

## 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

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

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

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

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

$$E(x, v) = \sum_{n=0} p_n(v) \chi_n(x, v); \quad (5)$$

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

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

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

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

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 удается «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:

$$K(x, v) = -a \left[ v + 1/2 + \sqrt{J(J+1) + b} \right]^{-2} + a \left[ 1/2 + \sqrt{b} \right]^{-2} = -a \left[ v + 1/2 + \sqrt{x + b} \right]^{-2} + a \left[ 1/2 + \sqrt{b} \right]^{-2}; \quad (7)$$

$$a = \frac{B^2 \mu}{2\hbar^2}; \quad b = 1/4 + 2A\mu / \hbar^2.$$

Здесь  $\mu$  – приведенная масса, и энергия отсчитывается от нулевого уровня  $v = 0$ ,  $J = 0$ . Константы  $a$  и  $b$  в (7) можно также выразить через приведенную массу  $\mu$ , 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

$$Z_1(x) = x / (x + b)$$

$$\text{и } Z_2(x, v) = \sqrt{x + b} / (v + 1/2 + \sqrt{x + b}),$$

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  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HDO}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_2$  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  $X$ :

$$E(x, v) = P^{[0,1]}(x, v) + p_2 X^2 + p_3 X^3 + \dots; \quad (10)$$

$$X = \frac{x}{1 + \alpha x}, \quad \alpha = -e_1(v) / e_0(v).$$

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:

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

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

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

$$P_p(0) = 1,$$

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

GET также позволяет ввести новую переменную, ограниченную по величине для всех значений вращательного квантового числа. Коэффициенты преобразованного ряда (5):  $p_0(v=0) \equiv 1$  и  $p_n(v=0) \equiv 0$ ,  $n = 1 \dots r+p+q+1$ . Ряд (5) имеет следующий вид:

$$E(x, v) = PH^{[r, p, q]}(x, v) + p_{r+p+q+2} \chi_{r+p+q+2}(x, v) + \dots \quad (13)$$

4. Мы также использовали в качестве аппроксимирующей функции эффективный характеристический полином  $\Pi_2(x, v)$  (см. [12]):

$$\Pi_2(x, v) = e(v)_0 + e(v)_1 + \frac{e_2^2(v) A}{2 B} \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4B}{A^2}} \right\}, \quad (14)$$

$$A = e(v)_2 - e(v)_3, \quad B = e(v)_2 e(v)_4 - e_3^2(v).$$

Выражение (14) учитывает, что исходный ряд (2) представляет собой уровни энергии, являющиеся корнями характеристического полинома, и, соответственно, имеет как точки ветвления, так и полюса. Для определения аппроксиманта  $\Pi_2(x, v)$  необходимы первые 5 коэффициентов исходного ряда. В этом случае метод GET дает  $p_0(v=0) \equiv 1$  и  $p_n(v=0) \equiv 0$ ,  $n = 1 \dots 4$ , остальные коэффициенты преобразованного ряда (5) получаются подгонкой. Ряд представляется в виде

$$E(x, v) = \Pi_2(x, v) + p_5 \chi_5(x, v) + \dots \quad (15)$$

5. Применяемые нами аппроксиманты Паде – Бореля в общем случае имели следующий вид:

$$PB^{[n, m]}(x, v) = \int_0^\infty e^{-t} P^{[n, m]}(xt) dt. \quad (16)$$

Здесь  $P^{[n, m]}(x)$  – аппроксиманты Паде порядка  $n, m$  для борелева образа исходного ряда (2), они определяются его  $n + m + 1$  первыми коэффициентами. В этом случае также  $p_0(v=0) \equiv 1$  и  $p_n(v=0) \equiv 0$ ,  $n = 1 \dots n + m$  и преобразованный ряд представляется в виде

$$E(x, v) = PB^{[n, m]}(x, v) + p_{n+m+1} \chi_{n+m+1}(x, v) + \dots \quad (17)$$

## Вычисление колебательно-вращательных уровней энергии молекулы $\text{H}_2$

Для проверки применимости метода GET и его предсказательной способности проводились расчеты вращательного энергетического спектра молекул  $\text{H}_2$  и сравнение с результатами высокоточных *ab initio* вычислений [5], в которых учитывались релятивистские и неадиабатические поправки. Поскольку в [5] представлены уровни энергии для всех связанных состояний молекулы, то эти данные предоставляют уникальную возможность тестирования метода суммирования на примере как нижних, так и высоковозбужденных состояний, вплоть до энергии диссоциации молекулы.

На рис. 1 приведены оценки вкладов слагаемых ряда ТВ в полную энергию молекулы в основном колебательном состоянии. Вращательная  $B$  и центробежные постоянные  $D, H, L, \dots$  были определены подгонкой по методу наименьших квадратов.

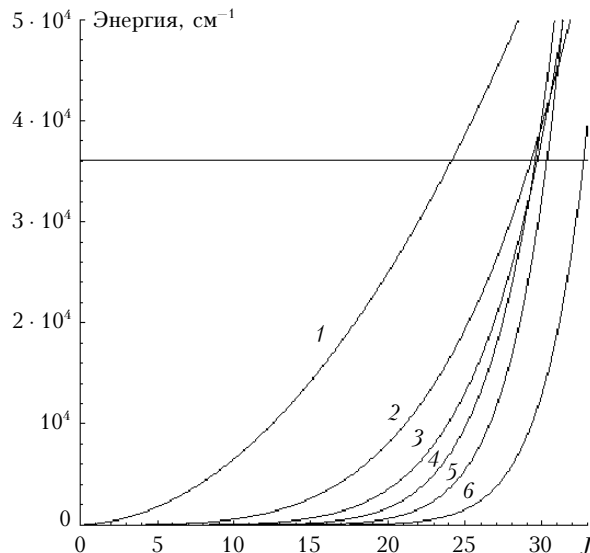


Рис. 1. Абсолютная величина вкладов постоянных центробежного искажения в общую энергию вращательных состояний  $\text{H}_2$ . Горизонтальной линией обозначена энергия диссоциации, кривые 1–6 представляют  $B[J(J+1)]$ ;  $-D[J(J+1)]^2$ ;  $H[J(J+1)]^3$ ;  $-L[J(J+1)]^4$ ;  $P[J(J+1)]^5$ ;  $-Q[J(J+1)]^6$

Далее энергия вращения  $B[J(J+1)]$  и центробежные вклады  $DJ^2(J+1)^2$ ,  $HJ^3(J+1)^3$  и т.д. в общую энергию были рассчитаны с этими значениями спектроскопических постоянных. Из рис. 1 видно, что при значениях вращательного квантового числа около  $J = 30$  центробежные поправки сравнимы с энергией диссоциации молекулы. В дальнейшем определенные таким образом вращательные и центробежные постоянные использовались для определения аппроксимирующих функций.

Как уже указывалось выше, в данной статье в качестве аппроксимантов использовались различные функции – простейшие аппроксиманты Паде  $P^{[0,1]}(x, v)$  (модель  $P[0,1]$ ), Паде – Бореля  $PB^{[1,1]}(x, v)$  (модель  $PB[1,1]$ ) и Паде – Эрмита  $PH^{[0,0,1]}(x, v)$  (модель  $PH[0,0,1]$ ), эффективный характеристический полином  $\Pi_2(x, v)$  (модель ЕСП), а также формула Кратцера (7). В последнем случае параметры  $a$  и  $b$  определялись двумя способами: по формулам (8), исходя из известных значений равновесного расстояния и энергии диссоциации (модель К-1), и так, чтобы воспроизводить вращательную и первую центробежную постоянные (модель К-2).

В каждом из перечисленных случаев было получено выражение для преобразованного ряда (5). Далее задача решалась традиционным для КВ-спектроскопии способом. Параметры преобразованного ряда (7),  $p_n(v=0)$ , определялись подгонкой по методу наименьших квадратов к вращательным уровням энергии  $J \leq 22$  основного колебательного

состояния. При этом исходные данные – расчетные уровни энергии из [5] – зашумлялись со случайной ошибкой, распределенной равномерно в интервале  $-0,01-0,01 \text{ см}^{-1}$ . Для каждого аппроксиманта решалась обратная задача, подбирался оптимальный набор параметров  $p_n(v=0)$  преобразованного ряда. Для этого рассчитывался 68%-й доверительный интервал для каждого определяемого параметра, находились стандартное и максимальное отклонения рассчитанных уровней от исходных.

Для уровней энергии  $23 < J \leq 32$  проводились предсказательные расчеты и также определялись стандартное и максимальное отклонения. Анализ совокупности этих величин позволял выяснить, какой из вариантов расчета (в зависимости от числа подгоняемых параметров) дает наилучший набор параметров, наилучшие подгонку и предсказания для уровней энергии.

Выбор оптимальной модели основывался на следующем принципе: если при определенном числе подгоняемых параметров минимальные значения среднеквадратической ошибки, максимальной ошибки и среднего стандартного отклонения наиболее близки друг к другу, то данная модель описывает исходный набор данных наилучшим образом. В качестве примера на рис. 2 показаны кривые данных величин для модели К-2. Как видно, наиболее точные результаты по данной модели можно получить при числе подгоняемых параметров  $N = 3$ .

Основные данные расчетов: параметры  $p_n(v=0)$  вместе с оценками погрешности, среднеквадратическая ошибка и максимальное отклонение, представлены в таблице.

**Значения параметров  $p_n(v=0)$  в (5), среднеквадратическая ошибка и максимальная разность вычисленных и исходных значений уровней**

$N$	$PV[1,1]$	К-1	К-2	$K_m$	$P[0,1]$	$PH[0,0,1]$	ЕСР
0	1	2,5843(14)	1	1	1	1	1
1	0	1,5444(13)	0	0	0	0	0
2	0	0,9918(17)	0,000971(65)	0	0,3642(24)	0–	0
3	0,2887(38)	0,58114(82)	–0,3793(10)	0,0200(21)	–0,088(21)	–0,319(68)	0
4	0,263(10)	0,4332(54)	–0,1714(57)	–0,488(40)	–0,170(46)	9,39(58)	0
5	–	–	–0,3403(97)	2,98(24)	–	–26,1(14)	0,065(58)
6	–	–	–	–7,29(62)	–	30,9(11)	0,71(33)
7	–	–	–	8,83(55)	–	–	1,08(54)
<i>Среднеквадратическая и наибольшая ошибки</i>							
<i>Подгонка до <math>J = 22</math></i>							
$\sigma$	0,042	0,024	0,012	0,009	0,036	0,074	0,015
$\Delta$	0,082	0,042	0,026	0,018	0,071	0,137	0,32
<i>Предсказательный расчет <math>J &gt; 22</math></i>							
$\sigma$	2,3	7,3	9,4	14,0	15,8	63	49
$\Delta$	6,3	18,8	22,8	33,9	38	139	116
<i>Подгонка ко всем уровням энергии до <math>J = 30</math></i>							
$N_p$	5	8	7	7	5	7	5
$\sigma$	0,091	0,32	0,036	0,068	0,024	0,093	1,18
$\Delta$	0,34	0,57	0,063	0,13	0,056	0,15	4,59

**Примечание.**  $N$  – порядок слагаемого в (5), в скобках приведена оценка погрешности определения параметра в единицах последних значащих цифр;  $\sigma$  – среднеквадратическая ошибка;  $\Delta$  – максимальная ошибка;  $N_p$  – число подгоняемых параметров. Параметры, приведенные без оценки погрешности, были фиксированы.

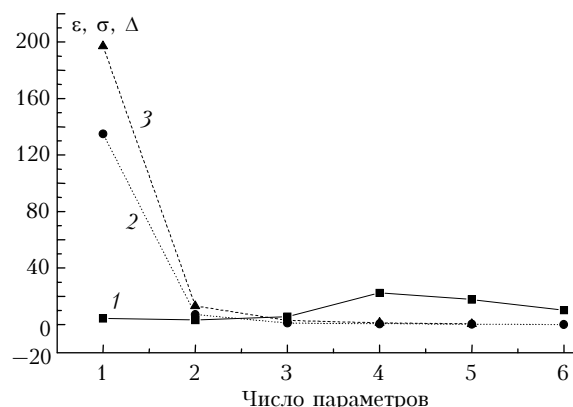


Рис. 2. Зависимость среднего стандартного отклонения  $\varepsilon$  (1), среднеквадратической ошибки  $\sigma$  (2) и максимальной ошибки  $\Delta$  (3) от числа подгоняемых параметров (модель К-2)

Проведенные расчеты показали, что вращательный энергетический спектр молекулы  $\text{H}_2$  до  $J = 22$  описывается степенным рядом (2) достаточно хорошо при использовании шести подгоночных параметров. Среднеквадратическая ошибка в этом случае равна  $0,019 \text{ см}^{-1}$ , наибольшее отклонение составляет  $0,042 \text{ см}^{-1}$ , и все определяемые параметры являются достоверными. В то же время предсказательный расчет для более высоких уровней энергии дает очень плохой результат: отклонения достигают  $809 \text{ см}^{-1}$  при среднеквадратической ошибке  $314 \text{ см}^{-1}$ .

Применение метода GET с различными аппроксимирующими функциями не всегда улучшает подгонку, но в любом случае предсказательный расчет оказывается на порядок лучше.

Среди различных вариантов вычислений наилучший результат для уровней  $J > 22$  получается с аппроксимантом  $PB[1,1]$  (16). Хотя в этом случае среднеквадратическая ошибка для подгоняемых уровней в 4 раза превышает уровень «зашумления» и максимальная ошибка составляет  $0,082 \text{ см}^{-1}$ , а ошибка в предсказании уровней энергии более высоких состояний — наименьшая. Аппроксимант  $K-1$  также дает вполне приемлемые значения уровней высоких состояний, в этом случае параметры  $a$  и  $b$  определяются из энергии диссоциации и равновесной длины связи. Отметим также, что аппроксимант Паде — Бореля,  $PB[1,1]$ , дает наилучшие предсказанные уровни, но несколько худший результат подгонки для уровней  $J \leq 22$ . Использование в методе GET аппроксимантов Паде — Эрмита  $PH[0,0,1]$  или эффективного характеристического полинома ЕСР дает недостаточно точные предсказательные расчеты.

Было также найдено, что модель  $K-2$  с тремя подгоночными параметрами дает весьма хороший расчет для уровней с  $J > 22$  ( $\sigma = 3,35 \text{ см}^{-1}$ , максимальная ошибка  $2,18 \text{ см}^{-1}$ ). Однако для уровней с  $J \leq 22$  расчетные уровни весьма сильно отличаются от исходных ( $\sigma = 0,101 \text{ см}^{-1}$ , максимальная ошибка  $0,169 \text{ см}^{-1}$ ). Напомним, что эта модель получена из аппроксиманта Кратцера (7) специальным выбором параметров  $a$  и  $b$ . Поэтому представляется полезным модифицировать определенным образом аппроксимант Кратцера так, чтобы его параметры воспроизводили больше членов ряда ТВ. Модифицированная формула Кратцера может быть представлена в следующем виде (модель  $K_m$ ):

$$K_m(x) = \frac{a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots}{V + 1/2 + \sqrt{b_0 + b_1x + b_2x^2 + \dots}}. \quad (18)$$

В ходе расчетов обнаружено, что с помощью параметров  $a_0, b_0, b_1$  (14), определенных так, что они воспроизводят вращательную  $V$  и центробежные  $D$ - и  $H$ -постоянные, можно достичь весьма удовлетворительного расчета уровней с  $J > 22$ .

Метод GET, с представленными выше аппроксимантами, применялся также для подгонки ко всем уровням энергии основного колебательного состояния  $\text{H}_2$ . При этом подбирались такая теоретическая модель, все параметры которой статистически достоверны. Полиномиальное представление, как следовало ожидать, не дает удовлетворительного результата — для воспроизведения уровней требуется столько же параметров, сколько используется исходных данных. В то же время применение метода Эйлера с любым аппроксимантом дает уровни энергии, значительно лучше совпадающие с исходными при небольшом числе параметров. Наилучшая подгонка получается при использовании аппроксиманта Кратцера  $K-2$  и аппроксиманта Паде  $P[0,1]$ . Для этих моделей максимальное отклонение составляет  $0,063$  и  $0,056 \text{ см}^{-1}$  соответственно, а стандартное отклонение  $\sigma = 0,036$  и  $0,025 \text{ см}^{-1}$  при использовании 7 и 5 подгоночных параметров. Для других аппроксимантов (данные приведены в таблице) подгонка оказывается хуже.

В настоящей статье рассмотрена простейшая ситуация — вращательный энергетический спектр молекулы  $\text{H}_2$ , и на примере этого спектра проведено тестирование метода GET. Проанализированы результаты применения различных аппроксимирующих функций. Расчеты проведены типичным для КВ-спектроскопии способом — часть уровней использована в подгонке параметров теоретической модели, которая применялась далее для вычисления более высоких вращательных состояний, вплоть до энергии диссоциации. В качестве исходных данных использован полный набор уровней, полученный в результате высокоточного *ab initio* расчета. Эти энергетические уровни были «зашумлены» с типичной для измерений случайной ошибкой  $0,01 \text{ см}^{-1}$ .

## Заключение

Представленные здесь результаты позволяют сделать два вывода. Во-первых, в рамках традиционного полумпирического подхода теории КВ-спектров молекул обобщенное преобразование Эйлера позволяет использовать в расчетах вращательных энергетических уровней молекул простейшие аппроксиманты, для получения которых не требуется вычислений в высоких порядках ТВ. Во-вторых, применение этого метода, при условии удачного выбора аппроксиманта, позволяет получить вполне удовлетворительное предсказание для уровней, не использованных в подгонке параметров теоретической модели.

Важно также отметить, что диапазон уровней энергии, использованных в расчетах, весьма широкий: от 0 до  $34000 \text{ см}^{-1}$ , и весь диапазон энергий описывается только двумя параметрами (в случае аппроксиманта Паде — Бореля) с наибольшей ошибкой  $6,3 \text{ см}^{-1}$  для состояния  $J = 31$  вблизи энергии диссоциации. Такая точность вполне сравнима с результатами «глобальных» вариационных расчетов. Очевидно, что определяемые в результате подгонки параметры теоретической модели включают большие по величине ангармонические добавки, центробежное искажение, а также более тонкие эффекты, обусловленные неадиабатическими взаимодействиями и релятивистскими поправками.

Работа поддержана молодежным грантом СО РАН по приоритетным направлениям науки по теме «Разработка способов суммирования рядов в методе эффективных гамильтонианов» и программой РАН № 2.10.1 «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты».

1. Круглова Т.В., Быков А.Д., Науменко О.В. Применение обобщенного преобразования Эйлера для суммирования ряда Данхэма двухатомных молекул // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 9. С. 818–823.
2. Буренин А.В. Редукция дробно-рациональной формы эффективного вращательного гамильтониана нелинейной молекулы произвольного типа // Оптика и спектроскопия 1989. Т. 66. Вып. 1. С. 52–56.
3. 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.

4. *Tuytereov 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. 38–58.
5. *LeRoy 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. C. 229–234.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Физматгиз, 1963. 702 с.
7. *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.
8. *Pickett H.M., Pearson J.C., Miller C.E.* Use of Euler series to fit spectra with application to water // *J. Mol. Spectrosc.* 2005. V. 233. N 2. P. 174–179.
9. *Brünken S., Müller H.S.P., Endres C., Lewen F., Giesen T., Drouin B., Pearson J.C., Mäder H.* High resolution rotational spectroscopy on D<sub>2</sub>O up to 2.7 THz in its ground and first excited vibrational bending states // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. N 17. P. 2103–2112.
10. *Brünken S., Müller H.S.P., Lewen F., Giesen T.F.* Analysis of the rotation spectrum of methylene (CH<sub>2</sub>) in its vibronic ground state with an Euler expansion of the Hamiltonian // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. N 16. P. 164315-1–164315-10.
11. *Быков А.Д., Круглова Т.В.* О некоторых свойствах обобщенного преобразования Эйлера рядов в применении к колебательно-вращательным уровням энергии молекул // *Оптика атмосф. и океана.* 2006. Т. 19. № 8. С. 713–718.
12. *Fried L.E., Ezra G.S.* Avoided crossing and resummation of near resonant molecular vibrations: reconstruction of an effective secular equation // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. N 11. P. 6378–6390.
13. *Polyansky O.L., Tennyson J.* On the Convergence of Effective Hamiltonian Expansions // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 154. N 2. P. 246–251.

*A.D. Bykov, K.V. Kalinin, T.V. Kruglova.* **Calculation of vibrational-rotational energy levels of H<sub>2</sub> molecule. Testing the General Euler transformation (GET).**

The summation method of the divergent series, known as «General Euler transformation» and applied to the simple case – calculation of the perturbation theory series for two-atomic molecule H<sub>2</sub> is considered. In calculations following kinds of the approximants were used: the expression for energy levels of the Kratcer oscillator; Pade, Pade – Borel and Pade – Hermitt approximants; effective characteristic polynomials. The computations were made for the ground state energy level. Comparisons of obtained results with the fitting data were conducted and predictions were made for energy levels that were not used in the fitting.