

Вычисление уровней энергии молекулы водорода методом моментов с адаптируемой мерой

К.В. Калинин*

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

Поступила в редакцию 31.03.2010 г.

Рассмотрен метод моментов с адаптируемой мерой для суммирования расходящихся рядов теории возмущений. Данный метод применен для вычисления колебательно-вращательных уровней энергии двухатомной молекулы водорода. Ранее он тестировался только на модельных задачах. Для сравнения приведены уровни энергии, полученные методами Паде, Паде–Бореля, Паде–Эрмита и *ab initio*. Расчеты проведены как для основного состояния, так и для первых 10 возбужденных колебательных состояний.

Ключевые слова: расходящиеся ряды, теория возмущений, метод моментов, молекула водорода; divergent series, perturbation theory, moment constant summability method, hydrogen molecule.

Расчет колебательно-вращательных (КВ) уровней энергии и волновых функций молекул является одним из приоритетных направлений в решении проблем спектроскопии атмосферы, астрофизики, физики пламени и других областей знания. Для атмосферных исследований особый интерес представляет расчет высоковозбужденных колебательно-вращательных уровней энергии молекул N_2 , O_2 , OH , CO , H_2O , CO_2 и др. Для астрофизических исследований также является актуальным изучение молекулы H_2 .

Использование прямых вариационных методов часто бывает затруднительным или вообще невозможным в связи со значительными вычислительными трудностями. В свою очередь, использование теории возмущений (ТВ, эффективных гамильтонианов [1] в случае колебательно-вращательных состояний молекул) может оказаться более приемлемым с точки зрения простоты расчетов.

В настоящей работе используется разложение в ряды, которые в большинстве реальных задач являются расходящимися, вследствие чего необходимо применение соответствующих методов суммирования [2–8].

За последнее время предложено большое число методов суммирования расходящихся рядов, в том числе и для задач колебательно-вращательной спектроскопии (см., например, [6–15]). Однако проблема расходимости рядов в методе эффективных гамильтонианов не решена до сих пор и требуются дополнительные исследования.

Рассмотрим простейший случай — молекулу водорода H_2 . Для расчета уровней энергии этой мо-

лекулы применен новый метод моментов с адаптируемой мерой [14]. Данный метод уже был сформулирован и использован в некоторых модельных задачах [14, 15], и в настоящей статье он тестируется на практически значимой задаче.

Молекула водорода является удобной моделью, так как для нее существует исчерпывающий набор данных (колебательно-вращательные уровни энергии для всех связанных состояний и части резонансов), полученный в результате высокоточного *ab initio* расчета [16, 17]. Эти данные представляют уникальную информацию об энергетических уровнях, удобную для разработки и тестирования различных методов суммирования.

Итак, рассмотрим применение метода моментов с адаптируемой мерой для вычисления уровней энергии молекулы H_2 .

Кратко суть данного метода состоит в следующем. Энергия какого-либо состояния в теории возмущений представляется в виде ряда

$$E(\lambda) = e_0 + e_1\lambda + e_2\lambda^2 + \dots \quad (1)$$

Здесь λ — параметр возмущения; e_0, e_1, \dots — коэффициенты.

В методе моментов исходный ряд (1) преобразуется следующим образом:

$$\frac{e_0}{\mu_0} + \frac{e_1}{\mu_1}\lambda + \frac{e_2}{\mu_2}\lambda^2 + \dots \Rightarrow g(\lambda), \quad (2)$$

где $\mu_0, \mu_1, \mu_2 \dots$ — моменты некоторой меры:

$$\mu_n = \int_0^\infty t^n d\chi(t) = \int_0^\infty t^n \varphi(t) dt. \quad (3)$$

Функцию $\varphi(t)$ будем называть функцией плотности. Она должна быть положительной, непре-

* Константин Владимирович Калинин (kwalinin@mail.ru).

рывной и убывающей на бесконечности так быстро, чтобы интегралы (3) сходились для любого целого неотрицательного n . Моменты типа (3) соответствуют рядам типа Стильтьеса [18].

Если преобразованный ряд (2) сходится и соответствует функции $g(\lambda)$, то сумма исходного ряда дается выражением

$$E(\lambda) = \int_0^{\infty} \varphi(t)g(\lambda t)dt. \quad (4)$$

В большинстве случаев удобно подбирать моменты таким образом, чтобы они в точности совпадали с коэффициентами исходного ряда (1), т.е.

$$\mu_n = (-1)^{n+1} e_n. \quad (5)$$

Тогда преобразованный ряд (2) является геометрическим и его сумма

$$g(\lambda) = \frac{1}{1 + \lambda}. \quad (6)$$

Функцию $\varphi(t)$ можно представить в виде

$$\varphi(t) = \sum_{k=1}^N a_k \rho_k(t), \quad (7)$$

где $\rho_k(t)$ — некоторый набор базисных функций. Формула для моментов в этом случае преобразуется следующим образом:

$$\mu_n = \sum_{k=1}^N a_k \int_0^{\infty} t^n \rho_k(t) dt = (-1)^{n+1} e_n. \quad (8)$$

Выражение (8), по сути, является системой линейных уравнений, из которых мы находим неизвестные коэффициенты a_k . Выражение для суммы ряда будет иметь вид

$$E(\lambda) = \sum_{k=1}^N a_k \int_0^{\infty} \frac{\rho_k(t)}{1 + \lambda t} dt. \quad (9)$$

Как видно из формулы (8), коэффициенты a_k линейно зависят от коэффициентов исходного ряда, поэтому метод как бы «адаптируется» к конкретной задаче.

В нашем случае коэффициенты ряда (1) — это спектроскопические (вращательная и центробежные) постоянные молекулы водорода, $\lambda = J(J + 1)$, где $J = 0, 1, 2, \dots$ — вращательное квантовое число. Необходимо заметить, что в общей постановке теории возмущений параметр возмущения не обязательно должен удовлетворять условию $\lambda < 1$ [2–4].

В дальнейшем, следуя стандартному полуэмпирическому подходу теории КВ-спектров молекул, мы определяем коэффициенты ряда (спектроскопические параметры B, D, H, L и др.) методом наименьших квадратов, исходя из известных уровней энергии. Задача, собственно, заключается в том, чтобы проверить применимость метода моментов с адаптируемой мерой в рамках этого стандартного

подхода. Такой полуэмпирический подход реализован во многих работах, посвященных методам суммирования в КВ-спектроскопии [5–13]. Результаты подгонки для основного колебательного состояния молекулы H_2 имеют вид

$$E(J(J+1)) = 59,3346 - 0,0457J(J+1) + 0,4912 \cdot 10^{-4} (J(J+1))^2 - 6,6954 \cdot 10^{-8} (J(J+1))^3 + 9,9370 \cdot 10^{-11} (J(J+1))^4 - 1,4404 \cdot 10^{-13} (J(J+1))^5 + 1,8219 \cdot 10^{-16} (J(J+1))^6 - 1,8050 \cdot 10^{-19} (J(J+1))^7 + 1,2545 \cdot 10^{-22} (J(J+1))^8 - 5,2999 \cdot 10^{-26} (J(J+1))^9 + 1,0091 \cdot 10^{-29} (J(J+1))^{10} - \dots$$

Данный ряд становится расходящимся при $J = 25$ [11]. По мере возрастания колебательного квантового числа радиус сходимости уменьшается. Диссоциационный предел потенциальной энергии молекулы водорода достигается при $J = 32$ в основном колебательном состоянии. Для краткости коэффициенты рядов для возбужденных колебательных состояний, аналогичных указанному, здесь не приведены.

Необходимо отметить, что для получения наиболее точного результата при суммировании рядов нужно учитывать коэффициенты при высоких степенях λ . Обычно их получают, используя квазиклассический подход Бендера и Ву [2, 3, 19]. Но в нашей работе использован полуэмпирический подход (подгонка методом наименьших квадратов), поэтому значения параметров при высоких степенях λ получаются статистически недостоверными, но тем не менее содержат информацию об исходной функции $E(\lambda)$ и качественно описывают ее поведение.

В качестве базисных функций $\rho_k(t)$ для расчетов были взяты функции вида

$$\rho_k(t) = t^{k+\alpha} e^{-\beta t}. \quad (10)$$

Числа α и β подбираются исходя из особенностей ряда таким образом, чтобы совпадение моментов (8) с коэффициентами ряда (1) было наилучшим. В данном случае было найдено, что оптимальными являются $0 < \alpha < 1$ и $\beta \sim 10^3$, т.е. при любых таких α и β расчеты дают достоверный результат. Нами были использованы значения $\alpha = 0,7$ и $\beta = 5 \cdot 10^3$. Конечная формула для расчетов уровней энергии выглядит так:

$$E[J(J+1)] = \sum_{k=0}^N a_k \int_0^{\infty} \frac{t^{k+\alpha} e^{-\beta t}}{1 + J(J+1)t} dt. \quad (11)$$

Как указывалось выше, цель работы заключалась в проверке применимости метода моментов с адаптируемой мерой и сравнении рассчитанных уровней энергии со значениями, взятыми из *ab initio* расчета, точность которых составляет $\pm 0,01 \text{ см}^{-1}$ [17].

В табл. 1 приведены результаты расчетов для основного колебательного состояния и сравнения с другими, широко используемыми в спектроскопии методами. К ним относятся методы Паде, Паде—

Бореля, Паде—Эрмита. Во всех методах расчета использовалось одно и то же количество слагаемых исходного ряда (11 первых коэффициентов).

Таблица 1
Значения уровней энергии молекулы H_2 , cm^{-1}
(основное колебательное состояние)

J	E_{ab}	E_{MM}	$E_{P[5,5]}$	$E_{PB[5,5]}$	$E_{PH[3,3,3]}$
1	118,48	118,48	118,48	118,48	118,48
2	354,36	354,37	354,37	354,35	354,37
3	705,52	705,52	705,52	705,48	705,52
4	1168,79	1168,79	1168,79	1168,75	1168,79
5	1740,19	1740,19	1740,19	1740,12	1740,19
6	2414,90	2414,90	2414,90	2414,81	2414,90
7	3187,48	3187,47	3187,47	3187,37	3187,47
8	4051,94	4051,94	4051,94	4051,83	4051,94
9	5001,96	5001,96	5001,96	5001,84	5001,96
10	6030,92	6030,92	6030,92	6030,78	6030,92
11	7132,06	7132,06	7132,06	7131,92	7132,06
12	8298,58	8298,59	8298,59	8298,45	8298,59
13	9523,78	9523,78	9523,78	9523,64	9523,78
14	10801,01	10801,00	10801,00	10800,86	10801,00
15	12123,80	12123,80	12123,81	12123,66	12123,81
16	13485,98	13485,97	13485,98	13485,82	13485,98
17	14881,53	14881,52	14881,57	14881,34	14881,57
18	16304,79	16304,74	16304,88	16304,50	16304,88
19	17750,30	17750,20	17750,56	17749,87	17750,56
20	19212,96	19212,75	19213,55	19212,28	19213,55
21	20687,88	20687,49	20689,15	20686,85	20689,14
22	22170,46	22169,80	22173,01	22168,96	22172,98
23	23656,36	23655,31	23661,11	23654,29	23661,04
24	25141,45	25139,89	25149,80	25138,75	25149,66
25	26621,79	26619,65	26635,77	26618,52	26635,51
26	28093,63	28090,95	28116,09	28089,99	28115,62
27	29553,36	29550,40	29588,12	29549,80	29587,33
28	30997,46	30994,89	31049,57	30994,81	31048,29
29	32422,42	32421,60	32498,46	32422,05	32496,47
30	33824,73	33828,08	33933,09	33828,78	33930,09
σ	—	1,51	34,22	2,00	33,32
Δ	—	3,35	108,36	4,05	105,36

Примечание. MM — адаптивный метод моментов; P[5,5], PB[5,5], PH[3,3,3] — аппроксиманты Паде, Паде—Бореля и Паде—Эрмита; σ — среднеквадратическое отклонение, cm^{-1} ; Δ — наибольшая ошибка, cm^{-1} .

Уровни энергии, взятые из расчета *ab initio*, «зашумлялись» случайной ошибкой, равномерно распределенной в интервале $|e| \leq 0,01 cm^{-1}$ для соответствия реальной ситуации, когда используются экспериментальные значения уровней, определяемых с некоторой ошибкой. Вычисления проведены также и для колебательных состояний v от 1 до 10. В табл. 2 показаны среднеквадратическое отклонение и максимальная ошибка для каждого метода.

Из табл. 1 и 2 видно, что адаптивный метод дает наилучший результат как для основного, так и для возбужденных колебательных состояний. В то же время уровни энергии, вычисленные методом Паде—Бореля, хуже воспроизводят исходные данные. Необходимо отметить, что метод Паде—Бореля является частным случаем метода моментов, соответствующего $\phi(t) = \exp(-t)$, и сумма преобразованного ряда $g(t)$ при этом берется в виде аппроксиманта Паде. Применение адаптивного мето-

да, естественно, дает лучший результат, поскольку в этом случае мера «адаптируется» к исходному ряду. Методы Паде и Паде—Эрмита дают точное совпадение с исходными уровнями до $J = 15$, но при значениях J , близких к энергии диссоциации, наблюдается значительное расхождение. Метод Паде—Бореля дает небольшую ошибку при малых J (в пределах $0,1 cm^{-1}$), но при этом является более стабильным в области высоких энергий. Адаптивный метод моментов показывает точное совпадение с исходными значениями при малых J и небольшое отклонение при больших.

Таблица 2
Среднеквадратическое и максимальное отклонения
между исходными и расчетными уровнями
для возбужденных колебательных состояний*

v	σ, cm^{-1}				Δ, cm^{-1}			
	MM	P [5,5]	PB [5,5]	PH [3,3,3]	MM	P [5,5]	PB [5,5]	PH [3,3,3]
1	1,85	14,72	1,4	11,5	3,85	50,18	3,21	39,6
2	1,04	8,1	0,86	6,4	2,1	27,36	3,37	21,82
3	1,29	5,3	5,47	5,57	2,63	18,46	17,02	17,19
4	0,58	1,25	19,32	18,02	1,11	4,49	62,21	58,36
5	0,81	2,8	3,32	2,48	1,52	8,77	9,81	7,06
6	0,72	2,78	5,31	2,03	1,73	8,51	16,09	5,67
7	0,48	39,53	34,79	835,35	1,04	104,56	86,36	1606,18
8	2,49	38,6	4,57	45,32	5,89	87,88	7,26	111,34
9	1,84	343,45	75,87	36,00	2,46	459,42	143,9	68,75
10	3,08	500,6	33,82	17,53	3,75	778,48	52,65	27,5

*См. примечание к табл. 1.

Суммирование рядов ТВ и расчеты КВ-уровней энергии молекулы H_2 для основного колебательного состояния проводились также в работе [20], в которой был использован другой метод суммирования — обобщенное преобразование Эйлера (GET). Как и в настоящей статье, использовался полуэмпирический подход, однако определялись не коэффициенты исходного ряда (1), а коэффициенты преобразованного ряда, которые подгонялись к исходным уровням энергии. По этой причине прямое сравнение полученных нами результатов с результатами работы [20] является некорректным, так как в настоящей работе такая подгонка коэффициентов преобразованного ряда не проводилась.

Автор выражает благодарность А.Д. Быкову за полезные замечания и обсуждения.

1. Papousek D., Aliev M.R. Molecular vibrational-rotational spectra. Amsterdam; N.-Y.: Elsevier, 1982. P. 323.
2. Simon B. Large Order and Summability of Eigenvalue Perturbation Theory: A Mathematical Overview // Int. J. Quantum. Chem. 1982. V. XXI. P. 3–25.
3. Artega G.A., Fernandez F.M., Castro E.A. Large-order perturbation theory and summation method in quantum mechanics. Berlin: Springer-Verlag, 1990. P. 238–239.
4. Boyd J.P. The Devil's Invention: Asymptotic, Supersymptotic and Hyperasymptotic Series // Acta Applicandae Mathematicae. 1999. V. 56. N 1. P. 1–98.

5. *Starikov V.I., Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G.* Description of Vibration-Rotation Energies of Nonrigid Triatomic Molecules Using the Generating Function Method // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 151. N 1. P. 130–147.
6. *Tyuterev V.I.G.* The Generating Function Approach to the Formulation of the Effective Rotational Hamiltonian // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 151. N 1. P. 97–129.
7. *Тютереv В.И., Стариков В.И., Толмачев В.И.* Асимптотика вращательных уровней энергии нежестких молекул типа H_2O . Производящие функции и радиусы сходимости для эффективного вращательного гамильтониана // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. С. 38–58.
8. *Tyuterev V.I.G., Starikov V.I., Tashkun S.A., Mikhailenko S.N.* Calculation of High Rotational Energies of the Water Molecule Using the Generating Function Model // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 170. N 1. P. 130–147.
9. *Буренин А.В.* Оптимальная версия эффективного вращательного оператора Гамильтона молекулы в дробно-рациональной форме // Спектроскопия высокого разрешения малых молекул. М.: Научный совет по спектроскопии АН СССР, 1988. С. 131–147.
10. *Polyansky O.L.* One-Dimensional Approximation of the effective rotational Hamiltonian of the Ground State of the Water Molecule // *J. Mol. Spectrosc.* 1985. V. 112. N 1. P. 79–87.
11. *Polyansky O.L., Tennyson J.* On the Convergence of Effective Hamiltonian Expansions // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 154. N 2. P. 246–251.
12. *Majewski W.A., Marshall M.D., McKellar A.R.W., Johns J.W.C., Watson J.K.G.* Higher rotational lines in the v_2 fundamental band of the H_3^+ molecular ion // *J. Mol. Spectrosc.* 1987. V. 122. N 2. P. 341–355.
13. *Burenin A.V., Ryabikin M.Yu.* The method for treatment of highly excited vibration-rotation states simple molecules: Diatomic molecules // *J. Mol. Spectrosc.* 1989. V. 136. N 1. P. 140–150.
14. *Быков А.Д., Калинин К.В.* Метод моментов суммирования рядов теории возмущений // Изв. ТПУ. 2009. Т. 315. № 2. С. 29–33.
15. *Быков А.Д., Калинин К.В.* Метод моментов с адаптируемой мерой для суммирования рядов теории возмущений // Труды VI Междунар. конф. студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Россия, Томск, 26–29 мая 2009 г. С. 570–572.
16. *Le Roy R.J., Schwartz C.* Eigenvalues and matrix elements for all levels of all isotopic forms of diatomic hydrogen // *Chem. Phys. Research Report.* CP-301. Univ. Waterloo. 1987.
17. *Schwartz C., Le Roy R.J.* Nonadiabatic eigenvalues and adiabatic matrix elements for all isotopes of diatomic hydrogen // *J. Mol. Spectrosc.* 1987. V. 121. N 2. P. 420–439.
18. *Харду Г.* Расходящиеся ряды. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1948. 511 с.
19. *Bender C.M., Wu T.T.* Anharmonic oscillator // *Phys. Rev.* 1969. V. 184. N 5. P. 1231–1260.
20. *Быков А.Д., Круглова Т.В., Калинин К.В.* Вычисление колебательно-вращательных уровней энергии молекулы H_2 . Тестирование обобщенного преобразования Эйлера (GET) // Оптика атмосф. и океана. 2008. Т. 21. № 10. С. 829–835.

K.V. Kalinin. Calculation of energy levels of the hydrogen molecule, using the moment constant summability method with specialized weight.

The moment constant summability method with specialized weight is considered in this work. The method is applied to a calculation of some vibrational-rotational energy levels of two-atomic hydrogen molecule. Earlier, it was tested on model problems only. Some energy levels were received by Pade, Pade–Borel, Pade–Hermit methods and *ab initio* for a comparison. The calculations were made for the ground state and first ten excited vibrational states.