

Т.В. Круглова

# Суммирование рядов теории возмущений методом Эйлера. Колебательно-вращательные состояния двухатомных молекул

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 9.07.2002 г.

Рассматриваются вычисления колебательно-вращательных уровней энергии двухатомных молекул в рамках метода возмущения. Ряды теории возмущений могут расходиться при достаточно больших значениях квантового числа углового момента. Для суммирования рядов в этом случае применяется метод Эйлера. В качестве аппроксиманта используется решение задачи для осциллятора Кратцера – точно решаемая задача квантовой механики. Получено выражение для общего члена преобразованного ряда, и проведен его анализ.

## Введение

Для решения различных задач спектроскопии атмосферы необходимо вычислять центры и интенсивности линий двухатомных молекул  $O_2$ ,  $CO$ ,  $OH$ ,  $HCl$ ,  $HI$  и ряда других, соответствующих большим значениям вращательного квантового числа  $J$ . Как известно, уровни энергии двухатомных молекул представляются в виде разложения теории возмущений (ТВ) – рядов Данхэма [1] и эти ряды являются расходящимися при больших значениях  $J$ . Проблема расходимости рядов ТВ становится особенно актуальной для высоковозбужденных колебательных состояний, переходы на которые дают спектры в ближней ИК- и видимой области.

Для решения проблемы расходимости рядов ТВ предложено несколько методов (см., например, [2–9]). В [10] было предложено использовать обобщенное преобразование Эйлера для преобразования ряда Данхэма и получено новое представление ряда ТВ, установлены условия сходимости преобразованного ряда.

Цель данной работы состояла в определении общего члена преобразованного ряда. В качестве аппроксимирующей функции, как и в [10], используется формула для уровней энергии осциллятора Кратцера – точно решаемой квантово-механической задачи. Как известно, потенциал Кратцера достаточно хорошо воспроизводит характерные особенности колеблющейся и вращающейся двухатомной молекулы – как следствие применение его в качестве аппроксиманта при преобразовании ряда ТВ позволяет уже в нулевом приближении учесть большую часть колебательно-вращательной энергии. В [10] было показано, что преобразованный по Эйлеру ряд ТВ (с формулой Кратцера в качестве аппроксиманта), при достаточно общих предположениях о коэффициентах исходного ряда, сходится при всех значениях колебательных и вращательных квантовых чисел. В [10] было приве-

дено только несколько первых членов преобразованного ряда, целью данной работы является проведение преобразования в общем виде.

В статье кратко изложен метод Эйлера, представлены формулы для ряда Данхэма (который является исходным в данной работе) для задачи с потенциалом Кратцера и получены формулы общего вида для преобразованного ряда. В последнем разделе приводятся различные представления преобразованного ряда и даются оценки коэффициентов преобразованного ряда для молекулы  $HI$ .

## 1. Обобщенное преобразование Эйлера рядов

В данном разделе кратко показаны основные соотношения метода Эйлера [11, 13, 14]. Пусть функции  $f(z)$  соответствует разложение

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n z^n \quad (1)$$

и известна ее некоторая оценка – аппроксимирующая функция

$$g(z) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n z^n = g_0 + g_1 z + g_2 z^2 + \dots \quad (2)$$

Преобразование Эйлера ранее успешно применялось для суммирования расходящихся рядов теории возмущений в некоторых квантово-механических задачах, например для вычисления уровней энергии ангармонического осциллятора, расчетов эффектов Штарка и Зеемана для атома водорода в сильных полях, суммирования  $1/Z$ -разложения в теории атома (см., например, [13, 14]). Как известно [15], метод Эйлера является регулярным, т.е. он дает правильные значения сумм для сходящихся рядов.

Преобразованный по Эйлеру ряд можно представить в виде

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n d_n \frac{z^n}{n!} \frac{d^n}{dz^n} g(z); \quad (3)$$

$$d_n = \sum_{r=0}^n (-1)^r \binom{n}{r} a_r, \quad a_i = f_i/g_i.$$

## 2. Ряд Данхэма и осциллятор Кратцера

Применение теории возмущений для вычисления колебательно-вращательных уровней энергии двухатомных молекул приводит к выражению вида

$$E(J, v) = \sum_{n,m} Y_{nm} (v+1/2)^n [J(J+1)]^m, \quad (4)$$

где  $v$  – колебательное квантовое число и  $J$  – 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]. Выражение (4) можно также представить в виде

$$E(x, y) = \sum_m c_m(y) x^m, \quad (5)$$

где  $c_m(y)$  – некоторые функции, которым соответствуют разложения

$$c_m(y) = \sum_{n=0}^m Y_{nm} y^n \quad (6)$$

и

$$y = v + 1/2, \quad x = J(J+1), \quad E(0, 0) = 0. \quad (7)$$

Если коэффициенты разложения (4) известны, то функции  $c_m(y)$ , представленные в (5) рядами, можно определить, используя подходящие методы, например метод Паде.

Формула Кратцера [12] описывает колебательно-вращательные уровни энергии двухатомной молекулы с потенциальной функцией

$$V(r) = \frac{A}{r^2} - \frac{B}{r}. \quad (8)$$

Уравнение Шредингера с этим потенциалом имеет точное решение, и уровни энергии есть значения следующей функции, которую будем называть функцией Кратцера:

$$K(J, v) = -a [v + 1/2 + \sqrt{J(J+1) + b}]^{-2} + a [1/2 + \sqrt{b}]^{-2} =$$

$$= -a [y + \sqrt{x + b}]^{-2} + a [1/2 + \sqrt{b}]^{-2},$$

$$a = \frac{B^2 \mu}{2 \hbar^2}, \quad b = 1/4 + 2A\mu / \hbar^2. \quad (9)$$

Здесь  $\mu$  – приведенная масса двухатомной молекулы, и энергия отсчитывается от нулевого уровня  $v = 0$ ,  $J = 0$ . Константы  $a$  и  $b$  можно также выразить 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 (4) 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  $v$  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  $y = v + 1/2$  зависит от знака старшего члена, сохраняемого в разложении (4).

## 3. Общий член преобразованного ряда

Для определения общего члена преобразованного по Эйлеру ряда Данхэма необходимо вычислить коэффициенты (3). Для этого мы должны найти производную  $n$ -го порядка от аппроксимирующей формулы по  $x$ . Для получения необходимых соотношений использовали формулы

$$\frac{d^n}{du^n} F(\sqrt{u}) = \frac{F^{(n)}(\sqrt{u})}{(2\sqrt{u})^n} - \frac{n(n-1) F^{(n-1)}(\sqrt{u})}{2! (2\sqrt{u})^{n+1}} +$$

$$+ \frac{(n+1)n(n-1)(n-2) F^{(n-2)}(\sqrt{u})}{2! (2\sqrt{u})^{n+2}} - \dots \quad (10)$$

и

$$\frac{d^n}{du^n} (1 + a\sqrt{u})^{2n-1} = \frac{(2n-1)!}{2^n} \frac{a}{\sqrt{u}} \left(a^2 - \frac{1}{u}\right)^{n-1} \quad (11)$$

из справочника [16, с. 34, формула (0.433)] и тождество

$$\frac{d^n}{dx^n} K(x, y) = \frac{\partial}{\partial y} \frac{d^n}{dx^n} F(\sqrt{u}) + \delta_{n,0} \frac{a}{[1/2 + \sqrt{b}]^2}, \quad (12)$$

где

$$u = a + b; \quad \frac{d^n}{dx^n} F(\sqrt{u}) = \frac{d^n}{du^n} F(\sqrt{u}) \Big|_{u=x+b}.$$

Равенство (10) можно представить в виде

$$\frac{d^n}{du^n} F(\sqrt{u}) = \sum_{i=0}^n c_i(n) \frac{F^{(n-i)}(\sqrt{u})}{i! (2\sqrt{u})^{n+i}}, \quad (13)$$

где коэффициенты  $c_i(n)$  определяются рекуррентным соотношением

$$c_i(n) = (n+i-1) c_{i-1}(n) (n-i), \quad c_0 = 1, \quad c_n(n) = 0. \quad (14)$$

В результате длинных, но простых преобразований формула (3) принимает вид

$$\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n d_n \frac{x^n}{n!} a \sum_{i=0}^n c_i(n) \frac{(-1)^{n+i} (n-i+1)!}{i! 2^{n+i}} \times$$

$$\times \frac{(y + \sqrt{x+b})^{-2}}{(\sqrt{x+b})^{n+i} (y + \sqrt{x+b})^{n-i}}. \quad (15)$$

Преобразуем полученное выражение, вводя новые переменные  $Z_1(x) = x/(x+b)$ ,  $Z_2(x, y) = \sqrt{x+b}/(y + \sqrt{x+b})$ :

$$\sum_{n=0}^{\infty} d_n \frac{x^n}{(x+b)^n} a \sum_{i=0}^{\infty} c_i(n) \frac{(-1)^{n+1} (n-i)! (-1)^n}{i! 2^{n+i} n!} \times \frac{(y + \sqrt{x+b})^{-2} (x+b)^n}{(\sqrt{x+b})^{n+i} (y + \sqrt{x+b})^{n-i}}. \quad (16)$$

Тогда выражение (15) выглядит следующим образом:

$$\sum_{n=0}^{\infty} d_n Z_1^n(x) Z_2(x, y) (y + \sqrt{x+b})^{-2} a \times \sum_{i=0}^{\infty} c_i(n) \frac{(n-i)!}{i! 2^{n+i} n!} \frac{(x+b)^n}{Z_2(x, y) (x+b)^{\frac{n+i}{2}} (y + \sqrt{x+b})^{n-i}}. \quad (17)$$

Изменяя далее индекс суммирования, получим

$$d_0 K(x, y) - \frac{a Z_1(x) Z_2(x, y)}{(y + \sqrt{x+b})^2} \sum_{m=0}^{\infty} d_{m+1} Z_1^m(x) \Phi_m(x, y), \quad (18)$$

где

$$\Phi_m(x, y) = \sum_{i=0}^{m+1} c_i(m+1) \frac{(m-i+2)!}{i! 2^{m+1+i} (m+1)!} \times \frac{(x+b)^{m+1}}{Z_2(x, y) (x+b)^{\frac{m+1+i}{2}} (y + \sqrt{x+b})^{m+1-i}}. \quad (19)$$

Таким образом, общая формула для величин  $\Phi_m(x, y)$  принимает вид

$$\Phi_m(x, y) = \sum_{i=0}^{m+1} c_i(m+1) \frac{(m-i+2)!}{i! 2^{m+1+i} (m+1)!} Z_2^{m-i}(x, y). \quad (20)$$

Поскольку  $c_{m+1}(m+1) = 0$ , то выражение (20) представляет собой полином степени  $m$  по переменной  $Z_2(x, y) = \sqrt{x+b}/(y + \sqrt{x+b})$ .

Колебательно зависимые параметры  $d_n(y)$  вычисляются согласно формуле

$$d_n(y) = \sum_{i=0}^{n+1} (-1)^i \binom{n+1}{i} \frac{c_i(y)}{g_i(y)}, \quad (21)$$

где

$$g_i(y) = \frac{1}{i!} \frac{\partial^i}{\partial x^i} K(x, y) \Big|_{x=0} \quad (22)$$

– коэффициенты разложения функции Кратцера в ряд Тейлора по степеням переменной  $x$ . Используя формулу (13), получаем

$$g_i(y) = \frac{1}{i!} \times \left( \sum_{j=0}^i c_j(i) \frac{(-1)^{i+1} (i-j+1)! (y + \sqrt{x+b})^{-(i-j)-2}}{j! 2^{i+j} i! (\sqrt{x+b})^{i+j}} + \right.$$

$$\left. + \delta_{i,0} \frac{a}{(1/2 + \sqrt{b})^2} \right) \Big|_{x=0}. \quad (23)$$

Таким образом, формула (12) для величины  $d_n(y)$  с учетом (14) имеет тот же вид, что и (21), где

$$g_i(y) = \frac{1}{i!} \left( \sum_{j=0}^n c_j(n) \frac{(-1)^{i+1} (i-j+1)! (y + \sqrt{b})^{-(i-j)-2}}{j! 2^{i+j} i! (\sqrt{b})^{i+j}} + \delta_{i,0} \frac{a}{(1/2 + \sqrt{b})^2} \right). \quad (24)$$

## Заключение

Полученные общие формулы позволяют сделать следующие выводы.

1. Преобразование Эйлера (3) ряда Данхэма (7), проведенное здесь в общем виде, показывает, что использование функции Кратцера (9) в качестве приближения позволяет ввести новые переменные  $Z_1(x) = x/(x+b)$ ,  $Z_2(x, y) = \sqrt{x+b}/(y + \sqrt{x+b})$ , которые меньше 1 для любых значений колебательного  $y = v + 1/2$  и вращательного  $x = J(J+1)$  квантовых чисел.

Преобразованный по Эйлеру ряд Данхэма содержит аппроксимант-функцию Кратцера [первое слагаемое в (18)] с поправочным множителем  $d_0$ , зависящим только от колебательного квантового числа, и колебательно-вращательную добавку, представляемую вторым слагаемым в (18) – функциональным рядом. Использование аппроксиманта для вычисления суммы ряда ТВ позволяет уже в нулевом порядке учесть большую часть КВ-энергии молекулы, что облегчает суммирование остальной части ряда.

2. Можно также показать, что функции  $\Phi_m(x, y) \leq 1$  для всех возможных значений  $x$  и  $y$ , что позволяет сравнительно легко получить условия сходимости преобразованного ряда (см. [10]).

Будем считать, что ряды (6) сходятся или, в противном случае, они могут быть просуммированы каким-либо способом, и представляют ограниченные сверху функции  $d_n(y)$  колебательной переменной  $y$ . Тогда можно показать, что поправочный член в (18) также есть ограниченная функция и поправка в (18) стремится к 0 при  $y \rightarrow \infty$ . Таким образом, асимптотика преобразованного ряда определяется первым слагаемым в (18) – функцией Кратцера  $K(x, y)$ .

3. Кроме того, общие формулы для преобразованного ряда помогают провести анализ колебательно-зависимости вращательных и центробежных постоянных. Формулы (9) и (12) показывают, что при  $y = -\sqrt{b}$  колебательная энергия имеет полюс второго порядка, а вращательная постоянная (коэффициент  $c_1(y)$ ) – полюс третьего порядка, центробежные постоянные определяются формулой (26) при  $i > 1$ .

Эти постоянные, рассматриваемые как функции колебательной переменной  $y$ , имеют полюса  $(i + 2)$ -го порядка при  $y = -\sqrt{b}$ , что позволяет обосновать метод суммирования при вычислении (6). В частности, можно отметить, что центробежные постоянные представляются отрезком ряда по обратным степеням  $(y + \sqrt{b})$ .

4. Преобразованный ряд можно представить в различной форме, что удобно с вычислительной точки зрения. Например, поправочный член в (18) можно представить и в виде обычного степенного ряда, разлагая множители  $\phi_m(x, y)$  по степеням переменных  $Z_1(x)$  или  $U(x) = \sqrt{1 - Z_1(x)}$ , поскольку

$$Z_2(x, y) = \frac{1}{1 + b^{-1/2}yU(x)}.$$

Автор выражает благодарность члену-корреспонденту РАН С.Д. Творогову за интерес к работе и финансовую поддержку в рамках гранта РФФИ № 00-15-98589 «Школа», а также А.Д. Быкову за полезные консультации по данной работе.

1. Величко Т.И., Галин В.Я., Макушкин Ю.С., Тютчев В.Г. Аналитическое вычисления на ЭВМ в молекулярной спектроскопии. Общий алгоритм и применения к двухатомным молекулам. Новосибирск: Наука, 1986. 189 с.
2. Buremim 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., Tjuterev V.I.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. Головки В.Ф., Тютчев В.Г. Паде-формы и молекулярная потенциальная функция. Представления по колебательным квантовым числам в двухатомных молекулах // Оптика атомосф. 1990. Т. 3. № 6. С. 616–621.
9. Головки В.Ф., Михайленко С.Н., Тютчев В.Г. Паде-формы и молекулярная потенциальная функция. Представления по вращательным квантовым числам в двухатомной молекуле // Оптика атомосф. 1991. Т. 4. № 5. С. 491–496.
10. Круглова Т.В., Быков А.Д., Науменко О.В. Применение обобщенного преобразования Эйлера для суммирования ряда Данхэма двухатомных молекул // Оптика атомосф. и океана. 2001. Т. 14. № 9. С. 818–823.
11. Морс Ф., Феибих Г. Методы теоретической физики. Т. 1, 2. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Т. 3. Нерелятивистская теория. М.: Мир, 1974. 341 с.
13. 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.
14. Silverman J.N. Generalized Euler transformation for summing strongly divergent Rayleigh-Schrodinger perturbation series: The Zeeman effect // Phys. Rev. A. 1983. V. 28. N 1. P. 498–501.
15. Харди Г. Расходящиеся ряды. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1951. 499 с.
16. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов сумм, рядов и произведений. М.: Наука, 1971. 1108 с.

**T.V. Kruglova. Summation of perturbation series by the Euler method. Rotation-vibration states of diatomic molecules.**

In this paper the calculations of vibration-rotation energy levels of diatomic molecules by the perturbation method is considered. Perturbation series may diverge at high values of angular momentum quantum number, in this case the Euler method is used for series resummation. The Kratzer oscillator, the exactly solvable quantum problem, is used as an approximant. The equation for the general term of a transformed series is derived and analyzed.