

А.Д. Быков, Т.В. Круглова

Обобщенное преобразование Эйлера рядов двух переменных. Применение к колебательно-вращательным уровням энергии двухатомных молекул

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 12.09.2003 г.

Метод обобщенного преобразования Эйлера расширен на случай рядов двух переменных. Метод применяется для вычисления суммы ряда Данхэма двухатомных молекул. В качестве аппроксимирующей функции используется решение задачи для осциллятора Кратцера — точно решаемая задача квантовой механики. Получено новое выражение для ряда Данхэма, ряд является функциональным, что соответствует частичному суммированию исходного ряда.

Введение

Для вычисления функции пропускания атмосферы необходимо определять с высокой точностью центры и интенсивности линий двухатомных молекул и радикалов O_2 , OH , CH , HCl , HF и ряда других. Уровни энергий двухатомных молекул представляются в виде рядов Данхэма (теории возмущений) по степеням вращательного $J(J+1)$ и колебательного $(V+1/2)$ квантовых чисел [1]. Однако теория возмущения не применима для высоковольтных колебательно-вращательных (КВ) состояний, поскольку в этом случае ряды теории возмущения плохо сходятся или даже расходятся. Как следствие, необходимо применять специальные методы суммирования рядов.

В [2–9] различные методы суммирования рядов ($1/N$ -разложение, рациональные аппроксимации) уже применялись для вычисления КВ-уровней энергии двухатомных молекул. Использование этих методов значительно улучшило расчеты, однако исследовать применимость других способов суммирования представляется полезным и необходимым. Новые способы вычисления в рамках теории возмущений, проверенные на примере двухатомных молекул, имеющих сравнительно простой КВ энергетический спектр, могут оказаться полезными и для более сложных молекул, например трехатомных H_2O , CH_2 , H_3^+ и т.д. Как известно, расчеты методом возмущений для таких молекул встречаются со значительными трудностями, связанными с быстрой расходимостью рядов.

Обобщенное преобразование Эйлера является эффективным средством суммирования расходящихся рядов. Отметим, что, как показано в [10], данное преобразование позволяет суммировать даже быстро расходящиеся ряды квантово-механической теории возмущений в случае одномерных ангармонических осцилляторов. Оно также позволяет использовать дополнительную информацию о сумми-

руемой функции для преобразования рядов. Ранее в [11, 12] было представлено обобщенное преобразование Эйлера для рядов Данхэма двухатомных молекул, которые рассматривались как ряды одной переменной. В данной статье проводится определенная модификация метода Эйлера с тем, чтобы применять его для суммирования рядов двух переменных. Разработанная методика позволяет представить степенной ряд Данхэма в виде функционального ряда, что соответствует его частичному суммированию.

Обобщенное преобразование Эйлера рядов двух переменных

Пусть функции $f(x, y)$ двух переменных x и y соответствует разложение

$$f(x, y) = \sum_{i,j=0}^{\infty} f_{ij} x^i y^j = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=0}^n f_{i,n-i} x^i y^{n-i} \quad (1)$$

и известна ее некоторая оценка — аппроксимирующая функция

$$G(x, y) = \sum_{i,j=0}^{\infty} g_{ij} x^i y^j = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=0}^n g_{i,n-i} x^i y^{n-i}. \quad (2)$$

Пусть также выполняется условие

$$a_{ij} = \frac{f_{ij}}{g_{ij}} \rightarrow 1 \quad (3)$$

при $i, j \rightarrow \infty$. Тогда исходный ряд (1), который может быть расходящимся, можно преобразовать в сходящийся (или сходящийся быстрее, если ряд (1) сходится медленно) следующим образом:

$$f(x, y) = a_{00} G(x, y) + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=0}^n (a_{i,n-i} - a_{00}) g_{i,n-i} x^i y^{n-i}. \quad (4)$$

Вспользуемся далее тем, что

$$g_{i,n-i}x^i y^{n-i} = \frac{x^i y^{n-i}}{i!(n-i)!} \frac{\partial^n G(x,y)}{\partial x^i \partial y^{n-i}} - \sum_{m=n+1}^{\infty} \sum_{j=0}^m \frac{g_{j,m-j}}{i!(n-i)!} A(j,i) A(m-j,n-i) x^j y^{m-j}, \quad (5)$$

где

$$A(j,i) = j(j-1)\dots(j-i+1) = \begin{cases} 0, & i > j \\ \frac{j!}{(j-i)!}, & i \leq j \\ 1, & i = 1 \\ 0, & j = 0 \end{cases}$$

и преобразуем ряд, исключая поочередно коэффициенты g_{ij} из преобразованного ряда (4). Получим (для случая $n = 3$)

$$\begin{aligned} E(x,y) &= a_{00}G(x,y) + (a_{01} - a_{00})y \frac{\partial G(x,y)}{\partial y} + \\ &+ (a_{10} - a_{00})x \frac{\partial G(x,y)}{\partial x} + (a_{02} - 2a_{01} + a_{00})y^2 \frac{\partial^2 G(x,y)}{\partial y^2} + \\ &+ (a_{11} - a_{01} - a_{10} + a_{00})xy \frac{\partial^2 G(x,y)}{\partial x \partial y} + \\ &+ \frac{1}{2}(a_{20} - 2a_{10} + a_{00})x^2 \frac{\partial^2 G(x,y)}{\partial x^2} + \\ &+ \frac{1}{6}(a_{03} - 3a_{02} + 3a_{01} - a_{00})y^3 \frac{\partial^3 G(x,y)}{\partial y^3} + \\ &+ \frac{1}{6}(a_{30} - 3a_{20} + 3a_{10} - a_{00})x^3 \frac{\partial^3 G(x,y)}{\partial x^3} + \\ &+ \frac{1}{2}(a_{21} + 2a_{10} - 2a_{11} - a_{20} - a_{00} + a_{01})x^2 y \frac{\partial^3 G(x,y)}{\partial x^2 \partial y} + \\ &+ \frac{1}{2}(a_{12} + 2a_{01} - 2a_{11} - a_{02} - a_{00} + a_{10})xy^2 \frac{\partial^3 G(x,y)}{\partial x \partial y^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Если условие (3) выполняется, то коэффициенты преобразованного ряда стремятся к нулю с ростом суммарной степени по x и y и ряд (6) должен сходиться быстрее, чем исходный.

Здесь необходимо отметить, что ряд (6), в отличие от (1), является функциональным, т.е. проведенное преобразование ряда с использованием аппроксимирующей функции эквивалентно его частичному суммированию.

Ряд Данхэма и осциллятор Кратцера

Применение теории возмущений для вычисления колебательно-вращательных уровней энергии двухатомных молекул приводит к разложению в ряд, зависящий от двух параметров [1]:

$$E(J, \nu) = \sum_{n,m} Y_{nm} (\nu + 1/2)^n [J(J+1)]^m, \quad (7)$$

где ν – колебательное квантовое число; J – квантовое число углового момента, а коэффициенты ряда Y_{nm} называются коэффициентами Данхэма. Они определенным образом связаны с коэффициентами разложения потенциальной функции в ряд по степеням смещений из равновесного положения [1].

Ряд Данхэма является степенным рядом двух переменных, колебательной $y = \nu + 1/2$ и вращательной $x = J(J+1)$. Его удобно представить в виде

$$E(x,y) = \sum_{n,m} c_{nm} x^m y^n, \quad (8)$$

где коэффициенты перегруппированы так, чтобы $E(0,0) = 0$. Такое представление ряда Данхэма соответствует выбору нулевого уровня за начало отсчета энергии.

Формула Кратцера описывает колебательно-вращательные уровни энергии двухатомных молекул с потенциальной функцией

$$V(r) = \frac{A}{r^2} - \frac{B}{r}, \quad (9)$$

где A, B – константы потенциальной функции. Уравнение Шредингера с этим потенциалом имеет точное решение, и уровни энергии можно представить в виде выражения [13]:

$$\begin{aligned} K(J, \nu) &= -a \left[\nu + 1/2 + \sqrt{J(J+1) + b} \right]^{-2} + \\ &+ a \left[1/2 + \sqrt{b} \right]^{-2} = -a \left[y + \sqrt{x + b} \right]^{-2} + a \left[1/2 + \sqrt{b} \right]^{-2}, \quad (10) \\ a &= B^2 \mu / (2\hbar^2), \quad b = 1/4 + 2A\mu / \hbar^2, \end{aligned}$$

которое мы будем называть функцией Кратцера. Здесь μ – приведенная масса двухатомной молекулы, энергия также отсчитывается от нулевого уровня $\nu = 0, J = 0$, константы a и b выражаются через энергию диссоциации E_d и равновесное расстояние r_e :

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

Формулу (10) можно использовать для преобразования ряда Данхэма к более удобному виду, так чтобы преобразованный ряд имел лучшие свойства сходимости и соответствующая ему функция имела правильную асимптотику при больших значениях ν и J . Отметим, что формула Кратцера дает качественно правильную асимптотическую зависимость – уровни энергии сосредоточены в интервале, определяемом глубиной потенциальной ямы, в то же время асимптотическое поведение ряда Данхэма при больших значениях $y = \nu + 1/2$ зависит от знака старшего члена, сохраняемого в разложении (7).

Преобразованный ряд Данхэма

Используя (6) и (10), можно получить после ряда очевидных преобразований следующее выражение для преобразованного ряда Данхэма:

$$\begin{aligned}
E(x, y) = & a_{00} \left(-\frac{a}{(y + \sqrt{x+b})^2} + \frac{a}{(1/2 + \sqrt{b})^2} \right) + \\
& + 2(a_{01} - a_{00}) \frac{ay}{(y + \sqrt{x+b})^3} + \\
& + (a_{10} - a_{00}) \frac{ax}{(y + \sqrt{x+b})^3 \sqrt{x+b}} - \\
& - 3(a_{02} - 2a_{01} + a_{00}) \frac{ay^2}{(y + \sqrt{x+b})^4} - \\
& - 3(a_{11} - a_{01} - a_{10} + a_{00}) \frac{axy}{(y + \sqrt{x+b})^4 \sqrt{x+b}} + \\
& + \frac{1}{2}(a_{20} - 2a_{10} + a_{00})x^2 \times \\
& \times \left(-\frac{3}{2} \frac{a}{(y + \sqrt{x+b})^4 (x+b)} - \frac{1}{2} \frac{a}{(y + \sqrt{x+b})^3 (x+b)^{3/2}} \right) + \\
& + 4(a_{03} - 3a_{02} + 3a_{01} - a_{00}) \frac{ay^3}{(y + \sqrt{x+b})^5} + \\
& + \frac{1}{6}(a_{30} - 3a_{20} + 3a_{10} - a_{00})x^3 \times \\
& \times \left(3 \frac{a}{(y + \sqrt{x+b})^5 (x+b)^{3/2}} + \frac{9}{4} \frac{a}{(y + \sqrt{x+b})^4 (x+b)^2} + \right. \\
& \left. + \frac{3}{4} \frac{a}{(y + \sqrt{x+b})^3 (x+b)^{5/2}} \right) + \\
& + \frac{1}{2}(a_{21} + 2a_{10} - 2a_{11} - a_{20} - a_{00} + a_{01})x^2 y \times \\
& \times \left(6 \frac{a}{(y + \sqrt{x+b})^5 (x+b)} + \frac{3}{2} \frac{a}{(y + \sqrt{x+b})^4 (x+b)^{3/2}} \right) + \\
& + 6(a_{12} + 2a_{01} - 2a_{11} - a_{02} - a_{00} + a_{10}) \times \\
& \times \frac{axy^2}{(y + \sqrt{x+b})^5 \sqrt{x+b}}. \quad (11)
\end{aligned}$$

Здесь преобразованный ряд представлен до членов третьего порядка включительно. В (11) удобно ввести обозначения $Z_1(x) = 1/(x+b)$ и $Z_2(x, y) = 1/(y + \sqrt{x+b})$, тогда преобразованный ряд является степенным по $Z_1(x)$, $Z_2(x, y)$:

$$\begin{aligned}
E(x, y) = & a_{00} \left(-aZ_2^2(x, y) + \frac{a}{(1/2 + \sqrt{b})^2} \right) + \\
& + 2(a_{01} - a_{00})ayZ_2^3(x, y) + \\
& + (a_{10} - a_{00})axZ_2^3(x, y)Z_1^{4/2}(x) -
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - 3(a_{02} - 2a_{01} + a_{00})ay^2Z_2^4(x, y) - \\
& - 3(a_{11} - a_{01} - a_{10} + a_{00})axyZ_2^4(x, y)Z_1^{1/2}(x) + \\
& + \frac{1}{2}(a_{20} - 2a_{10} + a_{00})x^2 \times \\
& \times \left(-\frac{3}{2}aZ_2^4(x, y)Z_1(x) - \frac{1}{2}aZ_2^3(x, y)Z_1^{3/2}(x) \right) + \\
& + 4(a_{03} - 3a_{02} + 3a_{01} - a_{00})ayZ_2^5(x, y) + \\
& + \frac{1}{6}(a_{30} - 3a_{20} + 3a_{10} - a_{00})x^3 \times \\
& \times \left(3aZ_2^5(x, y)Z_1^{3/2}(x) + \frac{9}{4}aZ_2^4(x, y)Z_1^2(x) + \right. \\
& \left. + \frac{3}{4}aZ_2^3(x, y)Z_1^{5/2}(x) \right) + \\
& + \frac{1}{2}(a_{21} + 2a_{10} - 2a_{11} - a_{20} - a_{00} + a_{01})x^2 y \times \\
& \times \left(6aZ_2^5(x, y)Z_1(x) + \frac{3}{2}aZ_2^4(x, y)Z_1^{3/2}(x) \right) + \\
& + 6(a_{12} + 2a_{01} - 2a_{11} - a_{02} - a_{00} + a_{10}) \times \\
& \times axy^2Z_2^5(x, y)Z_1^{1/2}(x). \quad (12)
\end{aligned}$$

Здесь

$$\begin{aligned}
a_{01} = & \frac{Y_{01}}{2a/b^{3/2}}, \quad a_{10} = \frac{Y_{10}}{a/b^2}, \quad a_{11} = \frac{Y_{11}}{-3a/b^{5/2}}, \\
a_{20} = & \frac{Y_{11}}{-a/b^3}, \quad a_{02} = \frac{Y_{02}}{-3a/b^2}, \quad a_{12} = \frac{Y_{12}}{6a/b^3}, \quad (13) \\
a_{21} = & \frac{Y_{21}}{15a/4b^{7/2}}, \quad a_{03} = \frac{Y_{03}}{4a/b^{5/2}}, \quad a_{30} = \frac{Y_{30}}{a/b^4}.
\end{aligned}$$

Таким образом, используя полученные выше формулы (5) и (6) для обобщенного преобразования Эйлера рядов двух переменных, можно получить новое представление ряда теории возмущений для КВ-уровней энергии двухатомных молекул. Процедура преобразования, представленная соотношениями (5) и (6), является расширением известного метода [10] для рядов двух переменных. Легко видеть, что она может быть также применена и для рядов трех и более переменных.

Преобразованный ряд Данхэма (12), в отличие от исходного (8), является отрезком функционального ряда. Очевидно, что разложение (12) в ряд Тейлора по степеням x и y возвращает исходное выражение с коэффициентами Данхэма Y_{ij} до суммарной степени $n = i + j = 3$. Более высокие члены разложения $n > 3$ дают оценку коэффициентов Данхэма высоких порядков. В отличие от конечного отрезка ряда Данхэма, используемого на практике для описания экспериментальных данных, эти оценки удовлетворяют определенному асимптотическому условию, обусловленному соотношением

$$K(J, v) < a / \left[\frac{1}{2}a + \sqrt{b} \right]^2.$$

В то же время исходный ряд ТВ при больших значениях квантовых чисел v и J имеет неверное асимптотическое поведение, определяемая им функция принимает значения $\pm \infty$ в зависимости от знака последнего слагаемого, оставленного в разложении (7).

Авторы выражают благодарность чл.-кор. РАН С.Д. Творогову за интерес к работе и поддержку в рамках гранта РФФИ НШ-373.2003.5.

Работа поддержана РФФИ (грант № 03-02-16471-а).

1. *Величко Т.И., Галин В.Я., Макушкин Ю.С., Тютерева Вл.Г.* Аналитические вычисления на ЭВМ в молекулярной спектроскопии. Общий алгоритм и применения к двухатомным молекулам. Новосибирск: Наука, 1986. 189 с.
2. *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.
3. *Буренин А.В., Рябикин М.Ю.* Асимптотически корректное описание колебательно-вращательного спектра двухатомной молекулы на примере молекулы йодистого водорода // *Оптика и спектроскопия.* 1990. Т. 68. Вып. 5. С. 1037–1042.
4. *Буренин А.В., Рябикин М.Ю.* Аналитическое описание высоковозбужденных колебательно-вращательных состояний двухатомных молекул. I. Построение описания // *Оптика и спектроскопия.* 1995. Т. 78. Вып. 5. С. 742–748.
5. *Буренин А.В., Рябикин М.Ю.* Аналитическое описание высоковозбужденных колебательно-вращательных состояний двухатомных молекул. II. Приложение к молекуле хлористого водорода // *Оптика и спектроскопия.* 1995. Т. 79. Вып. 2. С. 223–225.
6. *Рябикин М.Ю.* Методы описания колебательно-вращательных состояний двухатомных молекул с учетом асимптотических свойств потенциала взаимодействия ядер: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Нижний Новгород: Ин-т прикладной физики РАН, 1999. 159 с.
7. *Golovko V.F., Mikhailenko S.N., Tyuterev Vl.G.* Application of the Pade-form hamiltonians for processing of vibration-rotation spectra of diatomic and triatomic molecules // *J. Mol. Struct.* 1990. V. 218. P. 291–296.
8. *Головко В.Ф., Тютерева Вл.Г.* Паде-формы и молекулярная потенциальная функция. Представления по колебательным квантовым числам в двухатомных молекулах // *Оптика атмосфер.* 1990. Т. 3. № 6. С. 616–621.
9. *Головко В.Ф., Михайленко С.Н., Тютерева Вл.Г.* Паде-формы и молекулярная потенциальная функция. Представления по вращательным квантовым числам в двухатомной молекуле // *Оптика атмосфер.* 1991. Т. 4. № 5. С. 491–496.
10. *Bhattacharyya K.* Generalized Euler transformation in extracting useful information from divergent (asymptotic) perturbation series and the construction of Pade approximants // *Int. J. Quantum Chem.* 1982. V. XXII. P. 307–330.
11. *Круглова Т.В., Быков А.Д., Науменко О.В.* Применение обобщенного преобразования Эйлера для суммирования ряда Данхэма двухатомных молекул // *Оптика атмосфер. и океана.* 2001. Т. 14. № 9. С. 818–823.
12. *Круглова Т.В.* Суммирование рядов теории возмущений методом Эйлера. Колебательно-вращательные состояния двухатомных молекул // *Оптика атмосфер. и океана.* 2002. Т. 15. № 9. С. 806–809.
13. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Т. 3. Нерелятивистская теория. М.: Мир, 1974. 341 с.

A.D. Bykov, T.V. Kruglova. **Generalized Euler transformation for series of two variables. Application to rovibrational energy levels of diatomic molecules.**

Generalized Euler series transformation method is extended for the case of series of two variables. It is applied to summation of Dunham series of diatomic molecules. The Kratzer oscillator – the exactly solvable problem of quantum mechanics – is used as an approximating function. The new expression for Dunham series is obtained, the transformed series is a functional one, which corresponds to the partial summation of the original series.