

А.Д. Быков, Т.В. Круглова

Суммирование расходящихся рядов методом Эйлера при вычислении вращательных уровней энергии молекулы H_3^+

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 12.04.2005 г.

При вычислении высоковозбужденных уровней энергии легких молекул методом эффективного вращательного гамильтониана необходимо учитывать расходимость рядов теории возмущений. В данной работе используется известный метод Эйлера преобразования рядов для вычисления вращательных уровней энергии основного колебательного состояния молекулы H_3^+ . Показано, что использование простейшей аппроксимирующей функции – диагонального аппроксиманта Паде первого порядка – позволяет достаточно точно рассчитать высокие уровни энергии.

Введение

Исследование колебательно-вращательных (КВ) спектров молекулярного иона водорода H_3^+ представляет интерес по нескольким причинам. Во-первых, H_3^+ играет определенную роль в формировании межзвездных облаков и ионосфер планет-гигантов, таких как Юпитер. Как следствие, линии этой молекулы легко наблюдаются в спектрах различных астрофизических объектов [1]. Во-вторых, H_3^+ является простейшей трехатомной молекулой, она состоит из трех протонов и двух электронов. *Ab initio* расчеты для нее могут быть проведены с высокой точностью, сравнение с измеренными спектрами позволяет, в свою очередь, уточнить вычисление [2], например, неадиабатических или релятивистских поправок. В-третьих, молекула H_3^+ является легким симметричным волчком с сильными эффектами жесткости и имеет определенные особенности КВ энергетического спектра [3]. Поэтому изучение ИК-спектров этой молекулы также оказывается полезным для совершенствования расчетных методов: метода эффективных гамильтонианов или вариационного.

Молекула H_3^+ имеет точечную группу симметрии D_{3h} , и постоянный дипольный момент отсутствует. Как следствие спектры в микроволновой области, обусловленные чисто вращательными переходами, не наблюдаются. (Вследствие центробежного эффекта имеются малый $\sim 10^{-4}$ Д дипольный момент и слабый вращательный спектр.) Более того, возбужденные электронные состояния являются либо распадными, либо слабо связанными, возмущенными преддиссоциацией, и спектры в УФ-области представляются диффузными полосами без выраженной структуры. Таким образом, высокая экспериментальная информация о молекуле может быть получена только из анализа ее КВ-спектров.

В расчетах КВ-энергетического спектра H_3^+ методом эффективного вращательного гамильтониана необходимо учитывать, что вращение приводит к сильному возмущению состояний и плохой сходимости рядов, представляющих матричные элементы эффективного гамильтониана. Применение специальных методов суммирования, в частности метода аппроксимаций Паде или Паде–Бореля, позволяет, в принципе, учесть эти сильные эффекты жесткости (см., например, [4–9]). В данной статье для решения проблемы расходимости рядов для нижнего колебательного состояния H_3^+ применяется известный метод – обобщенное преобразование Эйлера [10–15]. Ранее этот метод успешно использовался для решения различных задач, в которых ряды теории возмущений (ТВ) расходятся [11,12].

1. Обобщенное преобразование Эйлера рядов ТВ

Рассмотрим применение метода Эйлера для суммирования рядов [10–12]. Кратко основные соотношения этого метода сводятся к следующему. Пусть функции $f(\lambda)$ соответствует разложение

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

и известна ее некоторая оценка – аппроксимирующая функция:

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

Тогда исходный ряд (1) можно преобразовать в функциональный ряд вида

$$f(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n D_n \Phi(\lambda);$$

$$\Phi_n(\lambda) = \frac{z^n}{n!} \frac{d^n g(\lambda)}{d\lambda^n}; \quad (3)$$

$$D_n = \sum_{r=0}^n (-1)^r \binom{n}{r} a_r, \quad a_r = f_r/g_r.$$

Здесь $\binom{n}{m} = \frac{n!}{m!(n-m)!}$ – биномиальные коэффициенты.

Если аппроксимирующая функция $g(\lambda)$ выбрана удачно, так что $a_n = f_n/g_n \rightarrow 1$ при $n \rightarrow \infty$ достаточно быстро, то преобразованный ряд сходится, даже если исходный ряд расходился. Именно в этом и заключается преимущество метода Эйлера. При подходящем выборе аппроксимирующей функции, включающей все физически значимые моменты решаемой задачи, метод позволяет использовать разложения ТВ, даже если эти разложения являются рядами с сильной расходимостью.

Преобразование Эйлера ранее успешно применялось для суммирования расходящихся рядов теории возмущений в некоторых квантово-механических задачах, например для вычисления уровней энергии ангармонического осциллятора, расчетов эффекта Штарка и Зеемана для атома водорода в сильных полях, суммирования $1/Z$ -разложения в теории атомов (см., например, [12]). Доказано, что обобщенное преобразование Эйлера является регулярным методом суммирования [16], т.е. оно дает правильные значения сумм для сходящихся рядов.

Здесь необходимо учесть некоторые моменты, связанные со спецификой применения метода эффективных гамильтонианов для расчетов КВ-спектров молекул. Обычно в исходном разложении ТВ известны только несколько первых коэффициентов f_0, f_1, \dots, f_p . В этом случае коэффициенты преобразованного ряда будут определяться формулой

$$D_n = \sum_{r=0}^p (-1)^r \binom{n}{r} a_r$$

для слагаемых с $n > p$. Это говорит о том, что значения полинома $f(\lambda) = \sum_{n=0}^p f_n \lambda^n$ описываются с по-

мощью бесконечного ряда. При увеличении n коэффициенты ряда (3) будут взаимно уничтожаться, становясь большими по величине. В таком случае желательно ввести в задачу некоторую дополнительную априорную информацию о коэффициентах f_{p+1}, f_{p+2}, \dots . Предположим, что для высоких порядков ТВ-коэффициенты f_n близки к коэффициентам разложения аппроксиманта, т.е.

$$f_n \approx \alpha^n g_n, \quad n > p.$$

Легко показать, что в этом случае

$$D_n = \sum_{r=0}^p (-1)^r \binom{n}{r} \left(\frac{f_r}{g_r} - \alpha^r \right) + (1 - \alpha)^n$$

Суммирование расходящихся рядов методом Эйлера при вычислении вращательных уровней энергии молекулы H_3^+ 801

для $n > p$. Параметр α должен выбираться в зависимости от конкретной задачи.

2. Эффективный вращательный гамильтониан основного колебательного состояния H_3^+

Молекула H_3^+ в равновесной конфигурации представляет собой равносторонний треугольник и является сплюснутым симметричным волчком с точечной группой симметрии D_{3h} . Имеются два нормальных колебания ν_1 и ν_2 , последнее – дважды вырожденное. Колебательные уровни энергии определяются тремя квантовыми числами $\nu_1 \nu_2^l$, вращательные двумя – J, G ($G = |k - l|$). Вращательные уровни энергии основного колебательного состояния молекулы H_3^+ с учетом свойств симметрии определяются формулой [3]:

$$\begin{aligned} E(J, G) = & -E_{11} - \delta_{G,3n} E_{o-p} + BJ(J+1) + (C-B)G^2 - \\ & -D_{JJ}J^2(J+1)^2 - D_{JG}J(J+1)G^2 - D_{GG}G^4 + \\ & + H_{JJJ}J^3(J+1)^3 + H_{JJG}J^2(J+1)^2G^2 + \\ & + H_{JGG}J(J+1)G^4 + H_{GGG}G^6 + L_{JJJJ}J^4(J+1)^4 + \\ & + L_{JJJG}J^3(J+1)^3G^2 + L_{JJGG}J^2(J+1)^2G^4 + \\ & + L_{JGGG}J(J+1)G^6 + L_{GGGG}G^8 - (-1)^J \delta_{G,3} h_3 \frac{(J+3)!}{(J-3)!} + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

Согласно принципу Паули уровни $k = 0$, $J = 2n$ запрещены, в частности уровень, соответствующий состоянию $|JK\rangle = |00\rangle$, отсутствует, так что состояния $|10\rangle$ и $|11\rangle$ являются наименьшими по энергии. Поэтому первое слагаемое в (4) есть энергия нижнего уровня *орто*-модификации молекулы, а второе определяет разность нижних уровней *орто*- и *пара*-состояний. Последующие слагаемые представляют собой вращательную энергию и центробежные поправки. Последнее слагаемое в (4) связано с расщеплением уровней с $k = \pm 3$.

Вращательные и центробежные постоянные H_3^+ определялись в нескольких работах, например [3], в которой отмечено, что выражение для вращательной энергии в виде обычного ряда теории возмущений хорошо описывает вращательные уровни энергии только в области значений квантовых чисел, использованных в подгонке. Предсказательные расчеты для больших значений квантовых чисел J или G не дают удовлетворительного результата вследствие плохой сходимости ряда (4).

Используя данные [3], можно приближенно определить положение особенностей энергии, рассматриваемой как функция вращательных квантовых чисел, и радиус сходимости (если он не нулевой) ряда (4). Для этого воспользуемся так называемой одномерной аппроксимацией эффективного гамильтониана [7], согласно которой (4) представляется в виде

$$E(J, G) = E_0 + a_0 + \lambda a_1 + \lambda^2 a_2 + \lambda^3 a_3 + \dots, \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} E_0 &= -E_{11} - \delta_{G,3n} E_{0-p} - (-1)^J \delta_{G,3} h_3 \frac{(J+3)!}{(J-3)!}; \\ a_0 &= BJ(J+1) + (C-B)G^2, \\ a_1 &= -D_{JJ}J^2(J+1)^2 - D_{JG}J(J+1)G^2 - D_{GG}G^4, \\ a_2 &= H_{JJJ}J^3(J+1)^3 + H_{JJG}J^2(J+1)^2G^2 + \\ &\quad + H_{JGG}J(J+1)G^4 + H_{GGG}G^6, \\ a_3 &= L_{JJJJ}J^4(J+1)^4 + L_{JJJG}J^3(J+1)^3G^2 + \\ &\quad + L_{JJGG}J^2(J+1)^2G^4 + L_{JGGG}J(J+1)G^6 + L_{GGGG}G^8 \end{aligned} \quad (6)$$

и введен формальный параметр λ , полагаемый единицей в окончательном выражении. Прямой расчет с параметрами, взятыми из работы [3], показывает, что выражение (5) (за исключением первого слагаемого) является знакопеременным до слагаемого, пропорционального λ^2 . Как известно [17], это свойство обусловлено тем, что центробежные постоянные D_{JJ}, D_{JG}, \dots обусловлены разложением элементов тензора обратных моментов инерции с некоторыми добавками, связанными с кориолисовыми силами и ангармоничностью колебаний. Можно предположить, что для нижнего колебательного состояния легкой молекулы H_3^+ центробежный эффект является наиболее сильным и весь ряд ТВ (5) является знакопеременным.

Для оценки радиуса сходимости используем аппроксимант Паде [1/1] и определим (для каждого значения квантового числа J) значения G^2 , при которых знаменатель аппроксиманта обращается в нуль. Результаты представлены на рис. 1.

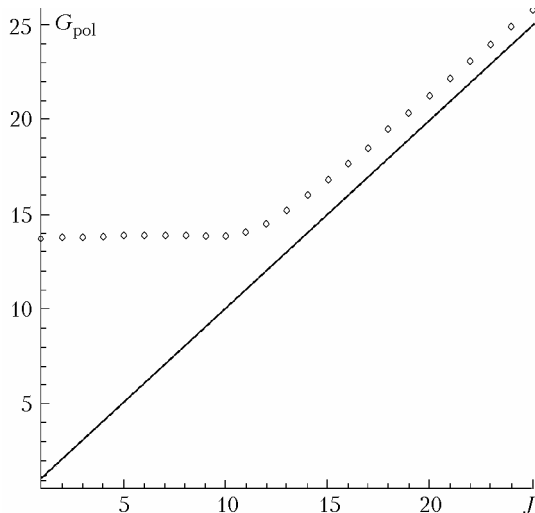


Рис. 1. Положения полюсов (значки) аппроксиманта Паде [1/1] для ряда (5). Сплошная линия соответствует квантовому числу $G = J$

Можно видеть, что для малых значений J полюса находятся при $G \approx 14$, при больших значениях они находятся весьма близко к уровням $G = J$. Именно это обстоятельство определяет расходимость ряда (5).

3. Суммирование рядов эффективного гамильтониана

В [18] было показано, что применение аппроксимантов Паде для вычисления колебательно-вращательных уровней энергии молекулы H_3^+ дает значительно лучшие результаты, чем использование разложения (5) и (6). Поэтому мы применим диагональный аппроксимант Паде первого порядка $P_{[1/1]}(\lambda)$ по переменной λ в качестве аппроксимирующей функции. Преобразованный согласно соотношениям (3) ряд (5) с аппроксимантом

$$P_{[1/1]}(\lambda) \equiv g(\lambda) = \frac{a_2 a_0 - a_1^2}{a_2} + \frac{a_1^3}{a_2} \frac{1}{a_1 - a_2 \lambda} \quad (7)$$

можно привести к виду

$$E(J, G) = g(\lambda) + Z_0 Z^3 \{p_0 + p_1 Z + p_2 Z^2 + p_3 Z^3 + \dots\}, \quad (8)$$

где введена новая переменная

$$Z = a_2 \lambda / (a_1 - a_2 \lambda) \quad (9)$$

и обозначено

$$Z_0 = \frac{a_1^3}{a_2 (a_1 - a_2 \lambda)}.$$

Используя (3), можно также легко получить общее выражение для коэффициентов преобразованного ряда (8):

$$\begin{aligned} F_n &= (-1)^n \frac{a_1^3 a_2^{n-1}}{(a_1 - a_2 \lambda)^{n+1}} \times \\ &\times \left(1 - n + \frac{(n-1)n}{2} - \frac{(n-2)(n-1)n}{6a_2^2} a_1 a_3 \right) \lambda^n. \end{aligned}$$

Поскольку центробежные поправки $a_1 < 0$ и $a_2 > 0$, то знаменатель в (9) не обращается в нуль при $\lambda > 0$. Новая переменная Z имеет знакопеременное разложение в ряд Тейлора по степеням λ и полюса при тех же значениях квантового числа G , что и в приведенных выше оценках, и она тем самым «имитирует» особенности функции $E(J, G)$. Очевидно, что преобразованный ряд уже не имеет особенностей, учитываемых новой переменной. Это обстоятельство, а также то, что $|Z| < 1$, обеспечивают лучшую сходимость преобразованного ряда по сравнению с исходным рядом (5). Степенной ряд в правой части равенства (8) можно также суммировать, используя какой-либо метод, например рациональные аппроксимации Левина [19], многочленные аппроксимации Паде–Эрмита [20] и т.д.

Проведенные расчеты показали, что для уровней энергии, из которых определялись вращательные и центробежные постоянные, преобразованный ряд (8) дает примерно те же значения, что и исходный ряд (5). Для уровней энергии с большими значениями квантовых чисел J и G выражение (8) дает значения, близкие к результатам вариационных расчетов. На рис. 2 и 3 приведены результаты расчетов уровней энергии с $G = 1$ и $G = J$ в сравнении с данными [3, 21].

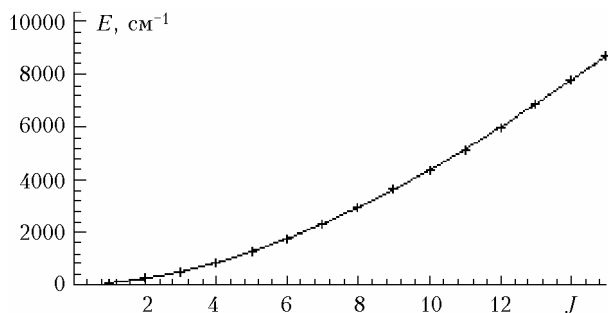


Рис. 2. Уровни энергии $G = 1$ молекулы H_3^+ . Вариационный расчет – крестики, сплошная линия – расчет с преобразованным рядом (8), пунктирная линия – расчет с исходным рядом (5), которая почти полностью совпадает со сплошной линией

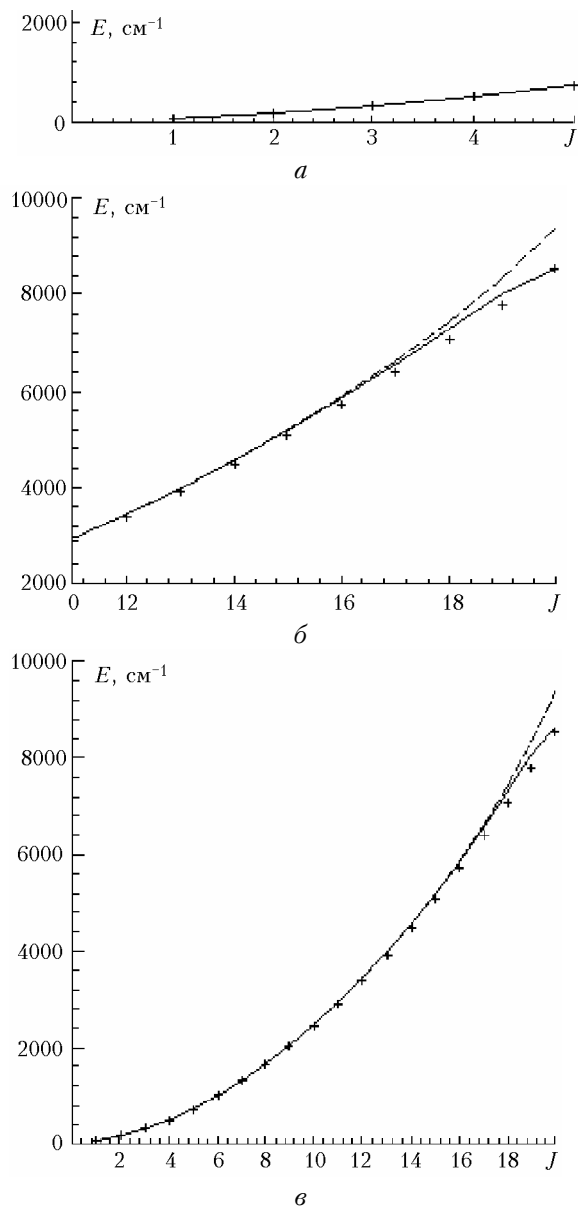


Рис. 3. Уровни энергии $G = J$ молекулы H_3^+ . Вариационный расчет – крестики, сплошная линия – расчет с преобразованным рядом (8), пунктирная линия – расчет с исходным рядом (5), $\alpha = 2,26$

Можно видеть на рис. 3,б, что преобразованный ряд дает вполне удовлетворительные значения для высоких вращательных уровней энергии. В то же время формула (5) дает существенно завышенные значения энергии для состояний с $G = J > 11$.

Полезно отметить, что здесь для преобразования ряда использована минимальная экспериментальная информация – значения вращательных и центробежных постоянных, полученные в традиционной модели (5) подгонкой к уровням с $J < 11$.

Заключение

С помощью обобщенного преобразования Эйлера получено новое представление для энергии основного колебательного состояния молекулы H_3^+ в виде функционального ряда, что соответствует частичному суммированию исходного ряда теории возмущений. Расчеты показывают, что преобразованный ряд дает более точные предсказания энергетических уровней для больших значений вращательных квантовых чисел, чем традиционное представление энергии в виде степенного ряда, даже без использования подгоночных параметров.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку (грант № 03-02-16471-а).

1. McCall B.J., Oka T. H_3^+ – an Ion with Many Talents // Science. 2000. V. 287. P. 1941–1942.
2. Polyansky O., Prosmitt, Klopper W., Tenmyson J. An accurate, global, *ab initio* potential energy surface for the H_3^+ molecule // Mol. Phys. 2000. V. 98. P. 261–273.
3. Lindsay C.M., McCall B.J. Comprehensive Evaluation and Compilation on H_3^+ Spectroscopy // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 210. N 1. P. 60–83.
4. Буренин А.В., Полянский О.Л., Щапин С.М. Применение Паде-операторов Гамильтона для описания вращательного спектра молекулы H_2X : приложение к молекуле H_2S в основном состоянии // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 53. С. 666–672.
5. Belov S.P., Burenin A.V., Polaynsky O.L., Shapin S.M. A new approach to the treatment of rotational spectra of molecules with small moments of inertia applied to the PH_3 molecule in its ground state // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 90. P. 579–589.
6. Буренин А.В. Редукция дробно-рациональной формы эффективного вращательного гамильтониана нелинейной молекулы произвольного типа // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. С. 52–56.
7. 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.
8. Polaynsky O.L., McKellar A.R.W. Improved analysis of the spectrum of D_2H^+ // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 4039–4043.
9. Kozin I.N., Polaynsky O.L., Zobov N.F. Improved analysis of experimental data on H_2D^+ and D_2H^+ absorption spectra // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 128. P. 126–134.
10. Морс Ф.М., Феибих Г. Методы теоретической физики. Т. 1. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960. 930 с.
11. 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.
12. *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.
 13. *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.
 14. *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.
 15. *Быков А.Д., Круглова Т.В.* Метод Эйлера для рядов двух переменных // *Оптика атмосфер. и океана.* 2003. Т. 16. № 11. С. 1011–1014.
 16. *Харди Г.* Расходящиеся ряды. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1948. 499 с.
 17. *Papousek D., Aliev M.R.* Molecular vibrational – rotational spectra. 1982. Elsevier, Amsterdam, 1982. Elsevier, NY. 323 p.
 18. *Majewski W.A.* Higher rotational lines in the v_2 fundamental of the H_3^+ molecular ion // *J. Mol. Spectrosc.* 1987. V. 122. P. 341–355.
 19. *Weniger E.J.* Nonlinear sequence transformations for the acceleration of convergence and the summation of divergent series // *Comput. Phys. Rep.* 1989. V. 10. P. 189–371.
 20. *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.
 21. *Watson J.K.G.* Vibration – rotation calculations for H_3^+ using a Morse-based discrete variable representation // *Can. J. Phys.* 1994. V. 72. P. 238–249.

***A.D. Bykov, T.V. Kruglova.* Summation of divergent series by the Euler method in the calculation of rotational energy levels of the H_3^+ molecule.**

The divergence of the perturbation theory should be taken into account in the calculation of the highly excited energy levels of light molecules by effective rotation Hamiltonian. For calculation of the rotation energy levels of the H_3^+ molecule in the ground vibration state, the known Euler series transformation method was used. It is shown that use of the simple approximation function – the diagonal Pade approximant of the first order – allows one to calculate accurately high energy levels.