

Е.И. Лободенко, А.Д. Быков

Изотопический эффект в спектрах линейных молекул типа XY_2 ($D_{\infty h}$)

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 13.09.2004 г.

Рассмотрен изотопический эффект в линейных молекулах типа XY_2 симметрии $D_{\infty h}$, и предложены приближенные формулы для расчета изотопических сдвигов центров колебательно-вращательных линий при симметричном изотопозамещении.

Введение

Изотопический эффект в молекулах обычно рассматривается на основе приближения Борна–Оппенгеймера [1]. В этом приближении ряд молекулярных величин, например внутримолекулярная потенциальная функция, равновесная конфигурация, дипольный момент молекулы и т.д., зависит только от свойств электронной оболочки и не зависит от масс атомов. Наличие изотопинвариантных величин позволяет установить ряд соотношений между молекулярными и спектроскопическими параметрами изотопозамещенных молекул – изотопические соотношения, которые оказываются весьма полезными при анализе молекулярных спектров.

Результаты исследований изотопического эффекта в колебательных и вращательных спектрах подробно освещены в литературе [2–10]. Предложено большое количество различных изотопических правил и соотношений для молекулярных и спектроскопических параметров, способов расчета спектров изотопозамещенных молекул. Метод, предложенный в [10], отличается тем, что позволяет определить изотопические соотношения для любых молекулярных постоянных, не прибегая к явному преобразованию гамильтониана изотопа. Анализ связей между гамильтонианами: $H(x)$ (2.19), «промежуточным» h (3.8) и Вильсона–Говарда–Уотсона H^W (1.57) [10], позволил авторам изучить изотопические соотношения для гармонических частот и ангармонических параметров функции потенциальной энергии, постоянных Кориолиса и производных тензора инерции по нормальным координатам, спектроскопических постоянных – вращательных, центробежных, первых и вторых производных дипольного момента.

Авторы [10] показали, что основой для решения такой задачи служит возможность построения эффективных колебательно-вращательных (КВ) операторов основной молекулы и изотопа, как в приближении Борна–Оппенгеймера, так и при учете отклонения от него.

С появлением новых типов спектрометров и использованием лазерной техники резко увеличилась точность экспериментальных данных о центрах и ин-

тенсивностях спектральных линий. Это обстоятельство требует учитывать и влияние отклонения от приближения Борна–Оппенгеймера на структурные параметры молекулы и гармонические частоты колебаний. В [11] рассматривается влияние отклонения от данного приближения для двухатомных молекул. Автор провел детальный анализ различных изотопов молекулы LiH по имеющимся экспериментальным данным. Настоящая работа посвящена анализу изотопического эффекта в КВ-спектрах линейных трехатомных молекул типа XY_2 симметрии $D_{\infty h}$ при симметричном замещении тяжелых атомов.

1. Общие соотношения

В молекулярных спектрах наиболее сильный эффект связан с замещением ядер водорода, например смещение колебательных частот может составить сотни обратных сантиметров. Замещение более тяжелых атомов, таких как бор, углерод, азот и т.п., вызывает «умеренный» изотопический эффект. В этом случае смещения линий и полос в основном ограничиваются десятками обратных сантиметров. Замещение очень тяжелых атомов (например, Os, Ge, U) мало изменяет спектр, что приводит к определенным трудностям при изучении спектров смесей различных изотопных модификаций таких молекул [2].

При «умеренном» изотопическом эффекте, т.е. при рассмотрении изотопозамещения тяжелых атомов в молекуле, характерно относительно небольшое изменение массы, которое может представлять собой некоторый малый параметр. Этот позволяет воспользоваться методами теории возмущений и найти изотопические соотношения не только между молекулярными или спектроскопическими постоянными [10], но и определить сдвиги центров линий и изменение интенсивностей линий КВ-спектров изотопа. Далее мы будем следовать методу, предложенному в [10], применяя схему координатных преобразований и соответствующих ей преобразований гамильтониана и дипольного момента молекулы. Гамильтониан изотопной модификации молекулы h представим в виде

$$h = H^{\text{осн}} + \Delta h. \quad (1)$$

Здесь $H^{\text{осн}}$ – гамильтониан основной изотопической модификации молекулы; Δh – добавка, вызванная изотопозамещением.

Порядок отдельных слагаемых в разложении оператора Δh будем описывать двумя параметрами: массовым $\varepsilon = \max |\varepsilon_N|$ и Борна–Оппенгеймера $\kappa = \sqrt{m_e/M}$, где $\varepsilon_N = (m'_N - m_N)/m'_N$, m'_N и m_N – массы N -го атома изотопа и основной молекулы соответственно; m_e – масса электрона; M – величина порядка средней массы ядер. Очевидно, что величины $H^{\text{осн}}$ и Δh являются также функциями параметров основной молекулы.

В общем виде поправку Δh можно записать через безразмерные операторы координат q_λ , импульсов p_λ и компонент полного углового момента J_α как некоторую сумму из произведений этих операторов:

$$\Delta h = \sum_{\alpha\beta\lambda\mu\nu\tau} \alpha\beta \dots I_{\lambda\mu}^{\nu\tau} \dots q_\lambda q_\mu \dots p_\nu p_\tau \dots J_\alpha J_\beta \dots \quad (2)$$

Явный операторный вид этих слагаемых определяют либо исходя из требований симметрии, либо разложением Δh в ряды по степеням нормальных координат.

Отклонение от приближения Борна–Оппенгеймера будем учитывать с помощью теории возмущения [10], записывая гамильтонианы изотопа и основной молекулы в виде

$$H(X, Y) = H_0^{\text{Б.-О.}}(X) + \Delta H^{\text{Б.-О.}}(X, Y), \quad (3)$$

где X и Y – два набора переменных, причем второе слагаемое рассматривается как малое возмущение первого. Здесь $H_0^{\text{Б.-О.}}(X)$ – гамильтониан молекулы, который обычно находится по теории возмущений с параметром малости Борна–Оппенгеймера. Гамильтониан (3) отличается от обычно используемого гамильтониана, но описывает ту же самую физическую систему, что позволяет решать задачу на собственные значения, определять уровни энергии, частоты переходов и интенсивностей изотопной молекулы, выражая их только через параметры основной молекулы.

Оператор дипольного момента изотопной молекулы μ' также представим в виде дипольного момента основной молекулы $\mu_\alpha^{\text{осн}}$ и некоторой добавки $\Delta\mu$, вызванной замещением атомов:

$$\mu'_\alpha = \mu_\alpha^{\text{осн}} + \Delta\mu_\alpha. \quad (4)$$

Компоненты оператора дипольного момента молекулы обычно записывают в виде ряда по нормальным колебаниям

$$\mu_\alpha = \sum_\beta \alpha\beta \left\{ \mu_\beta^0 + \sum_\lambda \mu_\beta^\lambda Q_\lambda + \sum_{\lambda\nu} \mu_\beta^{\lambda\nu} Q_\lambda Q_\nu + \dots \right\}.$$

Явный вид $\Delta\mu$ находят также исходя из требований симметрии либо разложением в ряды. В [10] показано, что отличие постоянного дипольного момента

изотопа и основной молекулы вызывается только изменением ориентации координатной системы, фиксированной в молекуле:

$$\mu_\alpha^{\prime 0} = \sum_\beta \mu_\beta^{\text{осн} 0} \rho_{\beta\alpha}^0.$$

Здесь $\rho_{\beta\alpha}^0$ – матрица, соответствующая повороту координатной системы основной молекулы к координатной системе изотопа (матрица направляющих косинусов). Для первых и вторых производных дипольного момента линейных молекул это отличие также связано с различием в ориентации координатных осей основной и изотопной молекул при конфигурациях ядер, отличных от равновесных:

$$\mu_\alpha^{\lambda\nu} = \sum_\beta \rho_{\beta\alpha}^0 \sum_{\nu} \mu_\beta^{\text{осн} \nu} \alpha_{\lambda\nu}, \quad (5)$$

$$\mu_\alpha^{\lambda\nu} = \sum_\beta \rho_{\beta\alpha}^0 \sum_{\gamma\kappa} \mu_\beta^{\text{осн} \gamma\kappa} (\alpha_{\gamma\lambda} \alpha_{\kappa\nu} + \alpha_{\gamma\nu} \alpha_{\kappa\lambda}).$$

Здесь $\alpha_{\lambda\nu}$ – параметры преобразования нормальных координат, зависящие от масс атомов:

$$Q_\lambda = \sum_\nu \alpha_{\lambda\nu} Q'_\nu + \sum_{\nu\kappa} \alpha_{\nu\kappa}^\lambda Q'_\nu Q'_\kappa + \dots$$

2. Изотопические сдвиги

Для определения изотопических сдвигов молекулярных постоянных ангармоничности, вращательных, центробежных в [10] предложено использовать двухступенчатую схему преобразования гамильтониана (1). Сначала проводится серия малых унитарных преобразований, приводящих оператор $H^{\text{осн}}$ к блочно-диагональному виду – эффективному вращательному гамильтониану, затем с помощью разложения в ряды по параметру ε в преобразованном гамильтониане учитывается наличие добавки, связанной с изотопозамещением.

Однако данная схема, из-за необходимости проведения двух контактных преобразований, оказывается весьма сложной и трудоемкой. При расчетах центров линий и интенсивностей линейных молекул в рамках «глобального» подхода в методе эффективных гамильтонианов используются слагаемые, соответствующие высоким порядкам теории возмущений. При этом вид эффективного гамильтониана, спектроскопические постоянные определяются исходя из соображений симметрии, т.е. без проведения контактных преобразований в явном виде. При этом параметры гамильтониана – высокие центробежные поправки, резонансные члены и т.д., определяются подгонкой к измеренным значениям центров линий.

Для получения аналогичных формул, представляющих изотопические сдвиги КВ-линий, более удобно использовать общую схему теории возмущения Рэлея–Шредингера. Волновые функции изотопной молекулы и ее энергетические уровни представляются в виде

$$\Psi'_n = \Psi_n + \sum_m \frac{\langle \Psi_n | \Delta h | \Psi_m \rangle}{E_n - E_m} \Psi_m + \dots; \quad (6)$$

$$E'_n = E_n + \varepsilon \langle \Psi_n | \Delta h | \Psi_n \rangle + \varepsilon^2 \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_n | \Delta h | \Psi_m \rangle^2}{E_n - E_m} + \dots \quad (7)$$

Здесь Ψ_n и E_n есть волновые функции и уровни энергии КВ-состояний основной молекулы, а Δh определяется соотношением (2). Здесь также предполагается, что изотопозамещение не вызывает сильного перемешивания уровней, так что мы можем установить однозначное соответствие между стационарными состояниями изотопных модификаций.

При вычислении матричных элементов в (6) и (7) можно использовать функции нулевого приближения $\tilde{\Psi}_n$, вводя одновременно поправочные множители, зависящие от колебательных и вращательных квантовых чисел. При этом:

$$\begin{aligned} E'_n &= E_n + \\ &+ \varepsilon \sum_{\alpha\beta\lambda\mu\nu\tau} \alpha\beta\dots h_{\lambda\mu\dots}^{\nu\tau\dots} \langle \tilde{\Psi}_n | q_\lambda q_\mu \dots p_\nu p_\tau \dots J_\alpha J_\beta \dots | \tilde{\Psi}_n \rangle \times \\ &\quad \times \{1 + \alpha\beta\dots \eta_{\lambda\mu\dots}^{\nu\tau\dots}(n) + \dots\} + \\ &+ \varepsilon^2 \sum_{\alpha\beta\lambda\mu\nu} \sum_{\alpha'\beta'\lambda'\mu'\nu'} \alpha\beta\dots h_{\lambda\mu\dots}^{\nu\tau\dots} \alpha'\beta'\dots h_{\lambda'\mu'\nu'}^{\nu'\tau'\dots} \times \\ &\quad \times \sum_{m \neq n} \langle \tilde{\Psi}_n | q_\lambda q_\mu \dots p_\nu p_\tau \dots J_\alpha J_\beta \dots | \tilde{\Psi}_m \rangle \times \\ &\quad \times \langle \tilde{\Psi}_m | q_{\lambda'} q_{\mu'} \dots p_{\nu'} p_{\tau'} \dots J_{\alpha'} J_{\beta'} \dots | \tilde{\Psi}_n \rangle \times \\ &\quad \times \frac{1}{E_n - E_m} \{1 + \alpha\beta\alpha'\beta'\dots \mu_{\lambda\lambda'\mu\mu'}^{\nu\nu'\tau\tau'}(n, m) + \dots\} + \dots \quad (8) \end{aligned}$$

Выражения в фигурных скобках в правой части (8) представляют собой поправки, которые должны определяться подгонкой к измеренным значениям изотопических сдвигов. Очевидно, что остальные величины в (8) дают главную часть вклада в изотопические сдвиги уровней:

$$\begin{aligned} \Delta\nu_{n \leftarrow 0} &= (E'_n - E'_0) - (E_n - E_0) = \\ &= \varepsilon \{ \langle \tilde{\Psi}_n | \Delta h | \tilde{\Psi}_n \rangle - \langle \tilde{\Psi}_0 | \Delta h | \tilde{\Psi}_0 \rangle \} + \dots \quad (9) \end{aligned}$$

Определение матричных элементов по функциям нулевого приближения — гармонического осциллятора и жесткого волчка — не представляет труда, здесь могут быть использованы те же формулы, что и для основной молекулы.

Проведенный анализ показал, что спектроскопические параметры и производные дипольного момента изотопа могут быть определены как некоторые функции постоянных основной молекулы и параметра ε :

$$\alpha\beta\dots h_{\lambda\mu\dots}^{\nu\tau\dots} = f(\varepsilon) \alpha\beta\dots h_{\lambda\mu\dots}^{\nu\tau\dots}; \quad (10)$$

$$\mu_{\alpha}^{\lambda\kappa\dots} = \sum_{\beta} \mu_{\beta\alpha}^{\lambda\kappa\dots} \sum_{\nu\gamma\dots} f(\varepsilon) \mu_{\beta}^{\nu\gamma\dots}. \quad (11)$$

3. Молекулы типа XY_2 ($D_{\infty h}$)

Рассмотрим случай симметричного изотопозамещения в молекулах типа XY_2 симметрии $D_{\infty h}$. Детально проанализируем молекулу углекислого газа, которая является удачным примером для рассмотрения молекул такого типа. Во-первых, оба атома: углерод и кислород, по принятой в спектроскопии классификации относятся к разряду тяжелых и одновременно рассматривать замещение одного, двух или трех атомов. Во-вторых, для этой молекулы имеется обширная экспериментальная и расчетная информация по КВ-спектрам высокого разрешения различных изотопных модификаций. И в-третьих, исследование изотопического эффекта данной молекулы играет очень важную роль в атмосферных приложениях.

В молекуле CO_2 имеются три гармонических колебания с невырожденными частотами ω_1 , ω_3 и дважды вырожденной частотой ω_2 . Между ними существуют соотношения $\omega_1 \approx 2\omega_2$ и $\omega_3 \approx 3\omega_2$, что приводит матрицу рассматриваемого гамильтониана к полиадной структуре. Каждая полиада включает колебательные состояния с квантовыми числами V_i , принадлежащими набору, который определяется соотношением $P = 2V_1 + V_2 + 3V_3$. Полиады могут быть пронумерованы целым числом P , а серии переходов — ΔP [12].

Обозначим относительное изменение массы атома кислорода и углерода

$$\varepsilon_{\text{O}} = (m_{\text{O}_{\text{изот}}} - m_{\text{O}}) / m_{\text{O}_{\text{изот}}},$$

$$\varepsilon_{\text{C}} = (m_{\text{C}_{\text{изот}}} - m_{\text{C}}) / m_{\text{C}_{\text{изот}}},$$

чтобы можно было рассматривать одновременное замещение трех атомов. Несколько первых коэффициентов для Δh этой молекулы можно записать в явном виде:

$$h^{11} = \omega_{\text{C}} \varepsilon_{\text{O}}, \quad h^{2^2 2^1} = h^{2^2 2^2} = -\omega_2 \frac{\varepsilon_{\text{O}} m_{\text{C}} + \varepsilon_{\text{C}} 2m_{\text{O}}}{m_{\text{CO}_2}},$$

$$h^{33} = -\omega_3 \frac{\varepsilon_{\text{O}} m_{\text{C}} + \varepsilon_{\text{C}} 2m_{\text{O}}}{m_{\text{CO}_2}},$$

$$h_{2_1}^{13} = h_{2_2}^{13} = -\frac{1}{2} \frac{\varepsilon_{\text{O}}}{\sqrt{2mr^2}} \sqrt{\frac{\omega_1 \omega_3}{\omega_2}},$$

$$h_3^{12_1} = h_3^{12_2} = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_{\text{O}}}{\sqrt{2mr^2}} \sqrt{\frac{\omega_1 \omega_2}{\omega_3}},$$

$$h_{2_1 3}^{2_1 3} = h_{2_2 3}^{2_2 3} = \frac{1}{4} \frac{2\varepsilon_{\text{O}} + \varepsilon_{\text{C}}}{2mr^2} \frac{\omega_3}{\omega_2},$$

$$h_{32_1}^{32_1} = h_{32_2}^{32_2} = \frac{1}{4} \frac{2\varepsilon_{\text{O}} + \varepsilon_{\text{C}}}{2mr^2} \frac{\omega_2}{\omega_3},$$

$$h_{2_1 3}^{32_1} = h_{2_2 3}^{32_2} = h_{32_1}^{2_1 3} = h_{32_2}^{2_2 3} = -\frac{1}{4} \frac{2\varepsilon_{\text{O}} + \varepsilon_{\text{C}}}{2mr^2},$$

$$h = -\frac{1}{4} \frac{2\varepsilon_{\text{O}} + \varepsilon_{\text{C}}}{2mr^2}, \quad {}^x h^1 = -{}^y h^1 = -\varepsilon_{\text{O}} \frac{\sqrt{\omega_1}}{\sqrt{2mr^2}},$$

$$\begin{aligned}
{}^{xx}h &= {}^{yy}h = -\frac{1}{2} \frac{2\varepsilon_O + \varepsilon_C}{2mr^2}, \\
{}^x h_{22}^3 &= -{}^y h_{21}^3 = -\frac{1}{2} \frac{2\varepsilon_O + \varepsilon_C}{2mr^2} \sqrt{\frac{\omega_3}{\omega_2}}, \\
{}^x h_3^{22} &= -{}^y h_3^{21} = \frac{1}{2} \frac{2\varepsilon_O + \varepsilon_C}{2mr^2} \sqrt{\frac{\omega_2}{\omega_3}}. \quad (12)
\end{aligned}$$

Общий случай для симметричного замещения атомов:

$$\Delta B_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{h}{8\pi^2 c} \Delta \mu_{\alpha\beta}^0, \quad \Delta B_{\alpha\beta}(\varepsilon^2) = -4 \sum_{\lambda} \theta_{\alpha\lambda}^0 \theta_{\beta\lambda}^0. \quad (13)$$

Для случая симметричного замещения атомов кислорода:

$$\Delta B_{\alpha\alpha}(\varepsilon) = -\varepsilon_O B_{\alpha\alpha}^0; \quad (14)$$

$$\Delta \tau_{\alpha\beta\gamma\delta}(\varepsilon) = -2\varepsilon_O \tau_{\alpha\beta\gamma\delta}; \quad (15)$$

$$\Delta B_{\beta\beta}(\varepsilon k^2) = \frac{3}{2} \varepsilon_O \sum_{\lambda} \alpha_{\lambda}^{\beta} \left(v_{\lambda} + \frac{g_{\lambda}}{2} \right), \quad (16)$$

где α_{λ}^{β} — КВ-постоянная; v_{λ} — колебательное квантовое число; g_{λ} — степень вырождения гармонической частоты λ ; $\Delta B_{\beta\beta}(\varepsilon^2) = 0$.

Главная часть вращательной постоянной

$$B_{\beta}^{\beta, -O} = \left\{ \sum_N m_N \left(r_{N\gamma}^0{}^2 + r_{N\delta}^0{}^2 \right) \right\}^{-1},$$

где β, γ, δ — циклические перестановки индексов x, y, z .

Приведенные соотношения представляют собой изотопические связи непосредственно между уровнями энергии, полученные в рамках приближения Борна—Оппенгеймера для случая симметричного изотопозамещения. Применение этих соотношений при определении постоянных эффективного гамиль-

тониана из спектров (см., например, [12]), по-видимому, не представляет особых трудностей. С другой стороны, использование изотопических связей и экспериментальных данных об изотопных молекулах позволяет улучшить устойчивость обратных задач.

Работа поддержана программой РАН № 2.10 «Оптическая спектроскопия и стандарты частот» и интеграционным проектом СО РАН № 187.

1. *Born M., Oppenheimer R.* Zur Quantentheorie der Molekulen // Ann. Phys. Lpz. 1927. V. 84. N 20. P. 457–484.
2. *Мюллер А.* Изотопическое замещение // Колебательная спектроскопия. Современные воззрения. М.: Мир, 1981. С. 161–187.
3. *Зуев В.Е.* Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере. М.: Сов. радио, 1970. 467 с.
4. *Хачкурузов Г.А.* Колебательные постоянные изотопических разновидностей молекулы воды // Сб. работ по физической химии. Л.: ГИХЛ, 1959. С. 109–131.
5. *Герцберг Г.* Спектры и строение двухатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1949. 403 с.
6. *Герцберг Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1949. 648 с.
7. *Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
8. *Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И.* Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 700 с.
9. *Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П.* Теория колебательных спектров молекул. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960. 257 с.
10. *Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н.* Изотопозамещение в многоатомных молекулах. Новосибирск: Наука, 1985. 160 с.
11. *Watson J.K.G.* The inversion of diatomic Born–Oppenheimer-breakdown corrections // J. Mol. Spectrosc. 2004. V. 223. N 1. P. 39–50.
12. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., Rothman L.S., Tyuterev V.I.G.* // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1998. V. 60. P. 785–801.

E.I. Lobodenko, A.D. Bykov. Isotope substitution in the linear XY₂-type molecules (D_{∞h}).

The effect of symmetrical isotope substitution in the linear XY₂-type molecules with D_{∞h} symmetry is considered and approximate formulas for the isotopic shifts of vibration-rotation lines are proposed.