

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194

**Сдвиг колебательных полос при изотопозамещении
в молекулах****А.Д. Быков, Б.А. Воронин, А.С. Дударенок, Е.Р. Половцева****Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 24.02.2021 г.

Рассматриваются применение теории возмущений Рэлея–Шредингера высоких порядков и суммирование рядов методом аппроксимантов Паде–Эрмита для вычисления колебательных уровней энергии изотопозамещенных молекул. В качестве примера рассчитываются уровни изотопологов воды. Обнаружено, что ряды теории возмущений расходятся как при замещении водорода на дейтерий или тритий, так и при замещении «тяжелого» атома кислорода ($O^{16} \rightarrow O^{18}$). Показано, что применение аппроксимантов Паде–Эрмита позволяет рассчитать изотопические сдвиги уровней достаточно точно при любом изотопозамещении, сохраняющем и понижающем симметрию молекулы.

Ключевые слова: изотопический сдвиг колебательных уровней, теория возмущений Рэлея–Шредингера, суммирование расходящихся рядов теории возмущений; isotopic shift of vibrational levels, Rayleigh–Schrödinger perturbation theory, summation of divergent series of perturbation theory.

Введение

Изотопический эффект играет значительную роль в исследованиях строения и свойств молекул [1–6]. Измерения и анализ спектров поглощения, излучения и рассеяния изотопозамещенных молекул позволяют определить структуру молекулы, изучить внутреннее силовое поле, определить дипольный момент. Данные о колебательно-вращательных состояниях и спектрах изотопных модификаций молекул необходимы для решения широкого круга научных и технических задач, например для разработки методов разделения изотопов. Для атмосферной спектроскопии существенно, что линии изотопологов воды, углекислого газа, метана и других атмосферных и загрязняющих атмосферу газов могут попадать в окна или микроокна прозрачности и определять поглощение в них.

При некотором упрощении (отсутствие релятивистских, спиновых эффектов и др.) гамильтониан, описывающий квантовые состояния молекулы, можно представить в виде

$$H = \sum_{N\alpha} \frac{P_{N\alpha}^2}{2m_N} + V, \quad (1)$$

где $P_{N\alpha} = -i\hbar\partial/\partial x_{N\alpha}$ – оператор импульса, $x_{N\alpha}$ – декартовы координаты N -го ядра ($\alpha = x, y, z$); m_N – масса ядра. В приближении Борна–Оппенгеймера функция потенциальной энергии V не зависит

и является общей для всех изотопных модификаций. Это позволяет представить гамильтониан изотопозамещенной молекулы, в которой ядра с массой m_N замещены изотопами с массами m'_N , в виде суммы

$$H' = \sum_{N\alpha} \frac{P_{N\alpha}^2}{2m'_N} + V = H + \Delta H, \quad (2)$$

где оператор

$$\Delta H = - \sum_{N\alpha} \frac{m'_N - m_N}{2m'_N m_N} P_{N\alpha}^2 \quad (3)$$

описывает все эффекты изотопозамещения. Для анализа этих эффектов удобно ввести параметры

$$\mu_N = \frac{m'_N - m_N}{m'_N}, \quad (4)$$

представляющие относительное изменение массы замещаемых атомов. Поскольку различие в массах изотопов обычно мало по сравнению с самими массами ($|m'_N - m_N| \ll m'_N$), то при замещении тяжелых атомов ($m_N \gg 1$) величины μ_N являются малыми и оператор ΔH можно рассматривать как малое возмущение, ограничиваясь в расчетах первым и вторым порядками теории возмущений Рэлея–Шредингера (ТВРШ).

Теория возмущений уже применялась ранее для вычисления энергетических уровней изотопных модификаций различных молекул в случае замещения достаточно тяжелых атомов [3–6]. Например, замещение ^{12}C на изотоп ^{13}C в CO_2 ($\mu = 0,07$)

* Александр Дмитриевич Быков (BYKOV@iao.ru); Борис Александрович Воронин (vba@iao.ru); Анна Сергеевна Дударенок (dudaryon@iao.ru); Елена Рудольфовна Половцева (polovceva.e@mail.ru).

приводит к сдвигу порядка $10^1-10^2 \text{ см}^{-1}$ для колебательных полос, что составляет малую величину по отношению к колебательной энергии ($\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$); в этом случае применение ТВРШ, по-видимому, вполне оправдано. При замещении атомов водорода на дейтерий относительное изменение массы составляет $\sim 0,5$, и вычисление уровней с помощью теории возмущений оказывается под вопросом. Очевидно, что в этом случае необходимо учитывать поправки высоких порядков, а также использовать какие-то способы суммирования рядов при их расходимости (см., например, [6–8]).

В настоящей работе суммирование расходящихся рядов методом аппроксимантов Паде–Эрмита применяется для определения колебательных уровней энергии изотопозамещенных молекул. Для этого используется простая модель квартичного силового поля молекулы H_2^{16}O с параметрами, определенными *ab initio* расчетами. Эта модель позволяет, с одной стороны, учесть особенности молекулы и, с другой стороны, определять энергетические уровни сравнительно простыми численными расчетами. Использование более точных моделей, в частности функции потенциальной энергии, описывающей энергетический спектр на уровне точности измерений, значительно усложняет вычисления, не влияя на основные результаты и выводы. В настоящей работе показано, что применение алгебраических аппроксимантов Паде–Эрмита в комбинации с поправками ТВРШ высоких порядков дает возможность единым способом на основе одной функции потенциальной энергии изучать эффекты изотопозамещения независимо от его вида при большом или малом относительном изменении массы замещаемого атома.

При анализе изотопических эффектов необходимо учитывать ряд специфических эффектов, например изменение симметрии молекулы при изотопозамещении. Так, в молекуле метана, имеющей симметрию T_d , колебательные частоты типа E , F_1 , F_2 вырождены. При замещении двух атомов водорода на дейтерий изотопозамещенная молекула CH_2D_2 имеет более низкую группу симметрии – C_{2v} . При этом снимаются вырождение колебательных частот и сдвиги колебательных уровней; волновые функции должны описываться с помощью теории возмущений для вырожденных состояний. Также необходимо заметить, что и при симметричном изотопозамещении, когда симметрия молекулы не меняется, необходимо учитывать наличие близких колебательных частот – так называемые случайные резонансы. Резонансное перемешивание состояний приводит к сильному изменению изотопических сдвигов центров полос и центров колебательно-вращательных линий по сравнению с переходами между невозмущенными состояниями.

1. Промежуточный гамильтониан изотопозамещенной молекулы

Гамильтониан (2) изотопозамещенной молекулы можно записать в удобном виде, используя нор-

мальные колебательные переменные и молекулярную систему координат, выбранные в соответствии с условиями Экарта для основной молекулы. Вследствие соотношения (2) гамильтониан можно представить в виде

$$H' = H + \Delta H. \quad (5)$$

Здесь

$$H = \frac{1}{2} \sum_i (P_i^2 + \lambda Q_i^2) + V_a(Q) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}(Q) (J_\alpha - G_\alpha)(J_\beta - G_\beta) - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}(Q) \quad (6)$$

– хорошо известный гамильтониан Вильсона–Говарда–Ельяшевича–Уотсона основной молекулы, где $\lambda_i = (2\pi c \omega_i)^2$, ω_i – частоты нормальных колебаний; $P_i = -i\hbar \partial / \partial Q_i$, Q_i – нормальные колебательные координаты основной молекулы; $V_a(Q)$ – ангармоническая часть потенциальной функции; J_α – компоненты оператора углового момента; $\mu_{\alpha\beta}(Q)$ – элементы тензора обратных моментов инерции; $G_\alpha = \sum_{i,j} \xi_{ij}^\alpha Q_i P_j$ – компоненты оператора колебательного момента, ξ_{ij}^α – постоянные Кориолиса.

Очевидно, что оператор ΔH в (5) описывает все эффекты, вызванные изотопозамещением. Гамильтониан (5) обычно называют «промежуточным» гамильтонианом. Оператор ΔH имеет вид [3, 9]:

$$\Delta H = - \sum_N \frac{m'_N - m_N}{2m'_N} \sum_{\alpha ij} l_{N\alpha i} l_{N\alpha j} P_i P_j + \sum_{\alpha\beta} (J_\alpha - G_\alpha) \Delta \mu_{\alpha\beta}(Q) (J_\beta - G_\beta) - \frac{\hbar^2}{4} \sum_{\alpha} \Delta \mu_{\alpha\alpha}(Q) + \sum_{\alpha i} [(J_\alpha - G_\alpha) \theta_{\alpha i}(Q) P_i + P_i \theta_{\alpha i}(Q) (J_\alpha - G_\alpha)]. \quad (7)$$

Здесь $l_{N\alpha i}$ – элементы матрицы форм колебаний; $\Delta \mu_{\alpha\beta}(Q)$ и $\theta_{\alpha i}(Q)$ – функции нормальных координат. Согласно [4, 5, 8],

$$\Delta \mu_{\alpha\beta}(Q) = - \sum_N \frac{m'_N - m_N}{2m'_N} \times \sum_{\gamma\delta} (\mathbf{I}^{\prime-1})_{\alpha\gamma} m_N \left[\delta_{\gamma\delta} \sum_{\tau} (r_{N\tau}^0)^2 - r_{N\gamma}^0 r_{N\delta}^0 \right] (\mathbf{I}^{\prime-1})_{\delta\beta}, \quad (8)$$

$$\theta_{\alpha i}(Q) = - \sum_N \frac{m'_N - m_N}{2m'_N} m_N^{1/2} \sum_{\beta} (\mathbf{I}^{\prime-1})_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\delta} \epsilon_{\beta\gamma\delta} l_{N\gamma} r_{N\delta}^0, \quad (9)$$

где $r_{N\tau}^0$ – равновесные координаты N -го атома в молекулярной системе координат; $\epsilon_{\beta\gamma\delta}$ – единичный антисимметричный тензор; \mathbf{I}^{\prime} – матрица моментов инерции [10].

Происхождение и физический смысл слагаемых в правой части (7) очевидны. Первое слагаемое

обусловлено различием кинетической энергии колебаний ядер изотопной и основной молекул. Это слагаемое возникает вследствие того, что координаты Q_i не являются нормальными колебательными координатами для изотопозамещенной молекулы, в результате в промежуточном гамильтониане присутствуют перекрестные слагаемые по операторам импульса. Второе и третье слагаемые связаны с изменением моментов инерции при изотопозамещении, последнее слагаемое обусловлено изменением энергии колебательно-вращательного взаимодействия вследствие того, что координатная система, фиксированная в молекуле, не удовлетворяет условиям Экарта для изотопозамещенной молекулы.

Из приведенных соотношений следует, что в приближении Борна–Оппенгеймера оператор ΔH не содержит функцию потенциальной энергии и любые изотопические эффекты могут быть определены, если известны массы ядер, элементы матрицы форм колебаний, параметры равновесной структуры молекулы. Анализируя изотопические эффекты, мы можем рассматривать ΔH в промежуточном гамильтониане как возмущение, этот оператор линейно зависит от относительных изменений масс атомов при изотопозамещении. Однако в вычислениях ТВРШ необходимо знать точные уровни энергии и волновые функции основной молекулы, так как в качестве нулевого приближения берется гамильтониан (6). Точные уровни энергии и волновые функции колебательных или колебательно-вращательных состояний молекул определяются достаточно сложными численными методами, поэтому такое разбиение гамильтониана (5) на нулевую часть и возмущение в ряде случаев не удобно, и при вычислении рядов ТВРШ необходимо выбрать иное нулевое приближение.

2. Выбор нулевого приближения и расчетная модель

Анализируя влияние изотопозамещения на колебательные уровни энергии молекул, мы используем подход ТВРШ и перегруппируем промежуточный гамильтониан (5)–(9). В качестве нулевого приближения выберем гамильтониан гармонических колебаний основной молекулы с измененными колебательными частотами

$$H_0 = \sum_i \frac{\omega_i + \delta_i}{2} (p_i^2 + q_i^2), \quad (10)$$

где q_i – безразмерные нормальные координаты; p_i – соответствующие импульсы. Изменение колебательных частот с помощью параметров δ_i необходимо в случаях, когда частоты колебаний ω_i основной молекулы вырождены или почти вырождены, что приводит к сильному перемешиванию в случае понижения симметрии молекулы при изотопозамещении. Таким образом, колебательную часть промежуточного гамильтониана изотопозамещенной молекулы можно представить в виде

$$H' = H_0 + W. \quad (11)$$

$$W = \lambda \left[-\sum_i \frac{\delta_i}{2} (p_i^2 + q_i^2) + U_a(q) + \sum_{\alpha\beta} B_{\alpha\beta}(q) G_\alpha G_\beta - \frac{1}{4} \sum_{\alpha} B_{\alpha\alpha}(q) + \dots \right] + \mu \left[h + \sum_{ij} h^{ij} p_i p_j + \sum_{i,j,k,l} h_{ij}^{kl} q_i q_j p_k p_l + \sum_{i,j,k} h_i^{jk} (q_i p_j p_k + p_k q_i p_j) + \dots \right]. \quad (12)$$

Здесь $B_{\alpha\beta}(q)$ – элементы матрицы вращательных постоянных; $U_a(q)$ – ангармоническая часть потенциальной функции; введены два формальных параметра λ и μ . Необходимый нам результат получается при выборе $\lambda = \mu = 1$ в окончательных формулах. Связь параметров $h, h^{ij}, h_{ij}^{kl}, \dots$ с молекулярными постоянными приведена в табл. 1.

Таблица 1

Параметры промежуточного гамильтониана (11)

Обозначение	$h_{i\dots j}^{k\dots l}$
h^{ij}	$-\sum_{N\alpha} \frac{m'_N - m_N}{2m'_N m_N} I_{N\alpha i} I_{N\alpha j} (\omega_i \omega_j)^{1/2}$
h_i^{jk}	$-\sum_{\alpha} \theta_{\alpha j}^i \xi_{ik}^{\alpha} \left(\frac{\omega_j \omega_k}{\omega_i} \right)^{1/2}$
h_{ik}^{jl}	$\frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} \Delta B_{\alpha\beta}^0 \xi_{ij}^{\alpha} \xi_{kl}^{\beta} \left(\frac{\omega_j \omega_l}{\omega_i \omega_k} \right)^{1/2} - \sum_{\alpha} \theta_{\alpha j}^i \xi_{kl}^{\alpha} \left(\frac{\omega_j \omega_l}{\omega_j \omega_k} \right)^{1/2}$
h	$\sum_{i,j} \left\{ \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} \Delta B_{\alpha\beta}^0 \xi_{ij}^{\alpha} \xi_{ji}^{\beta} - \sum_{\alpha} \theta_{\alpha j}^i \xi_{ij}^{\alpha} \right\} - \frac{1}{8} \sum_{\alpha} \Delta B_{\alpha\alpha}^0$

Поскольку оператор возмущения содержит два параметра, то и ряд ТВРШ для произвольного колебательного состояния V является рядом двух переменных

$$E_V' = (E_V^0 + \lambda e_{1,0}^{(V)} + \lambda^2 e_{2,0}^{(V)} + \dots) + \mu (e_{0,1}^{(V)} + \lambda e_{1,1}^{(V)} + \dots) + \mu^2 (e_{0,2}^{(V)} + \lambda e_{1,2}^{(V)} + \dots) + \dots = E_V + \sum_{m=0} \mu^{m+1} \left(\sum_{n=0} e_{n,m+1}^{(V)} \lambda^n \right). \quad (13)$$

Здесь $e_{n,m}^{(V)}$ – коэффициенты ряда ТВРШ для гамильтониана (11). Очевидно, что сумма ряда ТВРШ, вычисленная при $\mu = 0$, дает уровень энергии E_V основной молекулы. Поэтому сумма в первых скобках в правой части (13) соответствует E_V . Как следствие, изотопический сдвиг уровней определяется суммой ряда

$$\Delta E_V = \sum_{m=0} \mu^{m+1} \left(\sum_{n=0} e_{n,m+1}^{(V)} \lambda^n \right), \quad (14)$$

вычисленной при $\lambda = \mu = 1$. Отметим, что не все коэффициенты ряда ТВРШ используются при вычислении изотопического сдвига, коэффициенты $e_{n,0}^{(V)}$ в (14) отсутствуют. Ряд в правой части этого

соотношения, как будет видно далее, расходится. Однако это соотношение дает формальное выражение изотопического сдвига через коэффициенты ТВРШ. Это позволяет определять изотопические сдвиги без вычисления энергетических уровней и волновых функций основной молекулы, причем уровни любых изотопных модификаций определяются (кроме масс изотопов) единым набором параметров основной молекулы.

Формулы (11)–(12) также содержат произвольные параметры δ_i – сдвиги колебательных частот, которые можно выбрать исходя из различных соображений. В частности, в нашем случае мы можем выбрать эти величины так, чтобы сдвинутые частоты совпадали с частотами гармонических колебаний изотопозамещенной модификации:

$$\omega_i + \delta_i = \omega'_i. \quad (15)$$

Гармонические частоты изотопозамещенной молекулы ω'_i легко можно рассчитать, используя изотопическое соотношение [3]:

$$\det\{\mathbf{A}\mathbf{X} - \mathbf{X}'\} = 0. \quad (16)$$

где \mathbf{A} , \mathbf{X} , \mathbf{X}' – матрицы с элементами $A_{ij} = \sum_{N\alpha} \frac{m_N}{m'_N} l_{N\alpha i} l_{N\alpha j}$, $X_{ij} = \omega_i^2 \delta_{ij}$, $X'_{ij} = \omega_i'^2 \delta_{ij}$.

Также для упрощения вычислений можно использовать координатное преобразование, приводящее оператор $H_0 + \sum_{i,j} h^{ij} p_i p_j$ к сумме квадратов.

Это преобразование упрощает вычисления, однако необходимо преобразовать и остальную часть оператора возмущения (12).

3. Рекуррентная схема ТВРШ

Для определения поправок высоких порядков к энергии $e_{n,m}^{(V)}$ и к волновой функции $c_{V'V}^{(n,p)}$ используются хорошо известные рекуррентные соотношения ТВРШ. Опуская подробности, приведем эти соотношения для рядов двух переменных:

$$\begin{aligned} e_{n,p}^{(V)} = & \sum_{K \neq V} \left[\sum_S \left(c_{VS}^{(n-2,p)} W_{KS}^{(0)} + c_{VS}^{(n-2,p-1)} W_{KS}^{(1)} \right) - \right. \\ & \left. - \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{q=0}^p c_{VK}^{(n-i-1,q)} e_{i,p-q}^{(V)} \right] \frac{W_{VK}^{(0)}}{E_V^{(0)} - E_K^{(0)}} + \\ & + \sum_{K \neq V} \left[\sum_S \left(c_{VS}^{(n-2,p-1)} W_{KS}^{(0)} + c_{VS}^{(n-2,p-2)} W_{KS}^{(1)} \right) - \right. \\ & \left. - \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{q=0}^{p-1} c_{VK}^{(n-i-1,q)} e_{i,p-1-q}^{(V)} \right] \frac{W_{VK}^{(1)}}{E_V^{(0)} - E_K^{(0)}}, \quad (17) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_{VK}^{(n,p)} = & \left[\sum_S \left(c_{VS}^{(n-1,p)} W_{KS}^{(0)} + c_{VS}^{(n-1,p-1)} W_{KS}^{(1)} \right) - \right. \\ & \left. - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{q=0}^p c_{VS}^{(n-1,q)} e_{i,p-q}^{(V)} \right] \frac{1}{E_V^{(0)} - E_K^{(0)}}. \quad (18) \end{aligned}$$

Здесь $W_{VS} = W_{VS}^{(0)} + \mu W_{VS}^{(1)}$ – матричные элементы оператора возмущения W (12); $c_{VS}^{(n,p)}$ – коэффициенты разложения волновой функции по функциям нулевого приближения $\Psi_V = \sum_S \left(\sum_{n,p} c_{VS}^{n,p} \lambda^n \mu^p \right) \Psi_S^{(0)}$.

Соотношения (17), (18) позволяют получить коэффициенты ряда ТВ любого порядка. В настоящей работе расчеты проводились до 100-го порядка ТВРШ.

4. Алгебраические аппроксиманты Паде–Эрмита

Для суммирования ряда ТВРШ, представляющего сдвиг уровней изотопозамещенной молекулы, удобно использовать алгебраические аппроксиманты Паде–Эрмита. В общем случае алгебраический аппроксимант $A_N(\lambda)$ степени N для функции $E_V(\lambda)$, представленной рядом $E_V(\lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} e_k^{(V)} \lambda^k$, определяется как корень алгебраического уравнения [11]:

$$\sum_{n=0}^N P_n(\lambda) [A_N(\lambda)]^n = 0, \quad (19)$$

где $P_n(\lambda) = \sum_{i=0}^{q_n} p_i^{(n)} \lambda^i$ – полиномы степеней q_0, q_1, \dots, q_N .

Коэффициенты этих полиномов получаются из асимптотического условия

$$\begin{aligned} P_0(\lambda) + P_1(\lambda) \left[\sum_k e_k^{(V)} \lambda^k \right] + \dots + \\ + P_N(\lambda) \left[\sum_k e_k^{(V)} \lambda^k \right]^N = O(\lambda^{q_0+q_1+\dots+q_N+N-1}). \quad (20) \end{aligned}$$

Оно приводит к системе линейных уравнений относительно коэффициентов $p_i^{(n)}$. Простейший случай $N = 1$ соответствует аппроксимантам Паде–Эрмита, они получаются при решении уравнения первой степени

$$A_1(\lambda) = -P_0(\lambda)/P_1(\lambda). \quad (21)$$

В случае $N = 2$ аппроксиманты определяются как решение квадратного уравнения

$$A_2(\lambda) = \frac{\{-P_1(\lambda) \pm \sqrt{P_1(\lambda)^2 - 4P_0(\lambda)P_2(\lambda)}\}}{2P_2(\lambda)}. \quad (22)$$

Для $N = 3, 4$ алгебраические аппроксиманты можно также представить в аналитическом виде; аппроксиманты более высокой степени получаются при численном решении уравнения (20).

Аппроксиманты называются диагональными, если степени всех полиномов в (20) одинаковые: $q_0 = q_1 = \dots = q_N = q$. В настоящей работе использовались диагональные аппроксиманты 2–5-й степеней; квадратичные аппроксиманты определялись

по формуле (22), аппроксиманты более высоких степеней — численным решением уравнения (20). Решения уравнения (20) определяют аналитическую функцию, имеющую N ветвей. Например, при $N=2$ соотношение (22) определяет две ветви одной функции, обусловленные выбором знака перед квадратным корнем. Одна из ветвей является «физической» — она дает значение энергии состояния, для которого вычислялся ряд ТВРШ, вторая является дополнительной — она соответствует другому уровню той же симметрии.

Ранее алгебраические аппроксиманты Паде–Эрмита успешно применялись для суммирования рядов ТВРШ при вычислении колебательных уровней энергии различных молекул, определении корреляционных поправок к электронной энергии и решении некоторых модельных задач (см., например, [11–21]).

5. Вычисление колебательных уровней энергии изотопных модификаций H_2^{16}O

Для численного исследования рядов ТВРШ, представляющих энергетические уровни изотопозамещенных молекул, рассмотрим простую модель квартичного силового поля. Для определенности используем колебательные частоты, ангармонические постоянные и другие молекулярные характеристики молекулы воды [22]. Для упрощения вычислений воспользуемся очевидными приближениями: в операторе возмущения (12) мы пренебрегаем слагаемым Кориолиса, добавкой Уотсона, а также вкладами $\Delta\mu_{\text{об}}(Q)$ и $\theta_{\text{об}}(Q)$. Для молекулы воды вклад этих слагаемых примерно соответствует по величине вращательной постоянной $C \sim 8 \text{ см}^{-1}$, и для наших целей он несущественен, а добавка Уотсона рассматривается как постоянная, дающая одинаковую поправку для всех уровней. В этом случае оператор (12), описывающий эффект изотопозаме-

щения, упрощается и содержит кроме ангармонической части потенциальной энергии только одно слагаемое $\sum_{i,j} h^{ij} p_i p_j$. Очевидно, что этот оператор

дает наибольший вклад в колебательные уровни энергии изотопологов. Далее вместо суммирования ряда (14), представляющего изотопический сдвиг уровней, мы будем рассматривать более общую задачу — вычисление энергетических уровней изотопозамещенной молекулы исходя из молекулярных констант основной молекулы, т.е. суммирование «всего» ряда ТВРШ. Коэффициенты ряда вычислялись в соответствии с рекуррентной схемой (17), (18), в которой параметр μ был положен равным единице.

Расчеты уровней энергии проведены для изотопологов HD^{16}O , D_2^{16}O , T_2^{16}O , HT^{16}O , DT^{16}O . Также для сравнения были рассчитаны уровни H_2^{18}O как типичный пример замещения тяжелого атома. Проводилось два вычисления уровней — линейным вариационным методом и с помощью ТВРШ высокого порядка. Результат вариационного расчета считался точным по сравнению с результатом суммирования ряда ТВРШ (сравнение с ним позволяет определить эффективность метода). Суммирование рядов ТВРШ проводилось с помощью диагональных аппроксимантов Паде–Эрмита 2–5-й степеней (19), (20). Рассчитывались последовательности аппроксимантов возрастающего порядка и анализировалась сходимость этих последовательностей. В качестве конечного результата выбирались последние элементы последовательности, обеспечивающей наилучшую сходимость.

6. Результаты и обсуждение

Результаты вычислений представлены в табл. 2. Для каждого рассмотренного состояния в первом столбце приведены колебательные квантовые числа состояний, для которых вычислялся ряд

Таблица 2

Колебательные уровни энергии изотопных модификаций H_2O

v_1, v_2, v_3	ТВРШ	Вариационный расчет	v_1, v_2, v_3	ТВРШ	Вариационный расчет
HD^{16}O			D_2^{16}O		
0, 1, 0	1386,3790/1403,4837 (2%)	1386,3790	0, 1, 0	1194,8309/1178,3710 (1%)	1194,8309
0, 2, 0	2718,2236/2723,6797 (3%)	2718,2237	0, 2, 0	2372,2006/2336,8388 (1%)	2372,2006
1, 0, 0	2796,9229/2782,0111 (2%)	2796,9229			
1, 0, 0	2796,9220/2782,0111 (2%)	2796,9229	1, 0, 0	2735,7722/2671,6458 (3%)	2735,7722
0, 2, 0	2718,2146/2723,6797 (1%)	2718,2237			
0, 0, 1	3744,3424/3707,4667 (1%)	3744,3428			
0, 0, 1	3744,3428/3707,4667 (1%)	3744,3428	0, 3, 0	3622,4600/3474,3195 (4%)	3622,4600
1, 0, 0	2796,9962/2782,0111 (1%)	2796,9229			
0, 2, 0	2718,8083/2723,6797 (1%)	2718,2237			

Таблица 2 (Продолжение)

v_1, v_2, v_3	ТВРШ	Вариационный расчет	v_1, v_2, v_3	ТВРШ	Вариационный расчет
HD¹⁶O			D₂¹⁶O		
0, 3, 0	4039,1488/4099,9559 (2%)	4039,1488	1, 1, 0	3910,5702/3846,849 (2%)	3910,5703
1, 1, 0	4179,5794/4145,4731 (1%)	4179,5795			
1, 0, 0	4179,5784/4145,4731 (1%)	4179,5795	0, 1, 1	4131,4959/3956,0075 (4%)	4131,4959
0, 3, 0	4039,1195/4099,9559 (2%)	4039,1488			
0, 1, 1	5066,5927/5089,5398 (1%)	5066,5930			
0, 1, 1	5066,5933/5089,5398 (1%)	5066,5930	0, 4, 0	4972,4569/4589,30 (8%)	4972,4569
	4179,5854/4145,4731 (1%)	4179,5795	1, 2, 0	5299,8122/4990,8276 (6%)	5299,8122
HT¹⁶O			T₂¹⁶O		
0, 1, 0	1318,7329/1332,480 (1%)	1318,7329	0, 1, 0	1048,9045/995,3258 (5%)	1048,9045
1, 0, 0	2344,9222/2299,8218 (2%)	2344,9217	0, 2, 0	2103,8471/1976,5698 (6%)	2103,8471
	0, 2, 0	2624,7646/2639,7866 (1%)			
0, 2, 0	2624,7673/2639,7866 (1%)	2624,7647	1, 0, 0	2374,1231/2237,2537 (6%)	2374,1231
1, 0, 0	2344,9232/2299,8218 (2%)	2344,9217			
1, 1, 0	3615,6598/3616,0289 (1%)	3615,6598	0, 0, 1	2798,3760/2366,6100 (18%)	2798,3760
0, 3, 0	3755,3811/3716,6 (1%)	3755,3748	0, 3, 0	3157,9198/2943,2762 (7%)	3157,9198
1, 1, 0	3945,9739/3920,0778 (1%)	3945,9739	1, 1, 0	3418,0375/3226,7610 (6%)	3418,0375
0, 1, 1	5019,2618/5032,3266 (1%)	5019,2919	0, 1, 1	3816,7004/3354,6983 (13%)	3816,7002
DT¹⁶O			H₂¹⁸O		
0, 1, 0	1117,8546/1091,1204 (2%)	1117,8546 926,3178	0, 1, 0	1564,7501/1588,2759 (2%)	1564,7501
0, 2, 0	2222,8064/2164,3958 (2%)	2222,8064	0, 2, 0	3097,2672/3139,0500 (2%)	3097,2672
1, 0, 0	2450,6040/2294,7420 (6%)	2450,6040	1, 0, 0	3687,6025/3649,6854 (1%)	3687,6025
0, 0, 1	2909,3626/2737,40463 (6%)	2909,3626	0, 0, 1	3756,8141/3741,5667 (1%)	3756,8141
	1, 0, 0	2450,8161/2294,7420 (6%)			
0, 3, 0	3442,5215/3219,85707 (7%)	3442,5216	0, 3, 0	4621,7511/4648,4778 (1%)	4621,7511
1, 1, 0	3577,4916/3381,56148 (6%)	3577,4747			
1, 1, 0	3577,4747/3381,56148 (4%)	3577,4747	1, 1, 0	5194,8620/5221,2433 (1%)	5194,8620
0, 3, 0	3442,5208/3219,8570 (7%)	3442,5216			
0, 1, 1	3978,6837/3817,5918 (4%)	3989,6865			
0, 1, 1	3989,6864/3817,5918 (4%)	3989,6865	0, 1, 1	5246,6704/5310,4613 (2%)	5246,6704

Примечание. Экспериментальные значения колебательных уровней энергии взяты из работ группы IURAC [23–26]. Уровни энергии для тритиевых изотопологов взяты из информационной системы spectra.iao.ru (также см. [27] и ссылки здесь).

(выделены полужирным), а также квантовые числа состояний, к которым сходятся дополнительные ветви аппроксимантов. Во втором столбце в расчетных уровнях подчеркнуты цифры, отличные от результата вариационного метода.

Для сравнения в табл. 2 приводятся экспериментальные значения уровней, полученные при анализе ИК-спектров (через косую черту, с указанием разности в процентах). Можно отметить, что использованная здесь упрощенная функция потенциальной энергии вполне удовлетворительно воспроизводит энергетические уровни не только основной изотопной модификации — H_2^{16}O , но и изотопологов при симметричном и несимметричном замещении водорода на дейтерий и тритий.

Сравнение результатов суммирования с уровнями, полученными вариационным методом, показывает их удовлетворительное согласие. Можно сделать вывод, что предлагаемый метод суммирования рядов ТВРШ для определения уровней энергии изотопных модификаций применим не только для случая замещения тяжелого атома ($^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$), но также и для случаев замещения «легких» атомов — водорода на дейтерий или тритий. Здесь полезно отметить ряд моментов, связанных с предлагаемым методом расчета.

Теория возмущений высоких порядков. Для расчета уровней энергии изотопозамещенных молекул мы использовали рекуррентные соотношения и вычисляли поправки к энергии до 100-го порядка. В отдельных случаях вычислялись поправки и более высокого порядка — до 140-го. Для всех рассмотренных уровней энергии и всех изотопных модификаций поправки высоких порядков оказываются большими по величине, что указывает на расходимость рядов ТВРШ. Типичные значения поправок 100-го порядка — $\sim 10^9 \text{ см}^{-1}$ при выборе гамильтониана нулевого приближения, как и для основной изотопной модификации H_2^{16}O ($\delta_I = 0$ в (15)). Если частоты колебаний выбрать в соответствии с (15), то для ряда уровней поправки возрастают до 10^{100} см^{-1} и более. Это объясняется появлением дополнительного вклада в операторе возмущения (12). Вычисления показывают, что ряды расходятся при любом изотопозамещении для всех изотопных модификаций, даже для нижних колебательных состояний H_2^{18}O ($\mu = 0,11$).

Суммирование рядов ТВРШ. Для суммирования рядов применялись аппроксиманты 2–5-й степени, которые имеют от двух до пяти ветвей соответственно. Применение алгебраических аппроксимантов для суммирования рядов оказалось весьма эффективным, отличие от вариационного расчета для большинства уровней — порядка 10^{-7} см^{-1} . Для некоторых уровней разность с вариационным расчетом оказалась больше, до $8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. Увеличение порядка аппроксимантов ($q = 31$ для квадратных аппроксимантов (22)) увеличивало точность вычисления этих уровней до вполне приемлемого значения 10^{-3} см^{-1} .

Множественная сходимость. В случае достаточно сильного перемешивания состояний дополнительные ветви аппроксимантов сходятся к какому-либо состоянию, отличному от того, для которого вычислялся ряд. Это явление получило название множественной сходимости [13–17]. В табл. 2 приведены квантовые числа и уровни, полученные из дополнительных ветвей аппроксимантов. Отметим, что точность вычисления уровней с помощью дополнительных ветвей аппроксимантов ниже, чем для физических ветвей. В случае, когда изотопозамещение понижает симметрию молекулы (C_{2v} для H_2^{16}O , C_s для HD^{16}O , HT^{16}O , DT^{16}O), наблюдается своеобразный эффект, обусловленный слагаемым $\sum_{i,j} h^{ij} p_i p_j$, — расчеты показывают, что это слагаемое приводит к сильному перемешиванию состояний, типичному для случайных резонансов.

Заключение

Рассмотрено применение теории возмущений высоких порядков для вычисления энергетических уровней изотопических модификаций молекул. В качестве примера рассмотрена простая модель квартичного силового поля, приближенно описывающая колебательные уровни энергии изотопных модификаций воды (более точные вычисления изотопических сдвигов воды при замещении водорода на дейтерий и тритий представлены в работе [28]). Для всех модификаций вычисления проведены на единой основе — с так называемым промежуточным гамильтонианом, полученным ранее в [9]. Показано, что в указанном подходе ряды теории возмущений расходятся. Однако суммирование рядов с помощью алгебраических аппроксимантов Паде–Эрмита позволяет получить вполне удовлетворительные значения энергетических уровней изотопозамещенной молекулы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-02-00462). Расчеты для изотопологов воды выполнены в рамках государственной темы ИОА СО РАН.

1. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ, 1949. 648 с.
2. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 559 с.
3. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Изотопозамещение в многоатомных молекулах. Новосибирск: Наука, 1985. 157 с.
4. Bykov A.D., Makushkin Yu.S., Ulenikov O.N. On the displacements of the centers of vibration-rotation bands under isotope substitution in polyatomic molecules // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 93, N 1. P. 46–54.
5. Bykov A.D., Makushkin Yu.S., Ulenikov O.N. On the displacements of the centers of vibration-rotation lines under isotope substitution in polyatomic molecules // J. Mol. Phys. 1984. V. 51, N 4. P. 907–918.
6. Fowler P.W. Perturbation calculation of isotope shifts in molecular properties // Mol. Phys. 1983. V. 48, N 1. P. 153–160.

7. *Arteca G.A., Fernández F.M., Castro E.A.* Theory and Summation Methods in Quantum Mechanics // Large order perturbation theory and summation methods in quantum mechanics Large Order Perturbation (Lecture Notes in Chemistry). Berlin: Springer, 1990. 580 p.
8. *Суслов И.М.* Расходящиеся ряды теории возмущений // ЖЭТФ. 2005. Т. 127, вып. 6. С. 1350–1402.
9. *Макушкин Ю.С., Терентьев А.В., Улеников О.Н.* Молекулярная спектроскопия высокого и сверхвысокого разрешения. Новосибирск: Наука, 1976. 52 с.
10. *Aliiev M.R., Papoušek D.* Molecular Vibrational-Rotational Spectra. New York: Elsevier, 1982. 323 p.
11. *Goodson D.Z.* Resummation methods // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2, iss. 5. P. 743–761. DOI: 10.1002/wcms.92.
12. *Sergeev A.V.* Summation of the eigenvalue perturbation series by multi-valued Pade approximants: Application to resonance problems and double wells // J. Phys. A: Math. Gen. 1995. V. 28. P. 4157–4162.
13. *Goodson D.Z., Sergeev A.V.* On the use of algebraic approximants to sum divergent series for Fermi resonances in vibrational spectroscopy // J. Chem. Phys. 1999. V. 110 P. 8205–8206. DOI: 10.1063/1.478722.
14. *Goodson D.Z.* On the use of quadratic approximants to model diatomic potential energy curves // J. Mol. Phys. 2012. V. 110, N 15–16. P. 1681–1691.
15. *Fernández F.M., Diaz C.G.* Accurate summation of the perturbation series for periodic eigenvalue problems // Eur. Phys. J. D. 2001. V. 15 P. 41–46.
16. *Duchko A.N., Bykov A.D.* Resummation of divergent perturbation series: application to the vibrational states of H₂CO molecule // J. Chem. Phys. 2015. V. 143. P. 154102.
17. *Bykov A.D., Duchko A.N.* Multivalued property of Rayleigh–Schrödinger perturbation series for vibrational energy levels of molecules // Phys. Scr. 2019. V. 94, N 10. P. 105402. DOI: 10.1088/1402-4896/ab29fe.
18. *Bykov A.D., Kalinin K.V., Duchko A.N.* Calculation of vibrational HDO energy levels: Analysis of perturbation theory series // Opt. Spectrosc. 2013. V. 114. P. 359–367.
19. *Краснощечков С.В., Добролюбов Е.О., Чан С.* Фундаментальный анализ сингулярных и резонансных явлений в колебательных полиадах молекулы дифторсилана // Опт. и спектроск. 2020. Т. 128, № 12. С. 1795–1805.
20. *Krasnoshchekov S.V., Dobrolyubov E.O., Syzgantseva M.A., Palvelev R.V.* Rigorous vibrational Fermi resonance criterion revealed: Two different approaches yield the same result // J. Mol. Phys. 2020. V. 118, iss. 11. P. e1743887. DOI: 10.1080/00268976.2020.1743887.
21. *Krasnoshchekov S.V., Dobrolyubov E.O., Chang X.* Hypoerous acid (HOF): A molecule with a rare 1-21 vibrational resonance and (8,3,2) polyad structure revealed by Pade–Hermite resummation of divergent Raleigh–Schrödinger perturbation theory series // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2021. V. 268. P. 107620–107620-15. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107620.
22. *Mills I.M.* Special Periodical Reports, Theoretical Chemistry. The Chemical Society, London, 1974. V. 1. P. 110.
23. *Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R., Campargue A., Császár A.G., Daumont L., Gamache R.R., Hodges J.T., Naumenko O.V., Polyansky O.L., Rothman L.S., Vandaele A.C., Zobov N.F., Dénes N., Fazliev A.Z., Furtenbacher T., Gordon I.E., Hum S.-M., Szidarovszky T., Vasilenko I.A.* IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part IV. Energy levels and transition wavenumbers for D₂¹⁶O, D₂¹⁷O, and D₂¹⁸O // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2014. V. 142. P. 93–108.
24. *Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R., Campargue A., Császár A.G., Daumont L., Gamache R.R., Hodges J.T., Naumenko O.V., Polyansky O.L., Rothman L.S., Toth R.A., Vandaele A.C., Zobov N.F., Falym S., Fazliev A.Z., Furtenbacher T., Gordon I.E., Hun S.-M., Mikhailenko S.N., Voronin B.A.* IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part II. Energy levels and transition wave numbers for HD¹⁶O, HD¹⁷O, and HD¹⁸O // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V. 111. P. 2160–2184.
25. *Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R., Campargue A., Carleer M.R., Császár A.G., Gamache R.R., Hodges J.T., Jenouvrier A., Naumenko O.V., Polyansky O.L., Rothman L.S., Toth R.A., Vandaele A.C., Zobov N.F., Daumont L., Fazliev A.Z., Furtenbacher T., Gordon I.E., Mikhailenko S.N., Shirin S.V.* IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part I. Energy levels and transition wavenumbers for H₂¹⁷O and H₂¹⁸O // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2009. V. 110. P. 573–596.
26. *Михайленко С.Н., Бабииков Ю.Л., Головки В.Ф.* Информационно-вычислительная система «Спектроскопия атмосферных газов». Структура и основные функции // Оптика атмосф. и океана. 2005. Т. 18, № 9. С. 765–776.
27. *Down M.J., Tennyson J., Hara M., Hatano Y., Kobayashi K.* Analysis of a tritium enhanced water spectrum between 7200 and 7245 cm⁻¹ using new variational calculations // J. Mol. Spectrosc. 2013. V. 289. P. 35–40.
28. *Schwenke D.W.* First principles prediction of isotopic shifts in H₂O // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 6898–6904. DOI: 10.1063/1.1561053.

A.D. Bykov, B.A. Voronin, A.S. Dudaryonok, E.R. Polovtseva. **Shift of vibrational bands upon isotope substitution in molecules.**

High-order Rayleigh–Schrödinger perturbation theory and series summation by the Padé–Hermit approximants are used to calculate the vibrational energy levels of isotopically substituted molecules. As an example, the levels of water isotopologues are calculated. It is found that the perturbation series diverge in the cases of both hydrogen by deuterium or tritium substitution and "heavy" oxygen atom (¹⁶O–¹⁸O) substitution. However, the use of the Padé–Hermit approximants makes it possible to calculate the isotopic level shifts quite accurately for any isotope substitution, both preserving the symmetry of the molecule and reducing it.