

Вычисление КВ-уровней энергии молекулы H_2 . Тестирование обобщенного преобразования Эйлера (GET)

А.Д. Быков, К.В. Калинин, Т.В. Круглова*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 2.06.2008 г.

Рассмотрен метод суммирования расходящихся рядов, известный как «обобщенное преобразование Эйлера», и применен для простейшего случая — вычисление суммы ряда теории возмущений для двухатомной молекулы H_2 . При вычислениях были использованы следующие виды аппроксимантов: формула для уровней энергии осциллятора Кратцера; простейшие аппроксиманты Паде, Паде — Бореля и Паде — Эрмита; эффективные характеристические полиномы. Расчеты проделаны для основного колебательного состояния. Проведены сравнения полученных с помощью данной теоретической модели значений уровней энергии со значениями уровней в подгонке. Также сделаны предсказания для уровней, не использованных в подгонке параметров теоретической модели.

Ключевые слова: расходящиеся ряды, методы суммирования, преобразование Эйлера, теория возмущений, молекула H_2 .

Введение

Для решения многих задач спектроскопии атмосферы, астрофизики, физики пламени необходимо определение уровней энергии и волновых функций высоковозбужденных колебательно-вращательных (КВ) состояний молекул. Точные вариационные расчеты для высоковозбужденных состояний многоатомных молекул в настоящее время невозможны вследствие значительных вычислительных трудностей. В свою очередь, в методе эффективных гамильтонианов используются разложения в ряды, и эти ряды расходятся при достаточной степени колебательного или вращательного возбуждения, поэтому необходимо применение специальных методов суммирования [1].

В настоящее время уже имеется обширная литература, посвященная разработке и применению методов суммирования для расчетов КВ-спектров молекул (см., например, [2–4]).

В данной статье метод суммирования расходящихся рядов, известный как «обобщенное преобразование Эйлера», GET [1], применяется для простейшего случая — вычисления суммы ряда теории возмущений (ТВ) двухатомной молекулы H_2 . Метод GET в отличие от других способов суммирования позволяет сравнительно просто привлечь дополнительную информацию о КВ-состояниях, содержащуюся в приближенных решениях уравнения Шредингера, что улучшает сходимость рядов. Вследствие этого метод GET может быть весьма эффективным

средством вычисления уровней энергии высоковозбужденных КВ-состояний молекул.

С другой стороны, для молекулы водорода имеется исчерпывающий набор данных (КВ-уровни энергии для всех связанных состояний и части резонансов), полученный в результате высокоточного *ab initio* расчета [5]. Эти данные представляют уникальную информацию об энергетических уровнях, удобную для разработки и тестирования различных методов суммирования.

Необходимо также отметить, что для молекулы H_2 характерными являются сильное центробежное искажение и большая энергия вращения (вращательная постоянная $B \sim 60 \text{ см}^{-1}$, центробежная постоянная $D \sim -0,05 \text{ см}^{-1}$). Возбуждение 6–7 вращательных квантов дает энергию, сравнимую с энергией колебаний. Отметим, что оценка радиуса сходимости ряда ТВ, проведенная в [13], дает значение $J \sim 25$ для основного колебательного состояния. Для возбужденных колебательных состояний радиус сходимости уменьшается.

Цель нашей работы заключалась в тестировании метода GET на примере расчета уровней энергии молекулы H_2 . Главным моментом в применении этого метода является выбор аппроксиманта — некоторого приближения для энергетических уровней, описывающего их зависимость от параметра возмущения. При удачном выборе аппроксиманта преобразованный по методу GET ряд сходится достаточно быстро. Поскольку универсального рецепта для определения аппроксиманта нет, то мы использовали различные способы аппроксимации, в частности формулу для уровней энергии осциллятора Кратцера — точно решаемую квантово-механическую задачу [7], простейшие

* Александр Дмитриевич Быков (byk@asd.iao.ru); Константин Владимирович Калинин (kw-kalinin@mail.ru); Татьяна Викторовна Круглова (tanik2612@yandex.ru).

аппроксиманты Паде, Паде – Бореля и Паде – Эрмита, эффективные характеристические полиномы. Задача решается в типичной для КВ-спектроскопии постановке, когда имеется ограниченный набор уровней энергии, из которых определяются параметры теоретической модели. Другие уровни, не входящие в этот набор, предсказываются с помощью полученной модели. Наша задача заключается в выборе аппроксиманта, дающего удовлетворительное описание уровней в подгонке, а также наиболее точное предсказание для более высоких уровней энергии.

В статье рассмотрено основное колебательное состояние и показано, что наиболее подходящим аппроксимантом, позволяющим правильно воспроизвести вращательные уровни энергии молекулы H_2 , являются аппроксиманты Кратцера и Паде – Бореля. Возбужденные колебательные состояния будут рассмотрены в последующих статьях.

Необходимо отметить, что ряды Эйлера – частного случая GET – использовались ранее для решения различных задач квантовой механики. В [8–10] ряды Эйлера применялись для вычисления уровней энергии молекул H_2O , HDO , D_2O и CH_2 .

Обобщенное преобразование Эйлера

Применение теории возмущений для вычисления колебательно-вращательных уровней энергии двухатомных молекул приводит к рядам вида

$$E(J, v) = \sum_{n,m} Y_{nm} (v + 1/2)^n [J(J + 1)]^m, \quad (1)$$

где v – колебательное квантовое число; J – квантовое число углового момента; Y_{nm} – коэффициенты Данхэма. Они определенным образом связаны с коэффициентами разложения потенциальной функции в ряд по степеням смещений из равновесного положения. Для отдельного колебательного состояния v формально (т.е. без учета сходимости) ряд (1) можно представить в виде

$$E(x, v) = \sum_{m=0}^{\infty} e_m(v) x^m, \quad (2)$$

где $e_m(v)$ также можно записать в виде разложения:

$$e_m(v) = \sum_{n=0}^{\infty} Y_{nm} (v + 1/2)^n. \quad (3)$$

Здесь для краткости введена переменная

$$x = J(J + 1). \quad (4)$$

Если коэффициенты разложения (1) известны, то величины $e_m(v)$, представленные в (3) рядами, можно определить, используя подходящие методы.

Обобщенное преобразование Эйлера позволяет представить ряд (2) в виде

$$E(x, v) = \sum_{n=0}^{\infty} p_n(v) \chi_n(x, v);$$

$$\chi_n(x, v) = (-1)^n \frac{x^n}{n!} \frac{d^n g(x, v)}{dx^n}; \quad (5)$$

$$p_n(v) = \sum_{r=0}^n (-1)^r \binom{n}{r} a_r;$$

$$a_i = e_i(v) / g_i(v);$$

$$\binom{n}{r} = C_n^r = \frac{n!}{r!(n-r)!},$$

где $g(x, v)$ – аппроксимант, имеющий разложение

$$g(x, v) = g_0(v) + g_1(v)x + g_2(v)x^2 + \dots$$

Коэффициенты $p_n(v)$ в (5) можно рассматривать как подгоночные параметры.

Преобразованный ряд (5) в отличие от исходного ряда (2) является функциональным, т.е. GET эквивалентно частичному суммированию исходного ряда. Сходимость преобразованного ряда зависит от того, насколько хорошо аппроксимант описывает $E(x, v)$. В [11] были предложены некоторые условия сходимости преобразованного ряда и было показано, что при удачном выборе аппроксиманта преобразованный ряд может быть представлен даже в виде конечного выражения.

Таким образом, применение GET зависит от свойств аппроксимирующей функции. В частности, в качестве аппроксиманта можно использовать результаты различных методов суммирования: Паде, Паде – Бореля и др. При этом несколько первых коэффициентов ряда ТВ используются для построения аппроксиманта (имеются в виду простейшие аппроксиманты низкого порядка, например Паде [0,1] или [1,1]), который дает некоторое приближение для энергии. Это выражение далее используется в методе GET для преобразования ряда ТВ согласно (5).

Здесь полезно отметить, что при вычислении КВ-уровней энергии традиционно используется полуэмпирический подход, в котором параметры теоретической модели – коэффициенты разложений (1) или (2), определяются подгонкой по методу наименьших квадратов к экспериментальным уровням энергии. Это обеспечивает наиболее точные расчетные значения энергетических уровней, обычно на уровне погрешности измерений при малом количестве подгоняемых параметров. Проблема полуэмпирического подхода заключается в точности предсказательного расчета; как правило, она быстро теряется при переходе к высоковозбужденным уровням энергии, не включенным в подгонку.

Одной из причин плохой предсказательной способности полуэмпирического метода является расходимость рядов. В случае, когда удастся «правильно» просуммировать ряды (1) или (2), предсказательные расчеты уровней значительно улучшаются.

В методе GET представление рядов в виде (5) оказывается весьма полезным. Во-первых, в этом случае уровни энергии линейно зависят от подгоняемых параметров $p_n(v)$. Во-вторых, при использовании аппроксимантов Паде, Паде – Бореля или других не требуется вычислений в высоких порядках ТВ, достаточно ограничиться несколькими первыми коэффициентами.

Аппроксиманты и преобразованный ряд ТВ

В качестве аппроксимирующей функции в данной статье используются различные выражения.

1. Модель Кратцера [6] описывает колебательно-вращательные уровни энергии двухатомной молекулы с потенциальной функцией

$$V(r) = \frac{A_1}{r^2} - \frac{A_2}{r}. \quad (6)$$

Уравнение Шредингера с этим потенциалом имеет точное решение, и уровни энергии представляются функцией Кратцера:

$$\begin{aligned} K(x, v) &= -a \left[v + 1/2 + \sqrt{J(J+1) + b} \right]^{-2} + a \left[1/2 + \sqrt{b} \right]^{-2} = \\ &= -a \left[v + 1/2 + \sqrt{x + b} \right]^{-2} + a \left[1/2 + \sqrt{b} \right]^{-2}; \quad (7) \\ a &= \frac{B^2 \mu}{2\hbar^2}; \quad b = 1/4 + 2A\mu/\hbar^2. \end{aligned}$$

Здесь μ — приведенная масса, и энергия отсчитывается от нулевого уровня $v = 0$, $J = 0$. Константы a и b в (7) можно также выразить через приведенную массу μ , энергию диссоциации E_d и равновесное расстояние r_e :

$$a = 2E_d^2 r_e^2 \mu / \hbar^2, \quad b = 1/4 + 2E_d r_e^2 \mu / \hbar^2. \quad (8)$$

Формулу (7) можно использовать для преобразования ряда (2). Очевидно, что преобразованный ряд будет иметь правильную асимптотику при больших значениях v и J , а именно: все уровни энергии сосредоточены в интервале, определяемом глубиной потенциальной ямы. В то же время исходный ряд (2) при $v, J \rightarrow \infty$ имеет асимптотику $E(x, v) \rightarrow \pm \infty$ в зависимости от знака старшего члена.

Ранее преобразование Эйлера ряда (2) с аппроксимантом (7) было проведено в общем виде [1]. Было показано, что использование функции Кратцера позволяет ввести новые переменные

$$\begin{aligned} Z_1(x) &= x/(x + b) \\ \text{и } Z_2(x, v) &= \sqrt{x + b}/(v + 1/2 + \sqrt{x + b}), \end{aligned}$$

которые меньше 1 для любых значений колебательного v и вращательного $x = J(J+1)$ квантовых чисел. Преобразованный ряд является степенным рядом по этим переменным:

$$E(x, v) = K(x, v) + \sum_{i,j=1} p_{ij} Z_1^i(x) Z_2^j(x, v).$$

Переход к новым переменным обеспечивает улучшение сходимости. Разложение преобразованного выражения в ряд Тейлора возвращает в качестве результата обычное степенное выражение. При этом высокие центробежные поправки, обычно не определяемые при подгонке, «имитируются» соответствующими членами разложения. Таким образом, преобра-

зование Эйлера позволяет «встроить» в ряд ТВ дополнительную информацию и, как результат, получить физически обоснованное выражение для энергии.

2. В [8–10] для вычисления КВ-уровней энергии молекул H_2O , HDO , D_2O и CH_2 использовался метод Эйлера, который является частным случаем GET. Этот метод соответствует использованию в качестве аппроксимирующей функции $g(x, v)$ простейшего аппроксиманта Паде [0,1]:

$$g(x, v) \equiv P^{[0,1]}(x, v) = \frac{e_0(v)}{1 - x e_1(v)/e_0(v)}. \quad (9)$$

Преобразование Эйлера в этом случае приводит к степенному ряду, зависящему от новой переменной X :

$$\begin{aligned} E(x, v) &= P^{[0,1]}(x, v) + p_2 X^2 + p_3 X^3 + \dots; \\ X &= \frac{x}{1 + \alpha x}, \quad \alpha = -e_1(v)/e_0(v). \end{aligned} \quad (10)$$

Новая переменная ограничена по величине при всех значениях вращательного квантового числа, что улучшает сходимость ряда. Использование аппроксиманта типа (9) позволяет учесть, что исходный ряд (2) является знакопеременным и центробежные поправки в (2) можно приближенно представить как степенные выражения. Для вычисления аппроксиманта достаточно знать только два слагаемых ряда ТВ. Отметим, что при использовании (9) GET дает $p_0(v=0) \equiv 1$ и $p_1(v=0) \equiv 0$, эти параметры были фиксированы при подгонке.

Для суммирования ряда в данной статье использовались также аппроксимации Паде. Хорошо известно, что аппроксиманты Паде $P^{[n,m]}(x)$ представляют собой отношение двух полиномов, коэффициенты которых подбираются так, чтобы точно воспроизводить $n + m + 1$ коэффициентов исходного ряда. В этом случае также $p_0(v=0) \equiv 1$ и последующие $n + m$ коэффициентов преобразованного ряда (5) равны нулю. Ряд выглядит следующим образом:

$$E(x, v) = P^{[n,m]}(x, v) + p_{n+m+1} X_{n+m+1}(x, v) + \dots \quad (11)$$

3. Другие аппроксимирующие функции, использованные в данной статье, — квадратичные аппроксиманты Паде — Эрмита [7]. В общем случае они представляются в виде

$$\begin{aligned} PH^{[r,p,q]}(x, v) &= \\ &= \left\{ -Q_q(x) \pm \sqrt{Q_q^2(x) - 4P_p(x)R_r(x)} \right\} / 2P_p(x), \end{aligned} \quad (12)$$

$$P_p(0) = 1,$$

где $P_p(x)$, $Q_q(x)$, $R_r(x)$ — полиномы степени p , q , r соответственно, зависящие от коэффициентов суммируемого ряда. Из (12) следует, что этот способ аппроксимации позволяет учесть и полюса, и точки ветвления функции $E(x, v)$, аппроксиманты определяются $r + p + q + 2$ первыми коэффициентами. Использование аппроксиманта $PH^{[0,0,1]}(x, v)$ (он эквивалентен производящей функции работы [4]) в методе