

В.Ф. Головки, С.Н. Михайленко, Вл.Г. Тютюрев

ПАДЕ-ФОРМЫ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПО ВРАЩАТЕЛЬНЫМ КВАНТОВЫМ ЧИСЛАМ В ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЕ

Развивается техника построения паде-представлений на основе теории возмущений для описания колебательно-вращательных спектров двухатомных молекул, обеспечивающая ускоренное суммирование рядов по вращательным квантовым числам. Физический смысл паде-аппроксимантов в данной работе определяется рассмотрением задачи на уровне молекулярной потенциальной функции. Теоретические исследования применены в практических расчетах, которые показывают перспективность такого подхода на примерах обратных вычислений силовых постоянных молекулы H_2 . Полученные значения потенциальной функции для отталкивающей части потенциала вплоть до предела диссоциации практически совпадают с ее «экспериментальными» RKR-значениями.

В наших предыдущих сообщениях [1, 2] описана возможность выражения паде-форм по колебательным квантовым числам через потенциальные константы. Развита техника доведена до практических приложений. С ее помощью можно проводить такие же обработки колебательно-вращательных спектров, как и по формулам Данхэма [3], получая существенный выигрыш в качестве экстраполяции по рассчитанным потенциальным постоянным. Вместе с тем она существенно отличается от первых попыток адаптировать теорию возмущений для получения паде-форм энергетических выражений (см., например, [4–6]).

Аппроксимация по вращательным квантовым числам

1. Названная техника не ограничивается построением паде-аппроксимантов энергетических рядов только по колебательным квантовым числам. Предусматривается возможность их аппроксимации по вращательным и, так же как в [4–6], по параметру малости теории возмущений. Однако, как показали наши предварительные расчеты, применение «вращательных» аппроксимантов, в отличие от колебательных, не дает существенного улучшения результатов для молекулы HBr [1]. В то же время существуют легкие молекулы, где влияние эффектов нежесткости на характер вращательного спектра молекулы является очень существенным, что видно хотя бы из результатов наших расчетов (табл. 1) в молекуле H_2 . Так же как и в [7] привлекались феноменологические модели, где вместо J -зависящих параметров c_j^J использовались v -зависящие величины

$$c_j^v = \sum_{r=0}^{r_{\max}} Y_{rj} (v+1/2)^r,$$

где Y_{rj} — обычные спектроскопические параметры Данхэма. Экстраполяция энергий $E_{v,J}$ для основного состояния с $v=0$ улучшилась во много раз (табл. 1). Обработка и сравнение соответствующих колебательно-вращательных энергий проводились по значению *ab initio* расчетов [8], так как существующие экспериментальные наборы частот заведомо менее полные. О качестве обработки энергий $E_{v,J}$ с $J \leq 20$ можно судить по значениям суммы квадратов невязок Σ и максимальной невязке ΔE_{\max} (табл. 1). В дальнейшем именно молекула водорода H_2 используется для проверки нефеноменологических паде-конструкций по вращательным квантовым числам.

2. Паде-аппроксиманты строятся с помощью итерационной процедуры [9] при ее распространении на одну итерацию [2]. Для сдвига энергии в состоянии s получается выражение

$$\Delta E_s = \langle s | H' | s \rangle + \langle s | H' \frac{Q_s}{\varepsilon - H^{(0)}} (\varepsilon - E_s + H') \sum_{\kappa=0}^l \left\{ \frac{Q_s}{E_s^{(0)} - H^{(0)}} (E_s^{(0)} - E_s + H') \right\}^{\kappa} | s \rangle. \quad (1)$$

Здесь $Q_s = I + P_s$; $|s\rangle$ — функция нулевого приближения; $|s\rangle = P_s |\Psi\rangle_s$; H' — потенциал возмущения; $H^{(0)}$ и E_s — гамильтониан нулевого приближения и точная энергия соответственно. Вид опера-

тора ε определяет версию теории возмущений. Для образования паде-форм он выбирается в виде

$$\varepsilon = E_s - (E_s^{(0)} - H^{(0)}) b_g. \quad (2)$$

Таблица 1

Качество экстраполяции энергий (см^{-1}) вращательных состояний водорода в основном колебательном состоянии ($\nu = 0$) $\Delta E_{v,J} = E_{v,J}^{pb\text{ или }v} - E_{v,J}^{ak}$ со значениями J такими, что $21 \leq J \leq 31$, для феноменологических моделей гамильтониана: данхэмовской [6/0] и паде [4/2]

j	[6/0]	[4/2]	J	[6/0]	[4/2]
21	0,87	0,02	26	198,63	0,71
22	4,25	0,06	27	404,45	1,02
23	14,04	0,13	28	779,05	1,30
24	38,08	0,26	29	1423,38	1,43
25	91,01	0,45	30	2537,18	1,16
—	—	—	31	4344,03	0,60
$\Sigma/\text{см}^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$			
$\Delta E_{\text{max}}/\text{см}^{-1}$	0,05	0,002			

Величина b_g содержит функциональную зависимость от квантовых чисел, а в настоящем сообщении от вращательного числа J либо от комбинации $g = J(J+1)$. Она определяется конкретной паде-формой $[n/m]$ и выбирается таким образом, чтобы включить соответствующий знаменатель длины m в паде-представления энергий состояний. При этом можно показать, что в (1) при достаточно больших значениях l получается нужный паде-числитель длины n . Подробные доказательства здесь не приводятся. В случае, если $b_g = 0$, имеет место обычная теория возмущений Рэля-Шредингера.

3. Существуют несколько методик рассмотрения вращательных движений с частью гамильтониана, описывающего колебательно-вращательное взаимодействие [10]. Например, в предположении, что $\beta^2 J(J+1) \sim \lambda^0$, где λ — порядок малости теории возмущений; β — вращательная постоянная. Тогда главные вклады в спектроскопические параметры являются величинами следующего порядка малости:

$$Y_{r,j}^{\Gamma,1} \sim \lambda^{2(r+j-1)}. \quad (3)$$

Такое рассмотрение (3) удобно при описании состояний с большими J , то есть $J \sim 10$. Если предположить, что $J \sim 1$, то член $\beta^2 J(J+1)$ второго порядка малости пропорционален λ^2 . Он входит в оператор возмущения. Выражения теории возмущений при этом не меняются по сравнению с (3), но происходит другое распределение по степеням λ :

$$Y_{r,j}^{\Gamma,1} \sim \lambda^{2(r+2j-1)}. \quad (4)$$

Формулу для описания колебательно-вращательных энергий аналогично [2] можно записать в виде

$$E_{v,J} = \sum_{r,j} X_{r,j} (v + 1/2)^r g^j + [n/m]_v. \quad (5)$$

Целые числа n и m показывают максимальные степени полиномов по g соответственно в числителе и знаменателе паде-аппроксиманта. Коэффициенты при степенях g в $[n/m]_v$ состоят из комбинаций v -зависящих спектроскопических параметров

$$c_j^v = \sum_{r=0}^{r_{\text{max}}} Z_{r,j} (v + 1/2)^r,$$

где $Z_{r,j}$ — спектроскопические постоянные, которые в отличие от данхэмовских $Y_{r,j}$ получаются только из тех слагаемых (1) версии теории возмущений Рэля-Шредингера ($\varepsilon = E_s^{(0)}$), которые содержат резольвенты.

Примеры построения паде-форм

1. На примере аппроксиманта [0/1] рассмотрим несколько особенностей представлений энергии колебательно-вращательных состояний на основании формулы (1), а именно:

$$[0/1]_v = \frac{c_0^v}{1 - (c_1^v/c_0^v)g}.$$

Если учесть (1), то следует считать, что величина b_g^v в (2) равняется (c_1^v/c_0^v) . Появление значений c_1^v происходит в определенном порядке теории возмущений N . Вначале рассмотрим распределение (4).

а. Во втором порядке согласно (4) и (5) параметры $Y_{0,0}^{(2)}$ и $Y_{2,0}^{(2)}$ распадаются на два типа констант $X_{0,0}^{(2)}$, $X_{2,0}^{(2)}$ и $Z_{0,0}^{(2)}$, $Z_{2,0}^{(2)}$. Параметры $Y_{0,0}^{(0)}$, $Y_{1,0}^{(0)}$ и $Y_{0,1}^{(2)}$ сохраняют обычный смысл. Здесь верхний индекс показывает порядок теории возмущений, в котором появляется данный параметр. Таким образом, константу c_0^v можно записать как

$$c_0^v = Z_{0,0}^{(2)} + Z_{2,0}^{(2)}(v + 1/2)^2, \quad (6)$$

но c_1^v отсутствует в этом порядке.

б. Величина c_1^v появляется в четвертом порядке $c_1^v = Z_{1,1}^{(4)}(v + 1/2)$, и в этом же порядке в правой части выражения (6) добавляются члены, содержащие величины $Z_{1,0}^{(4)}$ и $Z_{3,0}^{(0)}$.

2. Аппроксимант [1/1]. Для его построения необходимы константы c_0^v , c_1^v и c_2^v . Согласно (4) c_2^v появляется в 6-м порядке теории возмущений. В случае (3) значения c_0^v , c_1^v и c_2^v одного и того же порядка малости. Поэтому при обработке вращательных состояний с большими J согласно (3) с помощью [1/1] не возникает согласованности членов разложения по порядкам малости.

3. Аппроксимант [2/1]. Это простейшая паде-форма, которая не вступает в противоречие с распределением (3), и постоянная $b_g = (c_3^v/c_2^v)g$ в (2) пропорциональна λ^2 . Согласно распределению (4) коэффициент c_3^v появляется в 10-м порядке теории возмущений.

4. Преимущество развиваемой методики заключается в том, что простая версия (1), максимально близкая к теории возмущений Рэля-Шредингера, строгим образом приводит к классическим паде-конструкциям с параметрами $Z_{r,j}$. Эта процедура позволяет использовать все известные формулы, связывающие спектроскопические параметры Данхэма $Y_{r,j}$ с молекулярными постоянными двухатомных молекул: гармонической частотой ω ; вращательной постоянной β ; ангармоническими константами α_i . Ограничения, накладываемые на разнообразие используемых паде-форм $[n/m]$ фактически определяются количеством параметров $Y_{r,j}$, для которых известны эти формулы. Согласно [11, 12] они выведены для всех r и j , подчиняющихся условиям $r + j = 10$ и $r \leq 6$. Кроме названных паде-конструкций в настоящее время практически реализуются паде-формы $[n/m]$, где $n + m = j_{\max} = 10$. Их можно применить непосредственно в обратных задачах по определению потенциальной функции.

Результаты расчетов и их обсуждение

Для описания колебательно-вращательных состояний водорода через потенциальные постоянные согласно теории мы выбрали удачно зарекомендовавшую себя форму [4/2] (табл. 1), которая, если учесть (5), схематически представляет энергии $E_{v,J}$ в виде [6/0] + [4/2]. В качестве наблюдаемых обрабатываемых энергий молекулы водорода мы использовали результаты *ab initio* расчетов [8] основного электронного состояния.

Нами рассчитывались состояния с большими числами $J > 10$. Поэтому учитывалось распределение (3) по порядкам малости. Форма [4/2] требует рассмотрения 10-го порядка теории возмущений. Это позволяет определить из обратной задачи 12 молекулярных констант.

Сравнение значений молекулярных постоянных (табл. 2) в пользу применения комбинированной модели [6/0] + [4/2]. Действительно, значение гармонической частоты ω мало отличается (приблизительно на 2 см^{-1}) от значений, полученных при обработке низковозбужденных состояний [13], в то время как во второй колонке отличие составляет более 30 см^{-1} . Константы в третьей колонке менее искажены. В табл. 2 приведены только устойчивые значения ангармонических коэффициентов, а именно, $\{\alpha\}_{i=1}^5$. Сумма квадратов отклонений энергии Σ в паде-расчетах значительно меньше (табл. 2), чем для расчетов по данхэмовской методике. Потенциальная функция получена при обработке семи первых колебательных полос *ab initio* значений $E_{v,J}$ [8] ($v = 0, 1, 2, \dots, 6$ соответственно с $J \leq 20, 18, 16, 13, 10, 5, 3$).

Значения потенциальных констант водорода, рассчитанные по обычной данхэмовской методике [6/0] и с нашей техникой паде-форм ([6/0]+[4/2]). Единицы измерения: $[\omega] = \text{см}^{-1}$, $[\beta] = 10^{-1}$, $[\alpha_i] = 10^{-i}$

Константа	Данхэмовская модель [6/0]	Модель паде-типа [6/0]+[4/2]
ω	4368,84 (200)	4402,981 (129)
β	1,669796 (301)	1,6625524 (253)
α_1	-1,33869 (651)	-1,329299 (182)
α_2	3,1264 (186)	2,55973 (220)
α_3	-8,1656 (241)	-4,6142 (114)
α_4	16,745 (274)	8,5278 (177)
α_5	-20,18 (158)	-16,183 (105)
$\Sigma/\text{см}^{-2}$	684,2	0,56

При сравнении возможностей двух подходов следует отметить, что отношение E_D/E_P экстраполированных значений энергий по рассчитанным в табл. 2 константам для данхэмовской и паде-моделей в основном колебательном состоянии $v = 0$ молекулы H_2 представляется плавной функцией от J и изменяется от 40 при $J = 21$ до 453 при $J = 31$.

Межъядерное расстояние r^{min} молекулы водорода (в Å) для отгаливающей части кривой потенциальной энергии в точках поворота колебательных состояний v

v	r_{min}		
	KRR [14]	Данхэмовская модель [6/0]	Паде-модель [6/0]+[4/2]
-0,5	0,7416	0,7416	0,7416
0	0,6333	0,6330	0,6332
1	0,5706	0,5716	0,5707
2	0,5345	0,5363	0,5346
3	0,5087	0,5109	0,5088
4	0,4886	0,4908	0,4890
5	0,4726	0,4738	0,4730
6	0,4594	0,4589	0,4599
7	0,4485	0,4450	0,4489
8	0,4390	0,4314	0,4396
9	0,4315	0,4155	0,4318
10	0,4250	—	0,4253
11	0,4197	—	0,4200
12	0,4160	—	0,4159
13	0,4128	—	0,4129

Результаты наших расчетов (табл. 3) показывают, что развиваемая техника построения потенциальных функций легких молекул дает для отгаливающей части потенциальной кривой значения межъядерного расстояния в точках поворота, практически не отличающиеся вплоть до пределов диссоциации от «экспериментальных» величин, полученных RKR-методом и приведенных в обзорной работе [14]. В то же время использование данных наших расчетов по методикам Данхэма (табл. 1) приводит, начиная с $v = 10$, к качественно неверному поведению потенциальной кривой.

Конкретные вычисления, проведенные в данной статье, подтверждают перспективные возможности аппроксимации Паде через формулы теории возмущений по вращательным квантовым числам. Наряду с успешным представлением энергий состояний по колебательным квантовым числам [1, 2], касающимся проблемы ангармоничности, развиваемая техника в целом может оказаться полезной для практических приложений при описании высоковозбужденных колебательно-вращательных состояний

легких нежестких молекул. Кроме того, она обеспечивает точность восстановления отталкивающей части потенциальной кривой на уровне «экспериментальных» *RKR*-значений, обладая тем преимуществом, что последние получаются с помощью известных экспериментальных энергий колебаний, которые для большинства двухатомных молекул, как правило, неизвестны вблизи предела диссоциации.

1. Golovko V.F., Mikhailenko S.N., Tyuterev V.I. G. //J. Mol. Structure. 1990. V. 218. P. 291–296.
2. Головкин В.Ф., Тютюрев В.И.Г. //Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. № 6. С. 616–621.
3. Dunham J. L. //Phys. Rev. 1932. V. 41. № 6. P. 721–731.
4. Brandas E., Goscinski O. //Phys. Rev. 1970. V. A1. № 3. P. 552–560.
5. Amos A. T. //J. Phys. B. Atom. Mol. Phys. 1978. V. 11. № 12. P. 2053–2060.
6. Cohen M. //J. Phys. A. Math. Gen. 1984. V. 17. P. 1639–1648.
7. Головкин В.Ф., Михайленко С.Н., Тютюрев В.И.Г. //Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 67. № 4. С. 814–818.
8. Le Roy R.J., Schwartz C. //Eigenvalues and Matrix Elements for All Isotopic Forms of Diatomic Hydrogen. Waterloo, Ontario, Canada: University of Waterloo, 1987. 152 p.
9. March N. H., Young W. H. and Sampantnar S. The Many-Body Problem in Quantum Mechanics. Cambridge: At the University Press, 1967. (Марч Н., Янг У., Сампантнар С. //Проблема многих тел в квантовой механике М.: Мир, 1969. 496 с.).
10. Amat G., Nielsen H.H., Tarrago G. //Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules. New York: M. Dekker. 1971. 519 p.
11. Макушкин Ю.С., Тютюрев В.И.Г. Колебательно-вращательные энергии и волновые функции двухатомных молекул. Томск, 1975. 39 с. (Препринт/Институт оптики атмосферы СО АН СССР, № 12).
12. Галин В.Я., Макушкин Ю.С., Тютюрев В.И.Г. Реализация контактных преобразований гамильтониана на ЭЦВМ в аналитической форме. Томск, 1975. 62 с. (Препринт/Институт оптики атмосферы СО АН СССР, № 13).
13. Huber K.R., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. IV, Constants of Diatomic Molecules. New York, etc: Van Nostrand Reinhold Company. (Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. Ч. 1. М.: Мир, 1984. 408 с.).
14. Sharp T. E. //Atomic Data. 1971. V. 2. P. 119–169.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР,
Томск

Поступила в редакцию
30 января 1991 г.

V.F. Golovko, S.N. Mikhailenko, V.I.G. Tyuterev. **Pade-Forms and Molecular Potential-Energy Function. Representations over Rotational Quantum Numbers of Diatomic Molecules.**

A technique for constructing Pade-representations based on the perturbation theory is being developed in application to describe the vibrational-rotational spectra of diatomic molecules, which provides for more rapid convergence of the series over the rotational quantum number powers. The physical meanings of Pade-approximants are defined in this paper while treating the problem based on the use of the potential-energy function. The results of theoretical studies have been used in calculations which clearly demonstrated the usefulness of this approach on the examples with calculations of the H₂ molecule force constants. The values of the repulsive part of the potential function calculated in the region up to the dissociation limit agree well with the RKR experimental values.