

В.Ф. Головки, Вл.Г. Тютюрев

ПАДЕ-ФОРМЫ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПО КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ КВАНТОВЫМ ЧИСЛАМ В ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Установлены соотношения между паде-представлениями энергий колебательно-вращательных состояний двухатомных молекул, с одной стороны, и потенциальными постоянными — с другой. Преимущество данной методики для обработки и экстраполяции значений высоковозбужденных частот колебательно-вращательных переходов по сравнению с традиционным подходом продемонстрировано на примере молекулы НВг. Рассчитаны её ангармонические константы путем решения обратной задачи.

В настоящее время имеется значительное число работ (например, [1–8]), посвященных построению как дробных, так и паде-представлений в теории возмущений либо в вариационном подходе. Указывается на преимущества такого подхода на примерах расчетов энергий состояний простейших ангармонических осцилляторов и электронов в молекулах. Аппроксимация степенных разложений проводится по параметру малости λ , что в явном виде развито в низких порядках [4–8]. Наш интерес к подобного рода исследованиям продиктован несколько другими предпосылками, например, стремлением добиться лучшего описания и предсказания колебательно-вращательных энергий молекулы H_2O , где паде-аппроксиманты строились бы для наиболее медленно сходящихся тейлоровских рядов по степеням вращательных операторов J_z^2 [9, 10]. Обработки проводились на феноменологическом уровне с варьированием спектроскопических параметров. Вместе с тем физический смысл паде-образований, то есть возможность их получения из потенциальной функции молекулы, оставался невыясненным. В данной статье делаются первые практические шаги в этом направлении на примере простейших двухатомных молекул в рамках теории возмущений. Подробное математическое представление о паде-аппроксимантах можно получить из [11].

Версия теории возмущений

Имеется довольно общий подход [12], объединяющий две версии теории возмущений Рэлея-Шредингера и Бриллюэна-Вигнера путем ввода неопределенного оператора ε в итерационное уравнение. Например, после i -й итерации волновая функция имеет вид

$$|\psi\rangle_s^{(i)} = |s\rangle + \frac{Q_s}{\varepsilon - H^{(0)}} (\varepsilon - E_s + H') |\psi\rangle_s^{(i-1)}, \quad (1)$$

где $H^{(0)}$ и H' — соответственно гамильтониан нулевого приближения и потенциал возмущения. Ортопроектор Q_s такой, что $P_s + Q_s = I$, где I — единичный оператор, а P — ортопроектор на выбранное подпространство. В случае изолированных состояний $|s\rangle = P_s |\psi\rangle_s$, где $|s\rangle$ — собственные функции гамильтониана нулевого приближения. Если в (1) вместо ε подставить энергию нулевого приближения $E^{(0)}$ либо ее точное значение E , то получим версии Рэлея-Шредингера либо Бриллюэна-Вигнера.

Пусть теперь в (1) $i = 1$ и исходная для первой итерации волновая функция $|\psi\rangle_s^{(0)}$ имеет вид

$$|\psi\rangle_s^{(0)} = \sum_{\kappa=0}^l \left\{ \frac{Q_s}{E_s^{(0)} - H^{(0)}} (E_s^{(0)} - E_s + H') \right\}^{\kappa} |s\rangle. \quad (2)$$

Выражение (2) служит нулевым приближением итерационного уравнения (1), хотя само является волновой фракцией версии Рэлея-Шредингера в i -й итерации. После подстановки (2) в (1) получаем выражение для сдвига энергии ΔE_s [12]

$$\Delta E_s = \langle s | H' | s \rangle + H' \frac{Q_s}{\varepsilon - H^{(0)}} (\varepsilon - E_s + H') \sum_{\kappa=0}^l \left\{ \frac{Q_s}{E_s^{(0)} - H^{(0)}} (E_s^{(0)} - E_s + H') \right\}^{\kappa} |s\rangle. \quad (3)$$

Оператор ε в (3) коммутирует с $H^{(0)}$. Дробно-рациональные по квантовым числам отношения в выражениях для ΔE_s (3) можно ввести специальным выбором оператора ε в виде

$$\varepsilon = E_s^{(0)} - (E_s^{(0)} - H^{(0)}) b_s, \quad (4)$$

Здесь подразумевается существование единичного оператора I рядом со скалярными величинами. Конкретный вид паде-формы зависит от величины b_s и значений l в (2,3). Выражение (3), определяющее комбинированную версию теории возмущений, является основным при построении паде-форм.

Представление по колебательным квантовым числам

Традиционно колебательная энергия одномерного ангармонического осциллятора записывается через спектроскопические параметры Y_r по степеням r от величины $h = (v + 1/2)$. Для ввода дробно-рациональных отношений необходимо в знаменателях выражения (3) ввести нужную зависимость от квантовых чисел v с помощью (4). Однако в (3) существуют слагаемые без знаменателей. Поэтому можно заранее предположить, что

$$E_v = \sum_{r=0} X_r h^r + [n/m], \quad (5)$$

где $[n/m]$ – паде-форма [11], зависящая от спектроскопических параметров Z_r . Значения n и m – максимальные степени полиномов соответственно в числителе и знаменателе. В случае тейлоровских рядов $m = 0$ и $Y_r = X_r + Z_r$. Однако при $m > 0$ последнее соотношение теряет смысл. Параметры X_r следуют из первого слагаемого в правой части соотношения (3).

Хорошо известно, что значения Y_r связаны с молекулярными постоянными ω , β , α , входящими в гамильтониан двухатомной молекулы

$$H = hc \left\{ \frac{\omega}{2} \left[\frac{\beta^2 J(J+1)}{(1+\beta q)^2} + p^2 \right] + V \right\},$$

где потенциал возмущения имеет вид

$$V = \omega \left\{ \frac{1}{2} q^2 + \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i q^{2+i} \right\}.$$

В этом разделе $J = 0$.

Наиболее полный набор формул для Y_r получен в [13, 14]. Каждая величина Y_r представляет собой сумму $Y_r^{(n)}$ в различных порядках n теории возмущений, так что с точностью до 10-го порядка колебательная энергия записывается как

$$E_v = Y_0^{(0)} + \sum_{i=0}^2 Y_0^{(a_i)} + \sum_{r=1}^6 \sum_{i=0}^{d_r} Y_r^{(f_i)} h^r, \quad (6)$$

где $a_i = 2 + 4i$, $d_r = [10 - 2(r-1)] - : -4$, $f_i = 2(r-1) + 4i$. Так как выражение (6) есть тейлоровская форма, то есть частный случай формулы (5), когда $m = 0$, то в (6) для каждого $Y_r^{(n)}$ справедливо соотношение $Y_r^{(n)} = X_r^{(n)} + Z_r^{(n)}$. Очевидно, что $Y_0^{(0)}$ – электронная энергия; $Y_1^{(0)} = \omega$, где ω – гармоническая частота колебаний; $Z_1^{(0)} = 0$. Конкретные паде-формы $[n/m]$ строятся из величин $Z_r^{(n)}$. Таким образом, комбинационное представление энергии E_v через тейлоровские и паде-формы (5) сразу же дает связь между E_v и потенциальными константами молекул, так как соотношения между $Z_r^{(n)}$ и потенциальной функцией известны [13, 14]. Остается только провести доказательства возможности непротиворечивого использования версии (3) для построения паде-форм (5).

Конкретные паде-формы

Исходим из того, что паде-соотношения аппроксимируют тейлоровский ряд (6) по степеням h .

1. В нулевом порядке теории возмущений ($N = 0$) возможна только одна форма $[1/0]$, тождественная нулевому гармоническому приближению.

2. Пусть $N = 2$. Данхэмовская форма $[2/0]$ – очевидна. Так же, как и в нулевом порядке, форма $[1/1]$ невозможна.

3. $N = 4$. Имеется данхэмовская форма $[3/0]$ и появляется простейший из возможных паде-

аппроксимант [2/1]. Он должен аппроксимировать ряд (6) с точностью до остатка $O(h^4)$ следующим образом:

$$[2/1] = Z_0^{(2)} + Z_1^{(4)}h + Z_2^{(2)}h^2 + Z_3^{(4)}h^3 + O(h^4),$$

или согласно отношению

$$[2/1] = (Z_0^{(2)} + Z_1^{(4)}h + Z_2^{(2)}h^2 - Z_0^{(2)}Z_3^{(4)}h/Z_2^{(2)} - Z_3^{(4)}Z_1^{(4)}h^2/Z_2^{(2)})/(1 - Z_3^{(4)}h/Z_2^{(2)}). \quad (7)$$

Из вида знаменателя в (7) определяется коэффициент $b_h = b_o = b_s$ в соответствии с выражением (4) как

$$b_h^{(2)} = \frac{Z_3^{(4)}}{Z_2^{(2)}} h. \quad (8)$$

Выполняя необходимые операции теории возмущений с точностью до четвертого порядка малости ($N = 4$) согласно выражению (3) при $l = 3$, получим поправки к энергии ΔE_h , идущие от паде-формы [2/1], в виде

$$\Delta E_h = (Z_0^{(2)} + Z_1^{(4)}h + Z_2^{(2)}h^2 + Z_3^{(4)}h^3 + D_h)/(1 - b_h^{(2)}). \quad (9)$$

Числитель, необходимый для паде-формы [2/1] (7), можно сконструировать, привлекая 6-й порядок теории возмущений, то есть считать, что в (3) $l = 5$. Тогда в числителе (9) добавятся новые члены, и величина D_h будет представлена следующим образом:

$$D_h = -b_h^{(2)}(Z_0^{(2)} + Z_1^{(4)}h + Z_2^{(2)}h^2 + Z_3^{(4)}h^3). \quad (10)$$

Подставляя (10) в (9), получим $\Delta E_h = [2/1] + R^{(6)}$, где остаток $R^{(6)}$ состоит из слагаемых шестого порядка теории возмущений

$$R^{(6)} = \left[Z_0^{(6)} + Z_2^{(6)}h^2 + Z_1^{(6)}h^4 - \frac{(Z_3^{(4)})^2}{Z_2^{(2)}} h^4 \right] / (1 - b_h^{(2)}),$$

что и требовалось доказать.

4. Аналогичная методика построения формы [3/1], когда теория возмущений (3) рассматривается в 8-м порядке, но используются спектроскопические параметры Данхэма из теории не выше 6-го порядка. Получение аппроксиманта [2/2] является громоздким из-за более сложного вида параметра b_h .

5. Формулы, полученные в [13, 14], позволяют связать энергии с потенциальной функцией молекулы через паде-формы $[n/m]$, если выполняются соотношения $3 \leq n+m \leq 6$ и $n \geq m$. В рамках рассматриваемого подхода возможны также конструкции и для $n < m$, но только если $n \geq 2$.

Обработка инфракрасных спектров поглощения

Введем J -зависящие $X_r^{(n)}(J)$ и $Z_r^{(n)}(J)$ величины согласно выражениям

$$Z_r^{(n)}(J) = \sum_{j=0}^{j_{\max}} Z_{r,j}^{(n)} [J(J+1)]^j.$$

Предел суммирования j_{\max} определяется используемым порядком теории возмущений N . Соответственно энергии колебательно-вращательных состояний можно представить в виде

$$E_{n,J} = \sum_{r=0} X_r(J) h^r - [n/m]_J. \quad (11)$$

Аппроксимант $[n/b]_J$ является функцией от $Z_r(J)$. Доказательство формулы (11) усложняется по сравнению с (5), однако принципиальная схема рассуждений не меняется.

По формуле (11) обрабатывались частоты колебательно-вращательных переходов [15] семи колебательных полос молекулы H^{81}Br . В табл. 1 сравниваются значения рассчитанных молекулярных постоянных с использованием формы [3/1] (11) с результатами нашего расчета по данхэмовским формулам, то есть $[n/m]$ в (11) выражается как [4/0]. В качестве веса выбирались величины, обрат-

ные $2 \cdot 10^{-7} \nu_i$ в см^{-1} для каждой i -й частоты ν двух R - и P -ветвей. Судя по сумме квадратов отклонений качество обработки частот более чем в три раза лучше при использовании паде-формы. Значения констант высокой ангармоничности для двух расчетов заметно отличаются друг от друга. В табл. 2 приведены величины спектроскопических постоянных $X_{r,j}$ и $Z_{r,j}$. Некоторые из значений $X_{r,j}$ равны нулю, так как для данных индексов r и j не существуют вклады, полученные от членов без резольвент в рядах теории возмущений (3). Так же, как и для молекулы воды [10], преимущество применения паде-моделей более заметно при экстраполяции частот. В табл. 3 отклонение их значений от экспериментальных в основном на порядок лучше, чем в случае данхэмовского представления.

Таблица 1

Сравнение двух наборов молекулярных констант, рассчитанных при обработке спектров молекулы H^{81}Br двумя моделями. Единицы измерения: $[\omega]=\text{см}^{-1}$, $[\beta]=10^{-1}$, $[\alpha_i]=10^{-i}$

Константы	Данхэмовская модель [4/0]	Наша модель [4/0]+[3/1]
ω	2649,52950(152)	2649,41238(590)
β	0,79935732(296)	0,79937806(115)
α_1	-0,974188(108)	-0,97445568(498)
α_2	1,224132(431)	1,2294164(152)
α_3	-1,26498(194)	-1,275620(856)
α_4	1,1225(147)	1,00862(561)
α_5	-1,1567(462)	-0,4384(147)
α_6	2,3299(811)	0,6787(158)

Таблица 2

Рассчитанные значения спектроскопических параметров молекулы H^{81}Br в см^{-1} . Использовалась паде-модель [4/0]+[3/1] при обработке ($0 \rightarrow \nu$) полос, где $\nu = 1, \dots, 7$

$X_{r,j}$	Значение	$Z_{r,j}$	Значение
$X_{1,0}$	2650,247462	$Z_{1,0}$	- 1,026019
$X_{0,1}$	8,4655906	$Z_{0,1}$	- 0,0007631060
$X_{2,0}$	48,885929	$Z_{2,0}$	-94,333549
$X_{1,1}$	0,1623226	$Z_{1,1}$	- 0,3957105
$X_{0,2}$	0,0	$Z_{0,2}$	- 0,0003457190
$X_{3,0}$	0,668061	$Z_{3,0}$	- 0,593480
$X_{2,1}$	0,00259235	$Z_{2,1}$	- 0,00157994
$X_{1,2}$	0,0	$Z_{1,2}$	3,59751 $\cdot 10^{-6}$
$X_{0,3}$	0,0	$Z_{0,3}$	7,93143 $\cdot 10^{-9}$
$X_{0,4}$	0,00786660	$Z_{4,0}$	- 0,01501608
$X_{3,1}$	3,86523 $\cdot 10^{-5}$	$Z_{3,1}$	- 1,904090 $\cdot 10^{-4}$
$X_{2,2}$	0,0	$Z_{2,2}$	- 3,50149 $\cdot 10^{-7}$
$X_{1,3}$	0,0	$Z_{1,3}$	- 2,08020 $\cdot 10^{-10}$
$X_{0,4}$	0,0	$Z_{0,4}$	- 3,36450 $\cdot 10^{-13}$

В заключение отметим, что на формальном уровне возможность дробно-рациональных выражений для колебательно-вращательных энергий либо эффективных гамильтонианов методами теории возмущений обсуждалась в литературе (см., например, [16, 17]). Сама по себе эта возможность не гарантирует улучшение сходимости разложений или повышения точности расчетов, так как класс дробно-рациональных выражений является весьма широким. Для оценки перспективности каждой версии вычислений необходим количественный анализ, включающий восстановление однозначно определяемых из экспериментальных данных параметров в обратных задачах. В данной статье получена и количественно исследована неполиномиальная математическая модель (11), которая является представлением паде-типа, но не тождественно совпадает с ним, так как соотношения, связывающие ее с

тейлоровскими константами, несколько отличаются от соотношений Якоби [11]. Она позволяет повысить точность описания и предсказания спектров двухатомных молекул на основе расчета ее потенциальной функции. Точность экстраполяции для высоких обертонов HBr близка к экспериментальной, и это говорит о том, что такие модели могут в дальнейшем вытеснить стандартную данхэмовскую при обработке энергий высоковозбужденных колебательных состояний. Тем более, что в универсальности они не уступают последней и могут использовать хорошо известные соотношения между спектроскопическими постоянными и силовым полем.

Таблица 3

Сравнение ошибок экстраполяции $\Delta\nu = \nu_{\text{эксп}} - \nu_{\text{расч}}$ в см^{-1} для полосы ($0 \rightarrow v = 7$), рассчитанных по силовым полям, которые получены в двух моделях при обработке шести первых полос молекулы HBr

J	R-полоса			P-полоса		
	Наша модель [4/0]+[3/1]		Данхэмовская [4/0]	Наша модель [4/0]+[3/1]		Данхэмовская [4/0]
	ν	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$
0	16010,5508	0,0892	-0,396			
1	16020,6938	0,0862	-0,393	15980,4323	—	—
2	16027,5484	0,1016	-0,369	15960,4730	0,0870	-0,399
3	16031,1068	0,0932	-0,366	15937,2583	0,0417	-0,438
4	16031,3611	0,0489	-0,398	15910,7965	0,0535	-0,417
5	16028,3035	0,0065	-0,429	15881,0962	—	—
6	16021,9266	-0,0566	-0,482	15848,1658	—	—

1. Sasakawa T. // J. Math. Phys. 1963. V. 4. № 7. P. 970—992.
2. Reed C. E. // Int. J. Quant. Chem. 1967. V. 1. № 5. P. 521—534.
3. Adhikari S. K. // J. Comput. Phys. 1981. V. 43. P. 382—393.
4. Brandas E., Goscinski O. // Phys. Rev. 1970. V. A1. № 3. P. 552—560.
5. Amos A. T. // J. Phys. B. Atom. Molec. Phys. 1978. V. 11. № 12. P. 2053—2060.
6. Bhattacharyya K. // Int. J. Quant. Chem. 1981. V. 20. P. 1273—1284.
7. Cohen M., Feldmann T. // J. Phys. B. Atom. Molec. Phys. 1981. V. 14. P. 2535—2543.
8. Cohen M. // J. Phys. A. Math. Gen. 1984. V. 17. P. 1639—1648.
9. Головки В.Ф., Тютерев В.Г., Буренин А.В. // Микроволновая спектроскопия и её применение. М.: 1985. С. 342—355.
10. Головки В.Ф., Михайленко С.Н., Тютерев В.Г. // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 67. Вып. 4. С. 814—818.
11. Бейкер Дж.мл., Грейс-Моррис П. Аппроксимации Паде. М.: Мир, 1986. 502 с.
12. Марч Н., Янг У., Сампантхар С. Проблема многих тел в квантовой механике. М.: Мир, 1969. 496 с.
13. Макушкин Ю.С., Тютерев В.Г. Колебательно-вращательные энергии и волновые функции двухатомных молекул. Томск, 1975. 39 с. (Препринт/Институт оптики атмосферы СО АН СССР. № 12).
14. Галин В.Я., Макушкин Ю.С., Тютерев В.Г. Реализация контактных преобразований гамильтониана на ЭЦВМ в аналитической форме. Томск, 1975. 62 с. (Препринт/Институт оптики атмосферы СО АН СССР, № 13).
15. Niau P., Bernage P., Guelachvili G. Catalogue des spectres de vibration-rotation des molecules UX DX dans leur etat fondamental electronique. 1979.
16. Брюханов В.Н., Макушкин Ю.С., Тютерев В.Г., Черепанов В.Н. // Изв. вузов. Физика. 1982. № 8. С. 86—90.
17. Макушкин Ю.С., Тютерев В.Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Наука, 1984. 239 с.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР,
Томск

Поступила в редакцию
5 марта 1990 г.

V. F. Golovko, V. G. Tyuterev. **Pade-Forms for Vibration-Rotation Energies and Molecular Potential-Energy Functions. Approximation in Vibrational Quantum Numbers for Diatomic Molecules.**

The relationships between Pade-representations of relation-vibration energies and the potential-energy constants are derived for diatomic molecules. The advantages of this technique in comparison with the traditional approach are demonstrated for the calculation of rotation-vibration transitions. The anharmonic parameters are adjusted for the HBr molecule.