

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 530.193

Особые точки комплекснозначной функции энергии H_2O . Определение резонансов в колебательном энергетическом спектре H_2O

А.Н. Дучко^{1,2*}

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

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Поступила в редакцию 29.10.2015 г.

Теория возмущений Рэля–Шредингера высоких порядков и алгебраические аппроксиманты Паде–Эрмита применены для вычисления колебательных уровней энергии H_2O . Найденные при помощи алгебраических аппроксимантов второго порядка квадратичные точки ветвления Катца использованы для классификации резонансов между колебательными состояниями молекулы H_2O . Наряду с резонансами Ферми и Дарлинг–Деннисона обнаружены новые резонансные возмущения состояний, при этом оказывается, что все состояния с энергией более 5000 см^{-1} объединены в одну полиаду. На основе данного анализа предложена уточненная полиадная структура колебательных состояний молекулы воды.

Ключевые слова: теория возмущений, расходящиеся ряды, алгебраические аппроксиманты, колебательные уровни энергии, молекула H_2O ; perturbation theory, divergent series, algebraic approximants, vibrational energy levels, H_2O molecule.

Введение

Случайные резонансы Ферми, Дарлинг–Деннисона и др. естественным образом возникают в теории возмущений (ТВ): о резонансах говорят, если ряды ТВ плохо сходятся или даже расходятся. В таких случаях необходимо переопределить нулевое приближение и исключить большие резонансные поправки в энергию и волновые функции. Учет резонансов приводит к необходимости рассматривать группы состояний, связанных резонансами, — резонансные полиады. При этом в методе эффективных операторов задача вычисления энергетических уровней сводится к задаче диагонализации матриц сравнительно небольшой размерности. Исследование резонансов между высоковозбужденными состояниями молекул имеет существенное значение в теории колебательных и вращательных спектров молекул. Учет резонансных возмущений в рамках метода эффективных операторов или иных вариантов ТВ позволяет улучшить теоретические расчеты энергии высоковозбужденных состояний, центров линий и интенсивностей, изучить миграцию энергии возбуждения в молекулах [1].

Необходимо отметить, что для высоковозбужденных состояний резонансные взаимодействия усиливаются, появляются новые резонансы, в том числе и так называемые межполиадные — связывающие

состояния, относящиеся к различным полиадам. По-видимому, можно считать, что колебательные состояния молекул, имеющие достаточно большую энергию, могут объединяться в одну полиаду и таким образом сама идея резонансных полиад становится бесполезной.

Существуют различные способы распознавания резонансов (см., например, [2] и список литературы в ней) в колебательных и колебательно-вращательных спектрах молекул. Однако в большинстве этих методов отбор резонирующих состояний является нечетким, и зачастую для определения резонанса приходится обращаться к анализу экспериментальных данных. Все эти методы основываются на анализе нескольких первых членов ряда ТВ, степени перемешивания волновых функций, сравнении вкладов 1, 2 или 3-го порядков в энергию. Они зависят от произвольного выбора граничных значений некоторых величин, например коэффициентов перемешивания. Эти граничные значения задают резонансные условия. В методе эффективных операторов разработаны различные способы учета резонансов, улучшения сходимости теории возмущений, оптимального выбора нулевого приближения и т.д. (см., например, [2, 3]).

В работе [4] дается определение резонанса между двумя состояниями, основывающееся на изучении особых точек, точек Катца — квадратичных точек ветвления функции энергии, совместных для двух состояний [5]. При определенном условии точки Катца являются прямым признаком резонансного

* Андрей Николаевич Дучко (andrey.duchko@gmail.com).

возмущения состояний. Такое определение основано на аналитических свойствах комплекснозначной функции энергии, ее особенностях на комплексной плоскости. Преимущества использования метода, основанного на поиске точек Катца, очевидны. Во-первых, для оценки положения особенностей комплекснозначной функции энергии, которыми являются квадратичные точки ветвления, используются квадратичные диагональные аппроксиманты Паде–Эрмита, обеспечивающие точность уровней до 10^{-5} по сравнению с вариационным расчетом, имея при этом сравнимую производительность вычислений. Во-вторых, при построении аппроксимантов Паде–Эрмита используются поправки теории возмущений Рэля–Шредингера (ТВРШ) высоких порядков, которые, как показано в работе [6], находятся в зависимости от положения особых точек. Это свидетельствует о том, что они содержат информацию, которой нельзя пренебрегать. И наконец, благодаря более строгому правилу отбора резонирующих состояний, данный метод позволяет обнаружить и слабые резонансы, имеющие определенное значение для расчета колебательно-вращательных состояний энергии молекул.

Целью данной работы является анализ колебательного энергетического спектра H_2O , основанный на изучении положений точек Катца, их связи с резонансами и определении резонансных полиад. Для этого используется *ab initio* потенциальная функция молекулы воды, представленная в виде разложения по степеням нормальных координат до 6-го порядка включительно. Представляется также необходимым изучить влияние высоких ангармонических слагаемых потенциальной функции на характер ряда ТВРШ, его суммируемость, положение особых точек.

1. Гамильтониан молекулы

Для расчета колебательных уровней энергии использовался гамильтониан молекулы

$$H = \sum_i \frac{\omega_i}{2} [p_i^2 + q_i^2] + \lambda W(q), \quad (1)$$

где ангармоническая часть потенциальной функции $W(q)$ представлена в виде

$$\begin{aligned} W(q) = & \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \Phi_{ijk} q_i q_j q_k + \frac{1}{4!} \sum_{i,j,k,l} \Phi_{ijkl} q_i q_j q_k q_l + \\ & + \frac{1}{5!} \sum_{i,j,k,l,m} \Phi_{ijklm} q_i q_j q_k q_l q_m + \\ & + \frac{1}{6!} \sum_{i,j,k,l,m,n} \Phi_{ijklmn} q_i q_j q_k q_l q_m q_n. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь q_i — безразмерные нормальные координаты; $p_i = -i\partial/\partial q_i$ — сопряженные им импульсы; ω_i — частоты нормальных колебаний; $\Phi_{ijk}, \Phi_{ijkl}, \dots$ — ангармонические постоянные. Формальный параметр

возмущения λ в данном случае полагается равным единице на конечном этапе вычислений. Ангармонические постоянные были взяты из работы [7], где они получены в результате *ab initio* вычислений.

В расчетах колебательных уровней энергии молекул часто применяется модель квартичного силового поля, в которой учитываются слагаемые только третьего и четвертого порядков в разложении функции потенциальной энергии (2). Ранее ТВРШ высоких порядков и методы суммирования применялись для вычисления колебательных уровней энергии различных молекул, в том числе и H_2O , в рамках модели квартичного силового поля, т.е. более высокие члены разложения (2) не учитывались [8, 9]. Учет слагаемых до 6-го порядка в разложении потенциальной функции в ряд по нормальным координатам усиливает ангармонизм колебаний, что на практике выражается в экстремально быстрой расходимости рядов. Поскольку гамильтониан зависит от параметра λ , то и его собственные значения — энергетические уровни $E_V(\lambda)$, также являются функциями этого параметра.

Необходимо отметить, что ранее интенсивно изучалось применение ТВРШ высоких порядков к линейным осцилляторам с ангармонической частью потенциальной функции, пропорциональной q^{2m} , $m = 2, 3, 4$ (см., например, [10–14]). Было показано, что ряд ТВРШ имеет нулевой радиус сходимости для основного и возбужденных состояний и расходится как $n!$ в случае $m = 2$ и как $(2n)!$ и $(3n)!$ в случае $m = 3$ и 4 соответственно. По-видимому, следует ожидать аналогичного поведения рядов ТВРШ и для задачи с гамильтонианом (1), зависящим от трех колебательных координат. Радиус сходимости ряда ТВРШ, скорость расходимости определяются положением и типом особенностей энергии $E_V(\lambda)$ на комплексной плоскости. Так, для ангармонического осциллятора с возмущением q^4 эти особенности представляются бесконечной последовательностью кубических точек ветвления, сходящихся к точке $\lambda = 0$ [13].

В практических расчетах так или иначе используется приближение, в котором гамильтониан (1) заменяется матрицей конечной размерности. Это приводит к изменению положения и характера особенностей функции $E_V(\lambda)$. Однако при выборе матриц достаточно большой размерности эти особенности или их комбинации правильно отражают поведение $E_V(\lambda)$ в комплексной плоскости и на действительной оси. В настоящей статье для определения особых точек использовались многозначные алгебраические аппроксиманты Паде–Эрмита.

2. Алгебраические аппроксиманты Паде–Эрмита и определение точек ветвления Катца

В общем случае аппроксимант Паде–Эрмита N -й степени для функции $f(\lambda)$, представленной рядом $f(\lambda) \sim e_0 + e_1\lambda + e_2\lambda^2 + \dots$, определяется как решение алгебраического уравнения N -й степени

$$A_0(\lambda) + A_1(\lambda)f(\lambda) + \dots + A_N(\lambda)f(\lambda)^N = O\left(\lambda^{n_0 + \dots + n_N + N - 1}\right), \quad (3)$$

где $A_k(\lambda)$, $k = 0, \dots, N$, — полиномы степеней n_0, n_1, \dots, n_N соответственно. Очевидно, что в общем случае данный аппроксимант есть многозначная функция с N ветвями, причем, начиная с $N = 5$, данная функция не имеет аналитической формы, однако так как физическому случаю соответствует только один набор значений данной функции, получаемый при $\lambda = 1$, то для его нахождения можно эффективно применять численные методы. Для вычисления колебательных уровней воды использовались диагональные аппроксиманты Паде–Эрмита от 2-го до 6-го порядка включительно.

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

$$P_2(\lambda) = \frac{-A_1(\lambda) \pm \sqrt{A_1^2(\lambda) - 4A_0(\lambda)A_2(\lambda)}}{2A_0(\lambda)}. \quad (4)$$

Данная аналитическая форма функции дает простой и удобный алгоритм аппроксимации квадратичных точек ветвления функции энергии на комплексной плоскости, которые определяются как нули дискриминанта выражения (4). Из теоремы Катца [5], устанавливающей факт, что два любых состояния должны быть связаны квадратичной точкой ветвле-

ния, вытекает простой критерий резонирующих состояний. Если точки Катца, связывающие два состояния, лежат внутри единичного круга, то такие состояния необходимо рассматривать как связанные резонансом, так как ряд ТВРШ расходится. В противном случае, когда все точки Катца находятся вне единичного круга, состояние является изолированным. Другие точки ветвления, не являющиеся точками Катца, называются критическими, они обусловлены ангармоническим характером задачи.

3. Резонансы в колебательном энергетическом спектре H_2O

В данной работе нормальные колебания в молекуле H_2O обозначены следующим образом: ν_1 — симметричное валентное с частотой 3651 см^{-1} , ν_2 — симметричное деформационное с частотой 1595 см^{-1} , ν_3 — асимметричное валентное с частотой 3756 см^{-1} . Для расчета колебательных уровней энергии применялись ТВРШ высоких порядков и алгебраические аппроксиманты Паде–Эрмита $N = 1, \dots, 6$. Коэффициенты ряда ТВРШ определялись с помощью хорошо известной рекуррентной процедуры до 200-го порядка. Рассчитаны уровни энергии первых 100 состояний как симметрии A_1 , так и симметрии B_1 . Результаты представлены в табл. 1–4. Точность вычислений составляла более 150 значащих цифр. Для оценки корректности вычислений дополнительно проводился вариационный расчет уровней энергии,

Таблица 1

Изолированные колебательные состояния молекулы H_2O , уровни энергии и квадратичные точки ветвления

Состояние	Энергия, см^{-1}	Разность**, см^{-1}	Особые точки	Тип особой точки
(000)	4653,41*	2,4e-68	$-0,603919153 \pm 0,00332614257i$	C
			$-0,690562230 \pm 0,00128726538i$	C
			$-0,753262591 \pm 0,000748243447i$	C
			$-0,851735769 \pm 0,000741032399i$	C
			$-0,869056765 \pm 0,0017980476i$	C
			$-0,924196616 \pm 0,00372105294i$	C
(010)	1577,24	1,2e-61	$-0,570243408 \pm 0,00115350349i$	C
			$-0,654084488 \pm 0,00314310748i$	C
			$-0,712313623 \pm 0,000411906651i$	C
			$-0,805316430 \pm 0,00103604333i$	C
			$-0,822563364 \pm 6,38908502e-05i$	C
			$-0,871697461 \pm 0,00175961817i$	C
(001)	3747,85	1,2e-60	$-0,530582156 \pm 0,0122268927i$	C
			$-0,612918697 \pm 0,00362844424i$	C
			$0,673147287 \pm 0,00318871552i$	C
			$-0,860666676 \pm 0,144286798i$	C
(011)	5278,07	1,0e-55	$-0,491311201 \pm 0,00375926811i$	C
			$-0,571981242 \pm 0,012229317i$	C
			$-0,708554726 \pm 0,0009780891i$	C
			$-0,733247359 \pm 0,00449152128i$	C
			$-0,950102186 \pm 0,152982251i$	C

* Энергия нулевых колебаний. ** Разность между вариационным расчетом и результатом суммирования.

который рассматривался как точный результат при сравнении с расчетом ТВРШ. В вариационном расчете использовались гамильтониан (1) и функция потенциальной энергии, полученная методами *ab initio* [7].

На основе проведенного анализа (рассматривались состояния с энергией до 6000 см^{-1}) колебательные состояния молекулы воды можно разбить на 4 группы:

а. *Изолированные состояния.* Всего таких состояний в H_2O четыре: основное состояние, ν_2 , ν_3 и $\nu_2 + \nu_3$. В силу выбранного критерия отбора данные состояния соответствуют случаю, когда точки ветвления Катца находятся за пределами единичного круга. В то же время большое число критических точек находятся в единичном круге, что приводит к расходимости рядов (см. табл. 1). Необходимо отметить, что если в разложении (2) учитываются только кубические и квартичные вклады, то ряды ТВРШ для нижних изолированных состояний сходятся. При учете более высоких ангармонических постоянных (5-го и 6-го порядков) наблюдается изменение характера рядов — они становятся расходящимися. Отсюда можно заключить, что ряды ТВРШ для основного и изолированных возбужденных колебательных состояний молекулы H_2O имеют нулевой радиус сходимости при использовании более точного внутримолекулярного потенциала. Данный расчет показывает, что результаты и выводы

анализа модельных задач для линейных ангармонических осцилляторов [11–13] также могут быть применены и для задачи со многими нормальными колебаниями.

Вычисление колебательных уровней энергией изолированных состояний не вызывает особых проблем в силу «хорошего» поведения рядов ТВРШ для данных состояний. Вследствие наличия в потенциальной функции ангармонических слагаемых 5-го и 6-го порядков, ряды для изолированных состояний не являются сходящимися, и под «хорошим» поведением ряда подразумеваются низкая скорость расходимости, знакопеременность в высоких порядках и суммируемость методом алгебраических аппроксимантов.

б. *Состояния, связанные резонансами Ферми.* Для молекулы воды резонанс Ферми, обусловленный соотношением $\omega_1 \approx 2\omega_2$, объясняется наличием точек ветвления Катца внутри единичного круга. Примеры состояний, связанных резонансом Ферми, и соответствующих точек ветвления Катца даны в табл. 2. В первой графе приведены колебательные квантовые числа, во второй — значения энергии, полученные при суммировании с помощью алгебраических аппроксимантов четвертой степени [$N = 3$ в формуле (3)]. В третьей графе указан модуль разности между результатом суммирования и вариационным расчетом. В четвертой графе представлены квадратичные точки ветвления и в пятой — тип точки.

Таблица 2

Примеры состояний, связанных резонансом Ферми, и соответствующих точек ветвления Катца

Состояние	Энергия, см^{-1}	Разность, см^{-1}	Особые точки	Тип особой точки
1	2	3	4	5
(020)	3116,29	5,7e-53	$-0,531073108 \pm 0,00532188326i$	C
			$-0,617652799 \pm 0,00380560652i$	C
			$-0,661944868 \pm 0,0674246278i$	K (100)
(100)	3668,80	1,8e-47	$-0,532793644 \pm 0,0118004412i$	C
			$-0,661944861 \pm 0,0674246358i$	K (020)
(030)	4607,47	1,8e-43	$-0,501858660 \pm 0,00132854877i$	C
			$-0,577822342 \pm 0,00576697993i$	C
			$-0,630114493 \pm 0,00098303413i$	C
			$-0,775487026 \pm 0,129760218i$	K (110)
(110)	5225,09	1,6e-43	$-0,493599724 \pm 0,00376445035i$	C
			$-0,574340048 \pm 0,011178707i$	C
			$-0,775487014 \pm 0,129760235i$	K (030)
(040)	6035,47	1,5e-32	$-0,448764446 \pm 0,00263716017i$	C
			$-0,539191352 \pm 0,00418713436i$	C
			$-0,571444342 \pm 0,00413560768i$	C
			$-0,595581059 \pm 0,00976982617i$	C
			$-0,991284293 \pm 0,238160994i$	K (120)
			$1,106459100 \pm 0,0120358758i$	C
(120)	6743,72	6,0e-29	$-0,399781847 \pm 0,036859495i$	K (200)
			$-0,497111940 \pm 0,0319956774i$	K (130)
			$-0,539805525 \pm 0,00030806i$	C
			$-0,991285572 \pm 0,238273313i$	K (040)
			$1,070409120 \pm 0,00216078381i$	C

1	2	3	4	5
(200)	7227,14	1,2e-15	$-0,399781847 \pm 0,036859495i$	<i>K</i> (120)
			$-0,407046153 \pm 0,304970455i$	<i>K</i> (002)
			$-0,915368444 \pm 0,461502798i$	<i>C</i>
			$1,036661450 \pm 0,000732882136i$	<i>C</i>
			$0,957963774 \pm 0,399053406i$	<i>K</i> (002)
(002)	7345,25	1,2e-14	$-0,487620188 \pm 0,0331985745i$	<i>C</i>
			$-0,407046153 \pm 0,304970455i$	<i>K</i> (200)
			$0,712829545 \pm 0,0057507603i$	<i>K</i> (050)
			$0,878659083 \pm 0,330888045i$	<i>K</i> (050)
			$0,886016207 \pm 0,320153124i$	<i>K</i> (050)
(021)	6775,86	1,4e-42	$-0,376447891 \pm 0,0364333345i$	<i>K</i> (101)
			$-0,499198649 \pm 0,0192219172i$	<i>C</i>
(101)	7261,95	3,0e-34	$-0,376447891 \pm 0,0364333345i$	<i>K</i> (021)
			$-0,703903625 \pm 0,248062293i$	<i>C</i>
			$1,209867880 \pm 0,000136345535i$	<i>C</i>
			$0,676548118 \pm 1,31629693i$	<i>K</i> (031)
			$0,741626187 \pm 1,30534481i$	<i>K</i> (031)

Буквой *C* обозначены критические точки, а буквой *K* — точки Катца. В пятой графе также приведены квантовые числа состояния — партнера, для которого эта точка является совместной. Отметим точность совпадения точек Катца, определенных из различных рядов ТВРШ, они различаются незначительно, обычно на величину порядка 10^{-8} . Проведенный анализ показывает, что резонанс Ферми проявляется во всех состояниях типа $(v_1 v_2 v_3)$ и $(v_1 \pm 1 v_2 \mp 2 v_3)$, причем точки Катца лежат внутри единичного круга и являются точным индикатором резонанса.

в. Состояния, связанные резонансами Дарлингга—Деннисона. Данный резонанс является более слабым при оценке силы резонанса через близость соответствующей точки ветвления Катца к началу координат. Он связывает состояния с близкими энергиями за счет соотношения $2\omega_1 \approx 2\omega_3$. Примеры состояний, связанных резонансом Дарлингга—Деннисона, и соответствующих точек ветвления Катца приведены в табл. 3. Точки ветвления Катца с высокой точностью (до 10^{-5}) найдены для всех состояний $(v_1 v_2 v_3)$ и $(v_1 \pm 2 v_2 v_3 \mp 2)$, связанных резонансом Дарлингга—Деннисона.

Таблица 3

Примеры состояний, связанных резонансом Дарлингга—Деннисона, и соответствующие точки ветвления Катца

Состояние	Энергия, см ⁻¹	Разность, см ⁻¹	Особые точки	Тип особой точки
(210)	8227,99	3,5e-11	$-0,419883770 \pm 0,00726673158i$	<i>C</i>
			$-0,476864430 \pm 0,0633485022i$	<i>K</i> (130)
			$-0,505002591 \pm 0,0682615401i$	<i>K</i> (130)
			$-0,494253559 \pm 0,344648938i$	<i>K</i> (012)
			$0,859173546 \pm 0,00495424831i$	<i>K</i> (060)
(012)	8754,36	1,2e-08	$0,896606777 \pm 0,307273311i$	<i>K</i> (012)
			$-0,411343752 \pm 0,00259463646i$	<i>C</i>
			$-0,516341579 \pm 0,0390235499i$	<i>C</i>
			$-0,494253559 \pm 0,344648938i$	<i>K</i> (210)
			$0,614826294 \pm 0,00373666688i$	<i>K</i> (060)
(220)	9613,55	0,00093	$0,896606777 \pm 0,307273311i$	<i>K</i> (210)
			$-0,286673748 \pm 0,0298915468i$	<i>C</i>
			$-0,376605743 \pm 0,0298037296i$	<i>C</i>
			$-0,576718938 \pm 0,176270919i$	<i>K</i> (140)
			$0,719105421 \pm 0,00380402041i$	<i>C</i>
(022)	10219,60	5,4e-05	$-0,620613331 \pm 0,404429237i$	<i>K</i> (022)
			$0,851016742 \pm 0,239025505i$	<i>K</i> (022)
			$-0,230628263 \pm 0,0109068347i$	<i>K</i> (300)
			$-0,309530174 \pm 0,0422239511i$	<i>C</i>
			$-0,434931656 \pm 0,00678941681i$	<i>C</i>
(022)	10219,60	5,4e-05	$0,572808918 \pm 0,00420253416i$	<i>C</i>
			$-0,620613327 \pm 0,404429262i$	<i>K</i> (220)
			$0,851016740 \pm 0,239025504i$	<i>K</i> (220)

Примеры состояний, связанных резонансом типа $(\nu_1\nu_2\nu_3) \leftrightarrow (\nu_1\nu_2 \pm 5\nu_3 \mp 2)$

Состояние	Энергия, см ⁻¹	Разность, см ⁻¹	Особые точки	Тип особой точки
(050)	7435,34	1,1e-10	$-0,439560141 \pm 0,000989092871i$	C
			$-0,489574284 \pm 0,00491808642i$	C
			$-0,553023868 \pm 0,00124678385i$	C
			$-0,615570832 \pm 0,0135943417i$	C
			$-0,645312058 \pm 0,0235364634i$	C
			$0,712829545 \pm 0,0057507603i$	K (002)
			$0,878660236 \pm 0,330887312i$	K (002)
			$0,886017089 \pm 0,320155342i$	K (002)
(002)	7345,25	1,2e-14	$-0,487620188 \pm 0,0331985745i$	C
			$-0,407046153 \pm 0,304970455i$	K (200)
			$0,712829545 \pm 0,0057507603i$	K (050)
			$0,878659083 \pm 0,330888045i$	K (050)
			$0,886016207 \pm 0,320153124i$	K (050)
			$0,958004801 \pm 0,399063525i$	K (200)
(060)	8925,56	0,00015	$-0,377488882 \pm 0,000640803053i$	C
			$-0,470363428 \pm 0,00240044129i$	C
			$-0,547884969 \pm 0,0117601106i$	C
			$-0,570795916 \pm 0,000830170129i$	C
			$0,614826294 \pm 0,00373666688i$	K (012)
			$-0,669671557 \pm 0,0188096128i$	C
			$-0,791151338 \pm 0,0601414478i$	C
			$0,859175818 \pm 0,00495507631i$	K (210)
			$0,980729826 \pm 0,0472593389i$	C
(012)	8754,36	1,2e-08	$-0,411343752 \pm 0,00259463646i$	C
			$-0,516341579 \pm 0,0390235499i$	C
			$-0,494253559 \pm 0,344648938i$	K (210)
			$0,614826294 \pm 0,00373666688i$	K (060)
			$0,896606777 \pm 0,307273311i$	K (210)
(150)	10806,10	0,08	$0,256983226 \pm 0,000314262441i$	K (102)
			$-0,363982781 \pm 0,0111790619i$	C
			$-0,385491395 \pm 0,00639001945i$	C
			$-0,463787015 \pm 0,00724915924i$	C
			$0,682882141 \pm 0,247611393i$	C
			$-0,66284737 \pm 0,316995959i$	K (230)
			$0,691797517 \pm 0,256821148i$	C
			$0,870487737 \pm 0,00117413589i$	C
(102)	10667,10	0,00051	$0,256983226 \pm 0,000314262439i$	K (150)
			$-0,232128156 \pm 0,136273785i$	K (300)
			$0,449232431 \pm 0,744371939i$	K (230)
			$0,848020044 \pm 0,205026184i$	C
			$0,451423791 \pm 0,748511557i$	K (230)

г. Состояния, связанные ангармоническим резонансом, вытекающим из соотношения $5\omega_2 \approx 2\omega_3$. Проведенный анализ позволил обнаружить новый резонанс, связывающий состояния с квантовыми числами $(\nu_1\nu_2\nu_3)$ и $(\nu_1\nu_2 \pm 5\nu_3 \mp 2)$. Для «прямого» связывания таких состояний необходимо учитывать производные 7-го и более высоких порядков от потенциальной функции вида $\Phi_{2222233}q_2^5q_3^2$, которые не учитываются в потенциальной функции (2). Поэтому перемешивание волновых функций состояний $(\nu_1\nu_2\nu_3)$ и $(\nu_1\nu_2 \pm 5\nu_3 \mp 2)$ осуществляется во втором и более высоких порядках ТВРШ. Данный резонанс является достаточно слабым, его «сила», определенная с помощью указанной выше величины, приблизительно равна единице. Примеры состояний, связанных данным типом резонансов, приведены в табл. 4.

Точки ветвления Катца, соответствующие данному резонансу, лежат внутри единичного круга близко к его границе для нижних состояний, но для возбужденных состояний, например (012), они являются доминантными.

4. Полиадная структура колебательного спектра H₂O

Как отмечалось ранее, в молекуле воды присутствуют четыре изолированных состояния, не включенные в резонансные полиады. Помимо этого, имеются четыре Ферми-диады: $\{(100)-(020)\}$, $\{(110)-(030)\}$, $\{(101)-(021)\}$, $\{(111)-(031)\}$. Исключим дан-

ные состояния из рассмотрения и покажем, что все остальные состояния разбиваются на две бесконечные группы резонирующих состояний. Для этого, следуя обозначениям, введенным в [2], рассмотрим резонансные операторы в виде комбинации операторов рождения и уничтожения, соответствующих трем типам найденных резонансов. Например, комбинация $1^{n_2} 2^{-m} 3^{-k} \dots$ соответствует оператору $(a_1^+)^n (a_2)^m (a_3)^k$, где a_i^+ , a_i — операторы рождения и уничтожения колебательных квантов.

Пусть $F = 1^1 2^{-2}$, $F^+ = 1^{-1} 2^{+2}$ — два оператора, соответствующие резонансу Ферми. Они позволяют перейти от одного состояния к другому, связанному с данным резонансом Ферми. Аналогично $D = 1^2 3^{-2}$, $D^+ = 1^{-2} 3^2$ соответствуют резонансу Дарлингга–Деннисона и $N = 2^5 3^{-2}$, $N^+ = 2^{-5} 3^2$ — резонансу, введенному выше в п. «Г» (см. разд. 3).

Математически задача разбиения на полиады сводится к нахождению всех множеств, на которых данный набор из шести операторов является полным. То есть два состояния молекулы находятся в одной резонансной полиаде тогда и только тогда, когда от одного состояния можно перейти к другому действием конечного числа операторов из указанного набора, не нарушая при этом тривиальных условий. Под тривиальными условиями в данной задаче понимается неотрицательность количества возбужденных квантов каждого состояния.

Во-первых, очевидно, что менее чем на две группы оставшиеся состояния разбить невозможно, поскольку ни один из операторов не меняет четности количества возбужденных квантов асимметричного валентного колебания. Если количество возбужденных квантов v_3 колебания четно, то данные состояния являются состояниями симметрии A_1 , в противном случае — симметрии B_1 и, как известно, состояния различной симметрии резонировать не могут. Таким образом, разобьем множество оставшихся состояний на две группы в зависимости от четности числа возбужденных квантов асимметричного валентного колебания и покажем, что на каждом из данных множеств вышеуказанная система операторов является полной на данном множестве.

Введем краткое обозначение состояния: $(n_1 n_2 n_3) = n_1 v_1 + n_2 v_2 + n_3 v_3$, где n_i — количество возбужденных квантов i -го нормального колебания. Пусть n_3 четно, что соответствует состояниям симметрии A_1 . Покажем, что произвольные состояния $(n_1 n_2 n_3)$ и $(n'_1 n'_2 n'_3) \in \Gamma$, где

$$\Gamma = \frac{\{(x, y, z): x \in R, y \in R, z \in R, z:2\}}{\{(0,0,0), (0,1,0), (0,2,0), (1,0,0), (0,3,0), (1,1,0)\}}$$

принадлежат одной резонансной полиаде.

Пусть для определенности $n'_3 \geq n_3$. Применим оператор D^+ к состоянию $(n'_1 n'_2 n'_3)$ $(n'_3 - n_3)/2$ раз (это число — целое в силу четности n_3 и n'_3). Из этого следует, что состояния $(n'_1 n'_2 n'_3)$ и $(n'_1 n'_2 n_3)$, где $n'_i = n'_i + n'_3 - n_3$, находятся в одной резонансной полиаде. Теперь для доказательства того, что $(n_1 n_2 n_3)$ и $(n'_1 n'_2 n'_3) \in \Gamma$ находятся в одной полиаде,

достаточно показать, что $(n_1 n_2 n_3)$ и $(n'_1 n'_2 n_3) \in \Gamma$. Аналогично, применив оператор F (или F^+) к состоянию $(n'_1 n'_2 n_3)$ $|n'_1 - n_1|$ раз, мы получим состояние $(n_1 n'_2 n_3)$, откуда следует, что состояния $(n_1 n'_2 n_3)$ и $(n'_1 n'_2 n_3)$ лежат в одной резонансной полиаде. И последним шагом, применив композицию операторов $D^+ N F F = 2^1$ (или $D N^+ F^+ F^+ = 2^{-1}$) к состоянию $(n_1 n'_2 n_3)$, мы получим состояние $(n_1 n_2 n_3)$, что и требовалось доказать. Этот факт говорит о том, что два произвольных состояния из указанного множества находятся в одной резонансной полиаде. Следовательно, указанная система из трех резонансных операторов является полной на данном множестве и все состояния этого множества объединены в одну бесконечную резонансную полиаду. Аналогичные рассуждения можно провести для случая, когда n_3 нечетно.

Заключение

Проведено исследование квадратичных точек ветвления функции $E_V(\lambda)$, представляющей при $\lambda = 1$ колебательные уровни энергии молекулы воды. В расчетах использовалась функция потенциальной энергии, содержащая высокие ангармонические слагаемые до 6-го порядка включительно. Вычисление велось методом ТВРШ с суммированием расходящихся рядов алгебраическими аппроксимантами Паде–Эрмита. Также проведено сравнение с результатами расчета линейным вариационным методом. Квадратичные аппроксиманты применялись для определения точек Катца — совместных точек ветвления двух колебательных состояний и критических точек, возникающих вследствие ангармонического характера задачи. Анализ точек ветвления комплекснозначной функции энергии различных состояний позволил ввести новое определение резонанса между двумя состояниями. Эффективность предложенного определения подтверждается найденными особенностями, связывающими состояния, соответствующие резонансам Ферми и Дарлингга–Деннисона. Помимо этого, данное исследование позволило впервые обнаружить резонанс между состояниями типа $(v_1 v_2 v_3)$ и $(v_1 v_2 \pm 5 v_3 \mp 2)$.

Сравнение результатов вычисления энергетических уровней двумя способами показало, что для всех рассмотренных состояний суммирование методом алгебраических аппроксимантов дает достаточно точные результаты. Различие между данными прямого вариационного вычисления и значениями, полученными по ТВРШ, только для нескольких состояний превышало 10^{-3} см^{-1} . Для нижних состояний точность суммирования составляла обычно $10^{-68} - 10^{-10} \text{ см}^{-1}$. Для высоковозбужденных состояний (с энергией до 10800 см^{-1}) ошибка достигала $0,08 \text{ см}^{-1}$. Очевидно, что такой точности вполне достаточно для надежного определения структуры особенностей колебательной энергии.

Расчеты проводились в рамках двух приближений, с квартичным силовым полем и с более точной потенциальной функцией, учитывающей добавки 5-го и 6-го порядков. Они показали, что модель,

учитывающая высокие ангармонические слагаемые, меняет характер ряда ТВРШ, в частности все ряды становятся расходящимися. Это качественно согласуется с результатами, полученными для упрощенных моделей ангармонических осцилляторов. Однако положение особых точек Катца, несколько меняясь в зависимости от уточнения потенциальной функции, тем не менее дает ту же картину резонансов, что и для модели квартичного силового поля. Это позволяет установить полиадную структуру колебательного энергетического спектра в молекуле H_2O .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-03-31819) и Программы повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского политехнического университета среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

1. *Herman M., Perry D.S.* Molecular spectroscopy and dynamics: A polyad-based perspective // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 9970–9993.
2. *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. P. 234114.
3. *Sarka K., Demaison J.* Perturbation theory, effective Hamiltonians and force constants // *Computational Molecular Spectroscopy* / Eds. by Per Jensen, P.R. Bunker. United Kingdom: Wiley & Sons, 2000. P. 255–303.
4. *Bykov A.D., Duchko A.N., Kalinin K.V.* Calculation of the energy levels of excited vibrational states of the HD^{16}O molecule by summing divergent series of the

Rayleigh–Schrödinger perturbation theory. The shift of zero order levels // *Opt. Spektrosk.* 2014. V. 116, N 4. P. 598–605.

5. *Katz A.* The analytic structure of many-body perturbation theory // *Nucl. Phys.* 1962. V. 29. P. 353–372.
6. *Быков А.Д., Дучко А.Н.* Классификация случайных резонансов в колебательном спектре H_2O и точки ветвления Катца // *Оптика и спектроскопия*. 2016. (в печати).
7. *Császár A.G., Mills I.M.* Vibrational energy levels of water // *Spectrochimica Acta. Pt. A.* 1997. V. 53(8). P. 1101–1122.
8. *Cizek J., Spirko V., Bludsky O.* On the use of divergent series in vibrational spectroscopy. Two- and three-dimensional oscillators // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. P. 7331.
9. *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, N 16. P. 8205–8206.
10. *Суллов И.М.* Расходящиеся ряды теории возмущений // *Ж. эксперим. и теор. физ.* 2005. Т. 127. С. 1350–1402.
11. *Arteca G.A., Fernandez F.M., Castro E.A.* Large-order perturbation theory and summation method in quantum mechanics // *Lect. Notes Chem.* 1990. V. 53. P. 1–4.
12. *Weniger E.J., Cizek J., Vinette F.* The summation of the ordinary and renormalized perturbation series for the ground state energy of the quartic, sextic, and octic anharmonic oscillators using nonlinear sequence transformations // *J. Math. Phys.* 1993. V. 34. P. 571.
13. *Simon B., Dicke A.* Coupling constant analyticity for the anharmonic oscillator // *Ann. Phys.* 1970. V. 58, iss. 1. P. 76–136.
14. *Goodson D.Z.* Resummation methods // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2012. V. 2. P. 743–761.

A.N. Duchko. Singularities of complex-valued H_2O energy function. Estimating resonances in vibrational energy spectrum of H_2O .

High order Rayleigh–Schrödinger perturbation theory and Pade–Hermite algebraic approximants are applied to calculate vibration energy levels of H_2O . Quadratic Katz branch points found by second-order algebraic approximants are used to classify resonances between vibrational states of the H_2O molecule. Apart from Fermi and Darling–Dennison resonances new resonance perturbations of states were found. Moreover, it was shown that all states with energy higher than 5000 cm^{-1} are in one resonance polyad. This analysis helped us to improve polyad structure of vibrational states of water molecule.