

Сдвиг колебательных уровней энергии молекул при изотопозамещении. Изотопический ряд и полуэмпирический подход

А.Д. Быков¹, Б.А. Воронин^{✉ 1, 2*}

¹ *Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

² *Instituto de Fisica Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas,
Campinas-SP, 13083-859, Brazil*

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.;
после доработки 22.02.2023 г.;
принята к печати 6.03.2023 г.

Теория возмущений применена для вычисления колебательных уровней энергии изотопозамещенных молекул. В рамках приближения Борна–Оппенгеймера получено представление изотопических сдвигов энергетических уровней в виде рядов по степеням малых параметров — относительного изменения масс замещаемых атомов. Коэффициенты рядов являются функциями молекулярных констант только одной модификации изотопического семейства молекулы. Это позволяет, определив эти коэффициенты либо расчетом, либо на основе полуэмпирического подхода из экспериментальных данных, вычислить изотопические сдвиги для любых изотопологов, в том числе и короткоживущих. В качестве примера рассчитаны изотопические сдвиги уровней нестабильных изотопологов воды H_2^XO , $X = 13-15, 19-24$, имеющих время полураспада более 1 мс. Полученные значения уровней сравниваются с результатами вариационных вычислений с высокоточной функцией внутримолекулярной потенциальной энергии. Отработана методика оценки уровней энергии для различных изотопологов воды с использованием изотопического ряда, которая в дальнейшем может быть использована для других молекул, особенно в тех случаях, когда отсутствуют вариационные расчеты.

Ключевые слова: изотопический ряд, изотопологи H_2O , колебательные уровни энергии; isotopic series, H_2O isotopologue, vibrational energy level.

Введение

Исследование спектров изотопологов является одной из ключевых задач в изучении атмосферы Земли, планет Солнечной системы и экзопланет. Линии поглощения изотопных модификаций воды, углекислого газа, метана и других атмосферных газов сдвинуты относительно линий основной — наиболее распространенной — модификации и таким образом могут попадать в окна и микроокна прозрачности атмосферы, влияя на величину поглощения в них. Изучение изотопических эффектов в колебательно-вращательных спектрах также необходимо для определения структуры молекулы, ее внутреннего силового поля, дипольного момента и других свойств. Данные о колебательно-вращательных спектрах изотопных модификаций молекул нужны и для решения ряда технических задач, например для разработки методов разделения изотопов.

Изучению различных сторон изотопического эффекта в молекулах посвящено большое число работ (например, [1–4]). Более подробное изложение изотопических эффектов в колебательно-вращательных спектрах молекул представлено в [5–10].

Цель данной работы — разработать методику вычисления изотопических сдвигов колебательно-вращательных уровней энергии молекул на основе теории возмущений Рэлея–Шредингера.

1. Гамильтониан изотопозамещенной молекулы

В приближении Борна–Оппенгеймера гамильтониан, описывающий колебательно-вращательные состояния молекулы, представляется 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, $x_{N\alpha}$ — координаты N -го ядра ($\alpha = x, y, z$); m_N — масса ядра.

* Александр Дмитриевич Быков (bykov@iao.ru); Борис Александрович Воронин (vba@iao.ru).

Функция внутримолекулярной потенциальной энергии V не зависит от масс и является общей для всех изотопных модификаций. Это позволяет представить гамильтониан изотопозамещенной молекулы, в которой ядра с массами m_N замещены изотопами с массами m'_N , в виде

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

где оператор $H = \sum_{N\alpha} \frac{P_{N\alpha}^2}{2m_N} + V$ — гамильтониан молекулы с атомами массой m_N , а оператор

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

является добавкой, обусловленной замещением $m_N \rightarrow m'_N$. Параметры $\mu_N = (m'_N - m_N)/m'_N$ представляют собой относительное изменение массы замещаемых атомов. Здесь и далее все величины, отмеченные штрихами, относятся к изотопозамещенным модификациям основной молекулы.

Основной молекулой мы называем одну из молекул рассматриваемого изотопического семейства, для которого все молекулярные характеристики считаются известными. Из соотношений (2) и (3) видно, что в рамках нашего подхода все изотопические эффекты обусловлены только различием в кинетической энергии изотопологов.

При замещении тяжелых атомов, когда $m'_N \gg 1$ а.е.м., различие в массах изотопов мало по сравнению с самими массами, т.е. $|m'_N - m_N| \ll m'_N$, и величины μ_N являются малыми. В этом случае оператор ΔH можно рассматривать как малое возмущение и ограничиться в расчетах первым и вторым порядками теории возмущений Рэлея—Шредингера.

Теория возмущений применялась ранее для вычисления энергетических уровней изотопных модификаций различных молекул как в случае замещения достаточно тяжелых атомов [7–9], так и при замещении водорода на дейтерий или тритий [10].

В дальнейшем удобно в операторе (2) перейти стандартным образом (см., например, [5]) от координат $x_{N\alpha}$, заданных в лабораторной системе координат, к колебательным и вращательным переменным, определенным в молекулярно-фиксированной системе координат. Если при этом использовать условия Эккарта и нормальные колебательные координаты основной молекулы, то оператор $H' = H + \Delta H$, описывающий колебательно-вращательный энергетический спектр изотопозамещенной молекулы, будет суммой двух операторов. Первое слагаемое является гамильтонианом Вильсона—Ельяшевича—Уотсона основной молекулы, а второе слагаемое ΔH , обусловленное различием в кинетической энергии изотопологов, линейно зависит от параметров μ_N .

Оператор ΔH , описывающий изотопические сдвиги уровней, представляется в виде [5]:

$$\Delta H = \sum_N \mu_N \left\{ \sum_{ij} A_N^{ij} P_i P_j + \sum_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha}) B_N^{\alpha\beta}(Q) (J_{\beta} - G_{\beta}) + \sum_{\alpha i} [(J_{\alpha} - G_{\alpha}) C_N^{\alpha i}(Q) P_i + P_i C_N^{\alpha i}(Q) (J_{\alpha} - G_{\alpha})] - \frac{\hbar^2}{4} \sum_{\alpha} B_N^{\alpha\alpha}(Q) \right\}, \quad (4)$$

где $A_N^{ij} = -\frac{1}{2} \sum l_{N\alpha i} l_{N\alpha j}$, $l_{N\alpha i}$ — элементы матрицы форм колебаний; $P_i = -i\hbar \partial / \partial Q_i$; Q_i — нормальные колебательные координаты основной молекулы; J_{α} — компоненты оператора углового момента; $\alpha = x, y, z$; $G_{\alpha} = \sum_{i,j} \xi_{ij}^{\alpha} Q_i P_j$ — компоненты оператора колебательного момента, ξ_{ij}^{α} — постоянные Кориолиса; $B_N^{\alpha\beta}(Q)$ и $C_N^{\alpha i}(Q)$ — известные функции нормальных координат [5].

В приближении Борна—Оппенгеймера оператор ΔH зависит от характеристик только основной молекулы и не содержит каких-либо величин, относящихся к изотопозамещенной молекуле. Изотопический сдвиг уровней для любого изотополога может быть определен, если известны масса ядер, элементы матрицы форм колебаний, параметры равновесной структуры молекулы и внутримолекулярной потенциальной функции.

Анализируя изотопические эффекты, мы можем рассматривать ΔH в промежуточном гамильтониане как возмущение, этот оператор линейно зависит от относительных изменений масс атомов при изотопозамещении.

2. Изотопический ряд

Применение теории возмущений Рэлея—Шредингера дает для изотопического сдвига колебательных уровней энергии ряд

$$\Delta E_V(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N) = \sum_{K=1}^N \mu_K A_K^{(V)} + \sum_{K,L=1}^N \mu_K \mu_L A_{KL}^{(V)} + \sum_{K,L,M=1}^N \mu_K \mu_L \mu_M A_{KLM}^{(V)} + \dots \quad (5)$$

Из соотношения (4) следует, что коэффициенты $A_K^{(V)}$, $A_{KL}^{(V)}$, $A_{KLM}^{(V)}$, ... ряда теории возмущений являются функциями колебательных квантовых чисел и зависят только от масс атомов, частот гармонических колебаний, моментов инерции, ангармонических и кориолисовых постоянных основной модификации. Поэтому величины $A_{K...L}^{(V)}$ — одни и те же для всех изотопозамещенных молекул. Ряд (5) будем называть «изотопическим рядом». Рассчитав коэффициенты $A_{K...L}^{(V)}$ или определив их из подходящих экспериментальных данных, можно далее вы-

числить энергетические уровни любых изотопологов. Такая возможность оказывается весьма полезной для исследований спектров радиоактивных, короткоживущих или редких изотопологов, когда измерения спектров затруднены.

При замещении только одного атома, например первого, изотопический ряд принимает вид

$$\Delta E_V(\mu_1) = \mu_1 A_1^{(V)} + \mu_1^2 A_{11}^{(V)} + \mu_1^3 A_{111}^{(V)} + \dots = \sum_{n=1}^{\infty} \mu_1^n A_{\underbrace{11\dots 1}_n}^{(V)}. \quad (6)$$

При замещении достаточно тяжелого атома ($\mu_1 \ll 1$) для достижения необходимой точности можно ограничиться одним или несколькими первыми слагаемыми. Например, два первых коэффициента этого ряда $A_1^{(V)}$ и $A_{11}^{(V)}$ можно определить из экспериментальных данных для двух изотопологов, коэффициенты более высокого порядка можно вычислить по формулам теории возмущений Рэлея—Шредингера.

При замещении в молекуле двух атомов, например первого и второго, изотопический ряд приводится к виду

$$\Delta E_V(\mu_1, \mu_2) = \Delta E_V(\mu_1) + \Delta E_V(\mu_2) + \mu_1 \mu_2 (A_{12}^{(V)} + A_{21}^{(V)}) + \mu_1^2 \mu_2 A_{112}^{(V)} + \dots, \quad (7)$$

где $\Delta E_V(\mu_1)$ и $\Delta E_V(\mu_2)$ есть изотопические сдвиги уровня при замещении первого и второго ядер соответственно. Эти изотопические сдвиги зачастую можно получить непосредственно из эксперимента. Отметим, что третье слагаемое в (7) определяется вторым порядком теории возмущений, первым слагаемым в правой части (4) и имеет величину порядка $\mu_1 \mu_2 \bar{\omega}$, где $\bar{\omega}$ — средняя колебательная частота. При замещении достаточно тяжелых атомов, когда $\mu_1 \ll 1$ и $\mu_2 \ll 1$, этой поправкой можно пренебречь:

изотопические сдвиги при «сложном» изотопозамещении определяются аддитивно.

Изотопический ряд (6) для резонирующих состояний может расходиться. В этом случае можно использовать подходящие способы суммирования, описанные, например, в работах [10–14].

3. Вычисление колебательных уровней энергии радиоактивных изотопных модификаций H_2^XO ($X = 13, 14, \dots, 26$)

В качестве примера применения изотопического ряда рассмотрим семейство изотопологов молекулы воды, включая радиоактивные модификации. Радиоактивные изотопологи, например HT^{16}O и H_2^{15}O , образуются в атмосфере при облучении космическими лучами. Также они возникают при грозовых разрядах [15, 16]. В [17] обнаружено, что молекулы H_2^{15}O образуются при облучении мишени, содержащей дейтерий, фемтосекундными лазерными импульсами. Другие радиоактивные изотопологи воды, H_2^{19}O и H_2^{20}O , производятся при облучении нейтронами различных сред, содержащих воду, например в первичном контуре охлаждения ядерных реакторов [18]. Учет вклада этих изотопных модификаций необходим для определения полей радиоактивности на атомных и термоядерных станциях. Вода H_2^{15}O используется в качестве источника излучения в методе позитронно-эмиссионной томографии — PET [19]. Для развития этого метода и решения ряда других прикладных задач необходима достоверная информация о спектрах поглощения радиоактивных изотопологов воды.

Далее мы рассмотрим изотопозамещенные модификации типа H_2^XO с периодом полураспада более 1 мс. Основные данные для этих изотопных модификаций приведены в табл. 1.

Таблица 1

Массы ядер и время полураспада изотопов кислорода [23], использованные для вычисления колебательных уровней энергии H_2^XO ($X = 13\dots 24$)

Изотоп	Масса ядра	Время полураспада, с	Канал распада	Продукт распада
^{13}O	13,024815(10)	$8,58(5) \cdot 10^{-3}$	$\beta + (89,1(2)\%)$ $\beta + p (10,9(2)\%)$	^{13}N ^{12}C
^{14}O	14,008596706(27)	70,621(11)	$\beta + p$	^{14}N
^{15}O	15,0030656(5)	122,266(43)	$\beta +$	^{15}N
^{16}O	15,994914619257(319)		стабильный	
^{17}O	16,999131755953(692)		стабильный	
^{18}O	17,999159612136(690)		стабильный	
^{19}O	19,0035780(28)	26,470(6)	$\beta -$	^{19}F
^{20}O	20,0040754(9)	13,51(5)	$\beta -$	^{20}F
^{21}O	21,008655(13)	3,42(10)	$\beta -$ $\beta - n$	^{21}F ^{20}F
^{22}O	22,009970(60)	2,25(9)	$\beta - (> 78\%)$ $\beta - n (< 22\%)$	^{22}F ^{21}F
^{23}O	23,015700(130)	$97(8) \cdot 10^{-3}$	$\beta - (93(2)\%)$ $\beta - n (7(2)\%)$	^{23}F ^{22}F
^{24}O	24,019860(180)	$77,4(4,5) \cdot 10^{-3}$	$\beta - (57(4)\%)$ $\beta - n (43(4)\%)$ $\beta - (0\%)$	^{24}F ^{23}F ^{28}F

Примечание. Во втором и третьем столбцах в скобках приводится оценка погрешности; в четвертом столбце — доля данного канала распада в общем результате. Полужирным выделены стабильные изотопологи.

Вычисление колебательных уровней энергии проводилось двумя способами. В первом способе применялись линейный вариационный метод и программа DVR3D [20]. Для вычислений использовалась высокоточная функция потенциальной энергии, которая была оптимизирована подгонкой к уровням основной изотопной модификации H_2^{16}O [21]. В вариационном расчете учитывались релятивистские поправки к потенциальной поверхности и поправки на отклонение от приближения Борна—Оппенгеймера. Поскольку эти поправки малы, то их различием для изотопологов обычно пренебрегают. Далее в программе DVR3D масса атома ^{16}O заменялась на массу изотопа ^XO , затем проводился новый расчет уровней изотопозамещенной молекулы.

Во втором способе использовался изотопический ряд (5), ограниченный двумя первыми слагаемыми, и два первых коэффициента $A_1^{(V)}$ и $A_{11}^{(V)}$ определялись из экспериментальных уровней стабильных модификаций H_2^{17}O и H_2^{18}O [22]. Необходимо отметить, что по сравнению с вариационным методом DVR3D этот способ весьма простей. Изотопический сдвиг уровня при замещении $^{16}\text{O} \rightarrow ^X\text{O}$ получается в виде

$$\Delta E_V = \mu(X) \frac{\mu(18)^2(^{17}E_V - ^{16}E_V) + \mu(17)^2(^{18}E_V - ^{16}E_V)}{\mu(17)\mu(18)(\mu(17) - \mu(18))} + \mu(X)^2 \frac{\mu(18)(^{17}E_V - ^{16}E_V) + \mu(17)(^{18}E_V - ^{16}E_V)}{\mu(17)\mu(18)(\mu(17) - \mu(18))}, \quad (8)$$

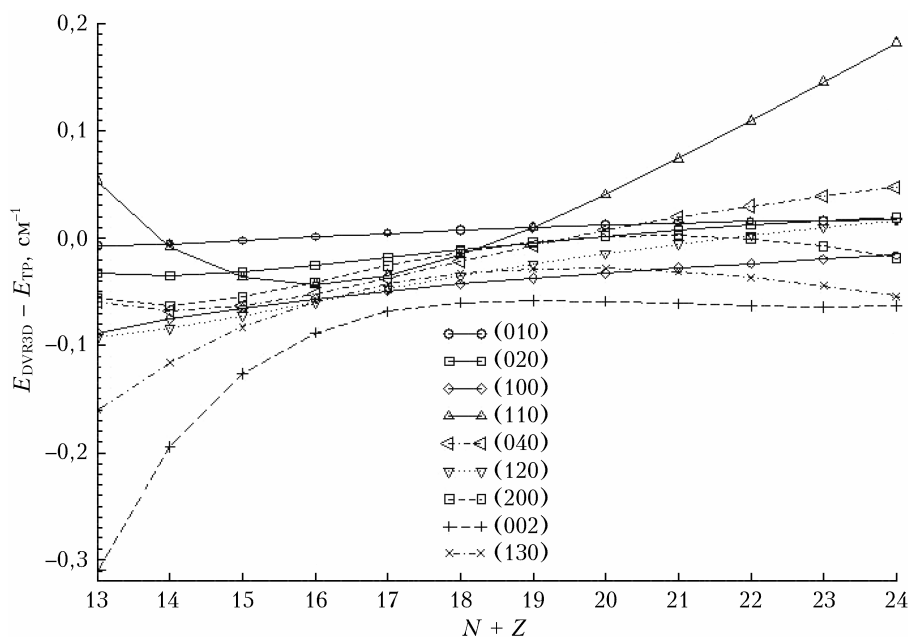
где $\mu(X)$ — относительное изменение массы атома кислорода в изотопологе H_2^XO ; $^X E_V$ — энергия колебательного состояния V этого изотополога. Фактически расчет по формуле (8) представляет собой квадратичную экстраполяцию имеющихся экспе-

риментальных данных для изотопологов H_2^{16}O , H_2^{17}O и H_2^{18}O на изотопологи H_2^XO , $X = 13, \dots, 15, 19, \dots, 24$.

Результаты расчетов приведены на рисунке и в табл. 2 и 3. На рисунке в качестве примера представлены разности между уровнями энергии изотопологов H_2^XO , $X = 13, \dots, 24$, рассчитанными вариационным методом DVR3D и по формуле (6). Видно, что для всего семейства изотопологов оба расчета дают результаты, совпадающие с точностью до $0,3 \text{ см}^{-1}$.

Более подробные данные приведены в табл. 2 и 3. В табл. 2 представлены уровни нижних колебательных состояний изотопологов H_2^XO ($X = 13, \dots, 24$) с энергией до 3800 см^{-1} . Данные для стабильных изотопологов (они выделены полужирным) приведены для оценки точности применяемых приближений в вариационном расчете. Для стабильных изотопологов результат интерполяции по формуле (8) в точности совпадает с экспериментальным значением уровня и фактически соответствующие разности показывают ошибку вариационных вычислений. Также в табл. 2 приводятся значения параметров $A_1^{(V)}$ и $A_{11}^{(V)}$ формулы (6) для каждого колебательного состояния.

Заметим, что в случае нижних состояний различие между результатами двух независимых расчетов оказывается не больше $0,089 \text{ см}^{-1}$, для большинства изотопологов оно составляет порядка $0,01 \text{ см}^{-1}$. Это позволяет сделать вывод о достоверности значений колебательных уровней энергии, полученных с помощью соотношения (8). Также следует отметить, что разности, приведенные в столбцах 4 и 7 табл. 2, коррелируют с погрешностью вариационного расчета уровней стабильных изотопологов.



Разность между результатами вариационного расчета и вычислений по формуле (7) для изотопологов H_2^XO , $X = 13, \dots, 24$; N — число нейтронов; Z — число протонов

Т а б л и ц а 2

Уровни энергии нижних колебательных состояний H_2^XO , см^{-1}

X	DVR3D	Формула (8)	Разность	DVR3D	Формула (8)	Разность
	(010) $A_1 = -57,666$; $A_{11} = -3,964$			(020) $A_1 = -112,083$; $A_{11} = -7,996$		
13	1607,6831	1607,6900	-0,0068	3176,7401	3176,7730	-0,0329
14	1602,8375	1602,8432	-0,0056	3167,3266	3167,3618	-0,0351
15	1598,5384	1598,5411	-0,0027	3158,9730	3159,0048	-0,0317
16	1594,7469	1594,7461	0,0007	3151,6042	3151,6299	-0,0256
17	1591,3299	1591,3257	0,0042	3144,9622	3144,9807	-0,0184
18	1588,2830	1588,2757	0,0073	3139,0388	3139,0500	-0,0111
19	1585,5270	1585,5169	0,0100	3133,6800	3133,6843	-0,0042
20	1583,0418	1583,0295	0,0122	3128,8471	3128,8452	0,0019
21	1580,7721	1580,7581	0,0140	3124,4329	3124,4255	0,0073
22	1578,7057	1578,6904	0,0153	3120,4135	3120,4015	0,0119
23	1576,8026	1576,7864	0,0161	3116,7113	3116,6954	0,0158
24	1575,0541	1575,0374	0,0167	3113,3096	3113,2906	0,0190
X	(100) $A_1 = -66,241$; $A_{11} = 0,673$			(001) $A_1 = -128,661$; $A_{11} = -2,819$		
13	3672,1049	3672,1933	-0,0883	3785,0652	3785,1211	-0,0558
14	3666,3837	3666,4591	-0,0753	3774,0672	3774,1151	-0,0478
15	3661,3701	3661,4352	-0,0650	3764,3823	3764,4220	-0,0396
16	3656,9965	3657,0530	-0,0565	3755,8968	3755,9285	-0,0317
17	3653,0929	3653,1422	-0,0493	3748,2938	3748,3180	-0,0242
18	3649,6423	3649,6853	-0,0430	3741,5494	3741,5668	-0,0174
19	3646,5451	3646,5826	-0,0374	3735,4768	3735,4880	-0,0111
20	3643,7718	3643,8042	-0,0324	3730,0237	3730,0292	-0,0055
21	3641,2550	3641,2829	-0,0279	3725,0621	3725,0626	-0,0005
22	3638,9768	3639,0005	-0,0237	3720,5602	3720,5562	0,0039
23	3636,8895	3636,9093	-0,0197	3716,4268	3716,4187	0,0080
24	3634,9812	3634,9973	-0,0161	3712,6401	3712,6284	0,0116

Примечание. Здесь и в табл. 3 уровни энергии для изотопологов H_2^XO , $X = 16, 17, 18$, использовались для определения коэффициентов $A_1^{(V)}$ и $A_{11}^{(V)}$ из формулы (6), поэтому результат расчета по формуле (8) в точности совпадает с экспериментальным значением.

Т а б л и ц а 3

Уровни энергии возбужденных колебательных состояний H_2^XO , см^{-1}

X	DVR3D	Формула (8)	Разность	DVR3D	Формула (8)	Разность
	(200) $A_1 = -140,151$; $A_{11} = -4,526$			(101) $A_1 = -187,882$; $A_{11} = -1,577$		
13	7233,2079	7233,2639	-0,0560	7292,4805	7292,5799	-0,0994
14	7221,2583	7221,3214	-0,0631	7276,3465	7276,4270	-0,0804
15	7210,7305	7210,7856	-0,0550	7262,1695	7262,2323	-0,0628
16	7201,4990	7201,5400	-0,0409	7249,7716	7249,8184	-0,0467
17	7193,2189	7193,2447	-0,0258	7238,6821	7238,7138	-0,0316
18	7185,8648	7185,8776	-0,0128	7228,8599	7228,8777	-0,0178
19	7179,2342	7179,2375	-0,0033	7220,0282	7220,0331	-0,0049
20	7173,2711	7173,2693	0,0018	7212,1071	7212,1002	0,0069
21	7167,8375	7167,8348	0,0027	7204,9082	7204,8902	0,0179
22	7162,8995	7162,9001	-0,0005	7198,3829	7198,3546	0,0282
23	7158,3586	7158,3664	-0,0078	7192,3972	7192,3593	0,0378
24	7154,1919	7154,2105	-0,0185	7186,9184	7186,8715	0,0468
X	(002) $A_1 = -236,540$; $A_{11} = 1,383$			(130) $A_1 = -222,853$; $A_{11} = -9,762$		
13	7498,7455	7499,0567	-0,3112	8324,1248	8324,2852	-0,1604
14	7478,4184	7478,6131	-0,1946	8305,2612	8305,3774	-0,1162
15	7460,5632	7460,6892	-0,1260	8288,5820	8288,6648	-0,0828
16	7444,9574	7445,0455	-0,0881	8273,9157	8273,9746	-0,0589
17	7431,0082	7431,0768	-0,0685	8260,7328	8260,7756	-0,0427
18	7418,6631	7418,7234	-0,0602	8249,0052	8249,0383	-0,0330
19	7407,5727	7407,6309	-0,0581	8238,4189	8238,4475	-0,0286
20	7397,6352	7397,6943	-0,0591	8228,8905	8228,9188	-0,0282
21	7388,6125	7388,6737	-0,0611	8220,2030	8220,2343	-0,0312
22	7380,4422	7380,5053	-0,0630	8212,3054	8212,3423	-0,0368
23	7372,9552	7373,0192	-0,0640	8205,0416	8205,0861	-0,0445
24	7366,1090	7366,1727	-0,0637	8198,3764	8198,4303	-0,0538

Сдвиг колебательных уровней энергии молекул при изотопозамещении...

В табл. 3 приводятся результаты аналогичных вычислений для колебательных состояний, соответствующих возбуждению нескольких колебательных квантов. Различие между двумя расчетами для этих состояний увеличивается до $0,3 \text{ см}^{-1}$.

Заключение

В настоящей работе теория возмущений применена для вычисления энергетических уровней изотопических модификаций молекул в случае замещения тяжелого атома. Ряд теории возмущений Рэлея—Шредингера содержит коэффициенты, зависящие от молекулярных характеристик только основной изотопной модификации, а в качестве параметра возмущения используется относительное изменение массы ядер. Это позволяет вычислить коэффициенты ряда (или определив их из подходящих экспериментальных данных), рассчитать изотопические сдвиги энергетических уровней для любых других изотопологов.

В качестве примера вычисляется колебательный энергетический спектр радиоактивных изотопологов воды в диапазоне энергий до 8000 см^{-1} . Проведены два расчета уровней энергии: вариационным методом DVR3D и с помощью ряда теории возмущений (6).

В методе DVR3D используется высокоточная поверхность потенциальной энергии, которая была оптимизирована подгонкой к экспериментальным уровням энергии. Поскольку здесь применялись высокоточные исходные данные, то результаты расчетов рассматривались как эталонные для оценки точности вычислений с помощью изотопического ряда. Можно отметить, что метод DVR3D дает весьма точные значения колебательных уровней энергии стабильных изотопологов H_2^XO , $X = 16, 17, 18$, максимальное отличие от значений, восстановленных из спектров, составляет $0,088 \text{ см}^{-1}$ для состояния (002) с энергией 7500 см^{-1} . Отметим, что расчет по формуле (8) для H_2^{16}O должен точно совпадать с данными, участвующими в подгонке.

Второй расчет основывался на использовании двух первых слагаемых изотопического ряда (6) и определении коэффициентов этого ряда из экспериментальных данных для H_2^{17}O и H_2^{18}O . Для нижних состояний с энергией до 3800 см^{-1} отличие от расчета DVR3D не превышает $0,09 \text{ см}^{-1}$ и составляет большей частью величины порядка 10^{-2} см^{-1} . Для состояний, больших по энергии (до 8000 см^{-1}), расхождение увеличивается до $0,31 \text{ см}^{-1}$, что обусловлено, по-видимому, большим вкладом высоких членов изотопического ряда. Для более тяжелых, чем H_2^{16}O , изотопологов согласие результатов двух расчетов значительно лучше, чем для более легких. Это объясняется меньшими значениями относительного изменения массы.

Отметим, что простое изотопическое соотношение (8) не требует каких-либо данных о поверхности потенциальной энергии, но оно оказывается достаточно точным для анализа колебательных спектров смеси радиоактивных изотопных модификаций воды.

Данные о радиоактивных модификациях H_2O могут оказаться полезными для решения некоторых задач атмосферной спектроскопии, биологии и медицины, разработки систем контроля радиации на атомных станциях.

Отработана методика оценки уровней энергии для различных изотопологов воды с использованием изотопического ряда, которая в дальнейшем может быть применена для других молекул. Особенно это важно в тех случаях, когда отсутствуют вариационные расчеты или их проведение затруднено или даже невозможно.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН. Расчеты уровней энергии выполнены при поддержке гранта FAPESP (2022/08772-1).

Список литературы

1. *Schwenke D.W.* First principles prediction of isotopic shifts in H_2O // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. P. 6898. DOI: 10.1063/1.1561053.
2. *Chesnokov E.N., Gorelik S.R., Gritsan N.P.* Calculations of the isotopic shifts of fundamental frequencies for dihaloid silanes // *Vib. Spectrosc.* 2003. V. 32. P. 241–248.
3. *Loëte M., Richard C., Boudon V.* Isotopic relations for tetrahedral and octahedral molecules // *J. Mol. Structure.* 2020. V. 1206. P. 127729. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.127729.hal-03030693.
4. *Khriachtchev L., Lundell J., Pettersson M., Tanskanen H., Rasanen M.* Anomalous isotopic effect on vibrational properties of HXeOH // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116, N 12. P. 4758–4761.
5. *Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н.* Изотопозамещение в многоатомных молекулах. Новосибирск: Наука, 1985. 157 с.
6. *Bykov A.D., Makushkin Yu.S., Ulenikov O.N.* On isotope effects in polyatomic molecules: Some comments on the method // *J. Mol. Spectrosc.* 1981. V. 85. P. 462–479.
7. *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.
8. *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.
9. *Fowler P.W.* Perturbation calculation of isotope shifts in molecular properties // *Mol. Phys.* 1983. V. 48, N 1. P. 153–160.
10. *Быков А.Д., Воронин Б.А., Дударенок А.С., Половцева Е.Р.* Сдвиг колебательных полос при изотопозамещении в молекулах // *Оптика атмосф. и океана.* 2021. Т. 34, № 4. С. 237–244. DOI: 10.15372/AOO20210401.
11. *Краснощечков С.В., Добролюбов Е.О., Чан С.* Фундаментальный анализ сингулярных и резонансных явлений в колебательных полиадах молекулы дифторсилена // *Опт. и спектроскоп.* 2020. Т. 128, № 12. С. 1795–1805.
12. *Krasnoshchekov S.V., Isayeva E.V., Stepanov N.F.* Criteria for first- and second-order vibrational resonances and correct evaluation of the Darling–Dennison resonance coefficients using the canonical Van Vleck perturbation theory // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141, N 23. DOI: 10.1063/1.4903927.

13. 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 // *Mol. Phys.* 2020. V. 118, N 11. P. e1743887. DOI: 10.1080/00268976.2020.1743887.
14. 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. 107620–1–107620–15. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107620.
15. Бабич Л.П. Грозовые нейтроны // *Успехи физ. наук.* 2019. Т. 189. С. 1044–1069. DOI: 10.3367/UFNr.2018.12.038501.
16. Ortega P.G. Isotope production in thunderstorms // *J. Atmos. Sol.-Terr. Phys.* 2020. V. 208. P. 105349. DOI: 10.1016/j.jastp.2020.105349.
17. Nemoto K., Maksimchuk A., Banerjee S., Flipppo K., Mourou G., Umstadter D., Bychenkov V.Yu. Laser-triggered ion acceleration and table top isotope production // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 78, N 5. P. 595–597.
18. Žohar A., Snoj L. On the dose fields due to activated cooling water in nuclear facilities // *Prog. Nucl. Energy.* 2019. V. 117, N 103042. P. 1–14. DOI: 10.1016/J.PNucene.2019.103042.
19. Chernov V.I., Goncharova N.M., Goldberg V.E., Dudnikova E.A., Zelchan R.V., Medvedeva A.A., Sinilkin I.G., Bragina O.D., Avgustinovich A.V., Goldberg A.V., Ermolenko R.V., Popova N.O., Simolina E.I., Vysotskaya V.V. The value of PET/CT in the diagnosis, studding and monitoring of colorectal cancer // *Siberian J. Oncology.* 2019. V. 18, N 4. P. 67–77. DOI: 10.21294/1814-4861-2019-18-4-67-77.
20. Tennyson J., Kostin M.A., Barletta P., Harris G.J., Polyansky O.L., Ramanlal J., Zobov N.F. DVR3D: A program suite for the calculation of rotation-vibration spectra of triatomic molecules // *Comput. Phys. Commun.* 2004. V. 163. P. 85–116.
21. Bubukina I.I., Zobov N.F., Polyansky O.L., Shirin S.V., Yurchenko S.N. Optimized semiempirical potential energy surface for H_2^{16}O up to 26000 cm^{-1} // *Opt. Spectrosc.* 2011. V. 110, N 2. P. 160–166.
22. 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 H_2^{17}O and H_2^{18}O // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2009. V. 110. P. 573–596.
23. Meng Wang, Audi G., Kondev F.G., Huang W.J., Naimi S., Xing Xu. The AME2016 atomic mass evaluation (II). Tables, graphs and references // *Chinese Phys. C.* 2017. V. 41, N 3. P. 030003.

A.D. Bykov, B.A. Voronin. Shift of vibrational energy levels of molecules under isotopical substitution. Isotopic series and semi-empirical approach.

The perturbation theory is applied to calculation of the vibrational energy levels of isotopically substituted molecules. Within the Born–Oppenheimer approximation, the isotopic shifts of energy levels are represented in the form of power series of small parameters, i.e., the relative change in the masses of substituted atoms. The coefficients of the series are functions of the molecular constants of only one modification of the isotopic family of a molecule. This makes it possible, having determined these coefficients either from calculation or on the basis of a semi-empirical approach from experimental data, to calculate isotopic shifts for any isotopologues, including short-lived ones. As an example, the isotopic shifts of the levels of unstable water isotopologues H_2^XO , $X = 13–15$ and $19–24$, with a half-life of more than 1 ms are calculated. The levels calculated are compared with the results of variational calculations with a high-precision function of the intramolecular potential energy.