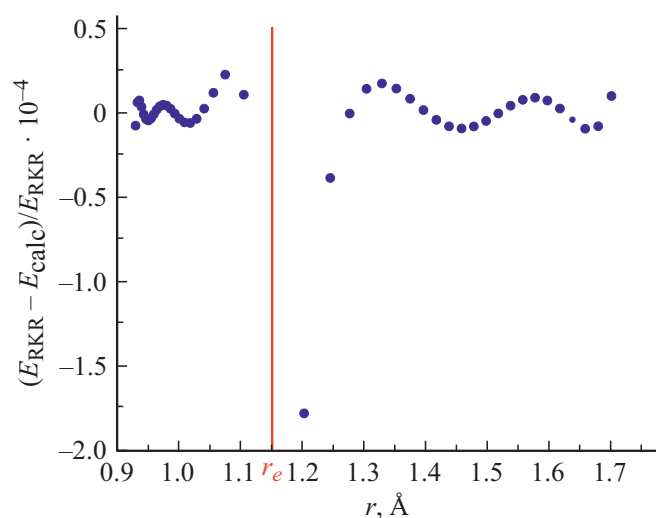


Рис. 3. Относительные отклонения колебательных энергий, рассчитанных по аппроксимирующим коэффициентам, от RKR-значений для $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$.

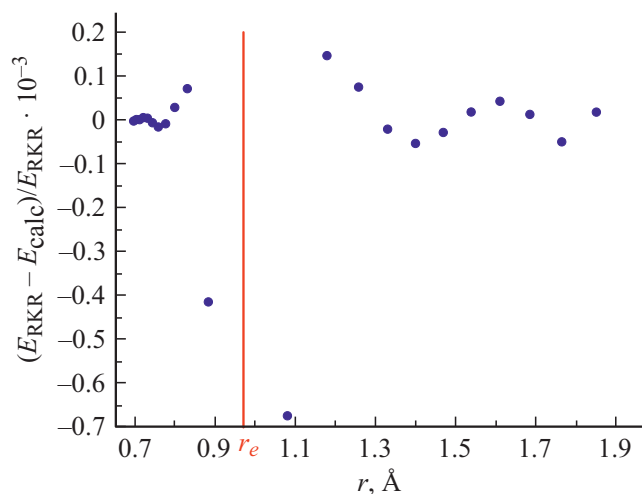


Рис. 4. Относительные отклонения колебательных энергий, рассчитанных по аппроксимирующим коэффициентам, от RKR-значений для ^{16}OH .

волновые функции были использованы для расчета матричных элементов.

Рассчитанные ФПЭ были сдвинуты параллельным переносом, чтобы минимум соответствовал принятой в эксперименте точке отсчета $T_e = E(R_e) = 0$. Для обеих молекул рассчитанные ФПЭ отлично согласуются с эмпирическими RKR-потенциалами, как показано на рис. 1, 2. Так, для молекулы $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ различие между приведенными потенциалами не превышает 0.1%. На рис. 2 для молекулы ^{16}OH представлено сравнение потенциалов RKR и рассчитанных *ab initio* с потенциалом RKR из работы [15]. При сравнении потенциал из работы [15] также был сдвинут параллельным переносом так, чтобы его минимум соответствовал нулевой энергии.

Следует отметить, что при сравнении потенциалов RKR совпадение составляет порядка 0.01%, в то время как различие между расчетом *ab initio* и RKR-потенциалом достигает 1%.

В работе также были рассчитаны функции спин-орбитального расщепления для состояния $X^2\Pi$ с использованием встроенных в программу одноэлектронных операторов. Для оценки качества рассчитанных функций спин-орбитального расщепления $\xi(R)$ был проведен расчет расщепления для всех колебательных уровней:

$$A(v) = \langle \chi_v(R) | \xi(R) | \chi_v(R) \rangle,$$

где χ_v — волновая функция колебательного уровня v , полученная при решении радиального уравнения Шредингера с рассчитанными ФПЭ. Подробности методики расчета можно найти в работе [16]. Для обеих молекул расчетные значения $A(v)$ оказались несколько меньше эмпирических значений [7,8]: для молекулы OH на 1%, а для NO — на 8%. Полученные ФПЭ и спин-орбитальное расщепление приведены в Приложениях 1 и 2.

Заключение

На основе новых данных по коэффициентам Данхэма для радикалов $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ и ^{16}OH , найденных путем глобальной обработки экспериментальных частот вращательных и колебательно-вращательных переходов, рассчитаны новые потенциалы RKR. Сравнение новых потенциалов с известными ранее [5,6,15] показало, что несмотря на различия в значениях коэффициентов Данхэма, используемых для расчета, совпадение потенциалов лежит в пределах 0.01%. Для оценки потенциалов в области, близкой к диссоциации, выполнены *ab initio* расчеты потенциалов и функций спин-орбитального расщепления. Показано, что *ab initio* расчеты совпадают с найденными эмпирическими потенциалами RKR для $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ и ^{16}OH в пределах 0.1% и 1% соответственно. Найденные RKR-потенциалы аппроксимированы рядами по переменной $z_S = (r - r_e)/r$. Полученные параметры аппроксимации могут быть использованы для расчета как спектроскопических характеристик молекулы, так и термодинамических функций при моделировании физико-химических процессов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госбюджетных проектов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Приложение 1. Функция потенциальной энергии и спин-орбитальное расщепление колебательных уровней молекулы $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$

$r, \text{Å}$	E_v, cm^{-1}	$\xi/2, \text{cm}^{-1}$
0.80	132651.70	26.89
0.90	50547.33	41.59
0.95	28182.21	46.84
1.00	13903.04	50.64
1.05	5478.20	53.33
1.10	1253.38	55.15
1.15	2.00	56.47
1.20	815.94	57.14
1.25	3025.04	57.44
1.30	6137.32	57.46
1.35	9793.70	57.17
1.40	13733.63	56.62
1.45	17768.58	55.81
1.50	21762.07	54.68
1.55	25614.58	53.19
1.60	29252.68	51.27
1.65	32621.90	48.90
1.70	35682.67	46.12
1.75	38409.16	43.03
1.80	40790.24	39.87
1.85	42830.47	36.88
1.90	44549.00	34.27
1.95	45975.87	32.12
2.00	47146.93	30.43
2.05	48099.47	29.15
2.10	48869.25	28.20
2.15	49488.79	27.51
2.20	49986.47	27.01
2.25	50386.37	26.65
2.30	50708.45	26.39
2.35	50968.83	26.20
2.40	51180.45	26.06
2.45	51353.46	25.96
2.50	51495.84	25.89
2.55	51613.85	25.84
2.60	51712.33	25.80
2.65	51795.07	25.77
2.70	51865.06	25.75
2.75	51924.65	25.74
2.80	51975.72	25.72
2.85	52019.77	25.72
2.90	52057.98	25.71
2.95	52091.38	25.71
3.00	52120.73	25.70
3.20	52209.24	25.70
3.40	52268.01	25.70
3.60	52307.52	25.71
3.80	52332.39	25.71
4.00	52346.76	25.71
4.20	52354.58	25.72
4.40	52358.79	25.72
4.60	52361.16	25.72
4.80	52362.63	25.72
5.00	52363.64	25.72

Приложение 2. Функция потенциальной энергии и спин-орбитальное расщепление колебательных уровней молекулы ^{16}OH

$r, \text{Å}$	E_v, cm^{-1}	$\xi/2, \text{cm}^{-1}$
0.60	74846.55	70.43
0.65	48074.00	69.73
0.70	29145.71	69.22
0.75	16786.42	68.94
0.80	8764.58	68.77
0.85	3853.27	68.70
0.90	1174.35	68.70
0.95	93.56	68.76
1.00	150.65	68.96
1.05	1010.01	69.08
1.10	2410.09	69.64
1.15	4214.91	69.74
1.20	6242.42	69.84
1.25	8400.99	69.94
1.30	10618.29	70.05
1.35	12839.02	70.13
1.40	15021.30	70.21
1.45	17133.67	70.24
1.50	19152.71	70.22
1.55	21061.36	70.15
1.60	22847.54	69.9
1.65	24503.26	69.73
1.70	26023.96	69.37
1.75	27408.05	68.90
1.80	28656.62	68.30
1.85	29773.13	67.59
1.90	30763.08	66.75
1.95	31633.75	65.82
2.00	32393.74	64.80
2.05	33052.58	63.72
2.10	33620.31	62.62
2.15	34107.04	61.51
2.20	34522.59	60.42
2.25	34876.21	59.37
2.30	35176.43	58.39
2.35	35430.90	57.47
2.40	35646.38	56.65
2.45	35828.78	55.89
2.50	35983.18	55.21
2.55	36113.92	54.61
2.60	36224.69	54.08
2.65	36318.62	53.61
2.70	36398.34	53.21
2.75	36466.06	52.85
2.80	36523.64	52.55
2.85	36573.87	52.29
2.90	36615.43	52.06
2.95	36650.05	51.87
3.00	36681.17	51.71
3.20	36764.46	51.26
3.40	36809.70	51.03
3.60	36834.75	50.91
3.80	36848.90	50.85
4.00	36857.10	50.82

Приложение 2. Продолжение

r , Å	E_v , cm ⁻¹	$\xi/2$, cm ⁻¹
4.20	36861.98	50.80
4.40	36864.99	50.80
4.60	36866.91	50.79
4.80	36868.18	50.79
5.00	36869.06	50.79

Список литературы

- [1] Rydberg R.Z. // *Physik*. 1932. V. 73. P. 376. doi.org/10.1007/BF01341146
- [2] Klein O.Z. // *Physik*. 1932. V. 76. P. 226. doi.org/10.1007/BF01341814
- [3] Rees A.L.G. // *Proc. Phys. Soc. A*. 1947. V. 59. P. 998–1008.
- [4] Mantz A.W., Watson J.K.G., Rao K.N., Albritton D.L., Schmeltekopf A.L., Zare R.N. // *J. Mol. Spectrosc.* 1971. V. 39. N 1. P. 180–184.
- [5] Amiot C., Verges J. // *J. Mol. Spectrosc.* 1980. V. 81. P. 424.
- [6] Amiot C. // *J. Mol. Spectrosc.* 1982. V. 94. P. 150.
- [7] Sulakshina O.N., Borkov Yu.G. // *Molec. Phys.* 2018. V. 116. P. 3519–3529.
- [8] Sulakshina O.N., Borkov Yu.G. // XIX Symposium on high resolution molecular spectroscopy, Nizhny Novgorod, 2019. P. 150.
- [9] Velichko T.I., Mikhailenko S.N. // *Opt. Spectrosc.* 2015. V. 118. P. 6–10.
- [10] Kaiser E.W.J. // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. P. 1686–1703.
- [11] Kirschner S.M., Watson J.K.G. // *J. Mol. Spectrosc.* 1973. V. 47. P. 234–242.
- [12] Simons G., Parr R.G., Finlan J.M. // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. P. 3229–3234.
- [13] Werner H.J. et al. MOLPRO. version 2010.1. <http://www.molpro.net>
- [14] Wilson A.K., van Mourik T., Dunning Jr. T.H. // *J. Mol. Str.: THEOCHEM*. 1996. V. 388. P. 339–349.
- [15] Brooke J.S.A., Bernath P.F., Western C.M., Sneden C., Afşar M., Li G., Gordon I.E. // *JQSRT*. 2016. V. 168. P. 142–157.
- [16] Meshkov V.V., Stolyarov A.V., Le Roy R.J. // *Phys. Rev. A*. 2008. V. 78. N 5. P. 052510.