

УДК 539.19

О.Н. Улеников, С.Н. Юрченко

**О МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ОБ ИХ
КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ**

Предложена схема исследования влияния высоких поправок теории возмущения (ТВ) на решение обратной спектроскопической задачи. На примере двухатомных молекул показано поведение поправок ТВ для различных значений колебательных и вращательных квантовых чисел. Рассмотрено, какое влияние оказывает обрыв разложения потенциальной функции в ряд Данхэма на проведение расчетов.

Введение

При использовании теории возмущения (ТВ) для решения спектроскопических задач возникает проблема корректного обрыва ряда разложения ТВ на некотором члене в предположении, что остаток ряда не оказывает особого влияния на результат (по крайней мере, это влияние укладывается в ошибку эксперимента). На примере двухатомных молекул СО и НІ делается попытка исследовать, какое влияние оказывают на границы ТВ такие характеристики задачи, как квантовые числа, выбор модельного потенциала и обрыв ряда ТВ (порядок малости).

Естественно, ранее подобный анализ проводился (см., например, [1]), но отличие нашей работы состоит в том, что она опирается на процедуру, позволяющую корректно и быстро рассчитывать поправки к энергиям в высоких порядках теории возмущения (вплоть до 100-го), которая реализована на ЭВМ. Подход, лежащий в основе процедуры, описан в [2, 3], суть его заключается в следующем. На базисе гармонического осциллятора построены формулы, связывающие значения колебательно-вращательной (КВ) энергии, представленной в виде разложения в ряд теории возмущения

$$E_{v,J} = \sum_{n=0}^N E_{v,J}^{(n)} \tag{1}$$

с молекулярными параметрами двухатомных молекул: гармонической частотой ω_e , вращательной постоянной B_e и потенциальными параметрами a_k ($k > 0$). Последние есть коэффициенты в разложении потенциальной функции по параметру Данхэма $\xi = (r - r_e)/r_e$:

$$V(\xi) = a_0 \xi^2 \left(1 + \sum_{k \geq 1} a_k \xi^k \right), \tag{2}$$

где

$$a_0 = \omega_e^2 / 4B_e.$$

Для удобства дальнейшего описания набор параметров ω_e, B_e и a_k ($k > 0$) обозначим $\{\alpha_k\}$.

Несмотря на то, что весь последующий анализ основан на базисе гармонического осциллятора, сам подход при исследовании высоких поправок может быть применен и для других возможных базисов. Как уже было отмечено, объектом анализа выбраны молекулы НІ (как типичный представитель двухатомной молекулы с большой вращательной постоянной) и СО (как типичный представитель двухатомной молекулы с малой вращательной постоянной). Введем обозначения, которых мы будем придерживаться и далее: v, J – колебательное и вращательное квантовые числа, N – максимальный учитываемый порядок ТВ, M – общее число молекулярных параметров $\{\alpha_k\}$. Поясним причины, побудившие исследовать влияние именно этих параметров на применение теории возмущения.

(*M*) Параметр M подразумевает обрыв ряда (2) в разложении потенциальной функции. Это означает, что при расчетах мы будем использовать модельный потенциал

$$V(\xi) = a_0 \xi^2 \left(1 + \sum_{k=1}^{M-2} a_k \xi^k \right). \tag{3}$$

Необходимость представления потенциальной функции в виде конечного разложения связана со следующей проблемой решения обратной спектроскопической задачи (ОСЗ), т.е. восстановления потенциальных параметров из экспериментальной информации (например, методом наименьших квадратов из частот КВ-переходов). При ограниченном наборе экспериментальных данных «подгоночные» параметры $\{\alpha_k\}$ начинают коррелировать друг с другом, что приводит к получению неверного, неадекватного результата, т.е. оказывается, что ограниченность экспериментальной информации, и особенно числа колебательных полос, влияет на число варьируемых параметров.

(N) Параметр N характеризует обрыв ряда ТВ (1). Ранее (см. [4]) влияние роста порядка ТВ исследовалось лишь до $N \leq 18$ ($M \rightarrow 14$), что, как будет показано ниже, недостаточно для корректного анализа.

(V) Для двухатомных молекул влияние значения колебательного квантового числа на сходимость рядов (1) значительно сказывается на расчетах уже для достаточно невысоких ν , что сильно ограничивает как спектральные данные, предназначенные для решения ОСЗ, так и подгоночные параметры, позволяя рассчитывать лишь нижнюю часть потенциальной кривой.

(J) Влияние вращательного квантового числа, как будет показано ниже, качественно подобно ν , хотя и не столь значительно.

Анализ

(M) Параметр M отвечает за обрыв ряда (3) и может принимать любые значения от 2 до $N + 2$, поскольку более высокие вклады в потенциале V не влияют на построение рядов ТВ. Выбор оптимального значения M зависит от вида решаемой задачи – прямой или обратной.

В случае прямой спектроскопической задачи (ПСЗ) подразумевается, что известны все потенциальные параметры α_k для любых значений k (некоторые из них могут быть нулевыми). Параметр M может принимать любые значения, вплоть до максимального $N + 2$. А можно ограничиться тем значением M , после которого энергетические поправки укладываются в экспериментальную точность. Поясним это на примере расчетов КВ-переходов для модельного потенциала Кратцера, для чего рассмотрим зависимость среднеквадратического отклонения $D^{(M)}$ КВ-частот переходов $\nu_{v'J'vJ}$ ($v' \leq \nu$)

$$D^{(M)} = \frac{\sqrt{\sum_{J',J,v} (\nu_{v'J'vJ}^{\text{эксп}} - \nu_{v'J'vJ}^{\text{расч}})^2}}{N_{\text{линий}}}$$

от M ($M \leq N + 2$; $N = 30$; $v' = 0$; $v \leq 4$; $J = 0$; $J \leq 10$; ω_e и B_e выбраны близкими к соответствующим параметрам молекулы CO). Здесь за экспериментальные значения приняты частоты, рассчитанные по формуле

$$\nu_{v'J'vJ}^{\text{эксп}} = E_{v'J'}^{\text{Кратц}} - E_{vJ}^{\text{Кратц}},$$

где

$$E_{vJ}^{\text{Кратц}} = -\frac{a_0^2}{B_e} [(v + 1/2) + \sqrt{J(J + 1) + 1/4 + a_0/B_e}]^2 + a_0.$$

Из рис. 1 видно, что после $M_a = 15$ нет смысла учитывать более высокие потенциальные поправки в (3): колебания $D^{(M)}$ лежат в пределах условной экспериментальной ошибки ε , которую мы выбрали равной 10^{-3} .

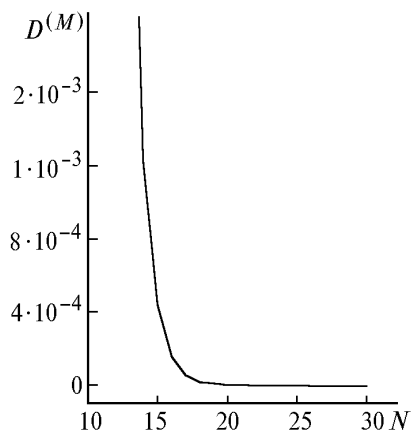


Рис. 1

В случае решения обратной задачи, кроме условия $M \leq N + 2$ необходимо учитывать обстоятельство, о котором говорилось выше, связанное с появлением зависимости между «подгоночными» параметрами при недостаточном количестве экспериментальных данных, а именно числа колебательных полос N_ν , участвующих в обработке спектра.

Таким образом, для данного количества колебательных полос необходимо подобрать число «подгоночных» параметров M , обеспечивающее их независимость. Сам эффект корреляции параметров можно выразить стандартным доверительным интервалом потенциальных параметров, полученных при решении ОСЗ, если восстанавливать их для различных значений M .

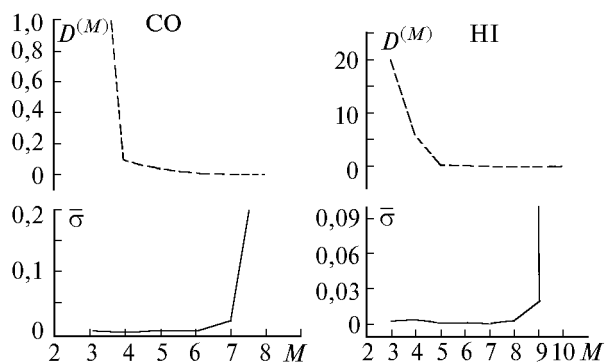


Рис. 2

На рис. 2 представлены зависимости среднего относительного доверительного интервала

$$\bar{\sigma} = \sum_{k=1}^M \frac{\sigma_k}{a_k} / M$$

от количества подгоночных параметров для молекул CO и HI (сплошные линии). Для наглядности на рисунках также помещена кривая $D^{(M)}$, соответствующая тем же значениям M (штриховые). Как видно из графиков, при $M > M_b = 7$ для CO и $M > M_b = 9$ для HI до-

верительные интервалы становятся сравнимы с величиной варьируемых параметров α_k . Заметим, что точность расчетов (величина $D^{(M)}$) существенно не меняется уже при $M \geq M_a = 6$ (СО) и $M \geq M_a = 8$ (НІ). Очевидно, наиболее оптимально пользоваться значением M_a , что мы и сделаем в последующих вычислениях.

(ν, N) Схема анализа влияния ν и N на применение ТВ при решении спектроскопических задач может быть следующей.

I. Из решения ОСЗ по КВ-переходам определяются потенциальные параметры для различных значений N и ν_{\max} , где ν_{\max} – максимальное значение колебательного числа участвующих в обработке экспериментальных данных. Таким образом, получим серию из наборов потенциальных параметров, соответствующих различным N и ν_{\max} . Каждая серия будет с определенной точностью восстанавливать экспериментальные значения КВ-переходов, которые можно оценить контрольным параметром $D_N^{(\nu_{\max})}$:

$$D_N^{(\nu_{\max})} = \frac{\sqrt{\sum_{J'J'' \nu \leq \nu_{\max}} (v_{v'J'J''}^{\text{экс}} - v_{v'J'J''}^{\text{расч}})^2}}{N_{\text{линий}}}$$

При этом каждой $D_N^{(\nu_{\max})}$ будет соответствовать свой набор потенциальных параметров $\{\alpha_k\}$. Заметим, что значения M и J находятся в пределах, исключающих их влияние на сходимость рядов ТВ. Анализируя поведение $D_N^{(\nu_{\max})}$, можно оценить границы применимости ТВ по N и ν_{\max} .

II. Используя набор потенциальных параметров $\{\alpha_k\}$, соответствующих наилучшим N и ν_{\max} из серии, найденной из предыдущего анализа, можно рассчитать зависимость нового контрольного параметра $D_N^{(\nu)}$:

$$D_N^{(\nu)} = \frac{\sqrt{\sum_{J'J''} (v_{v'J'J''}^{\text{экс}} - v_{v'J'J''}^{\text{расч}})^2}}{N_{\text{линий}}} \quad (\nu' \leq \nu),$$

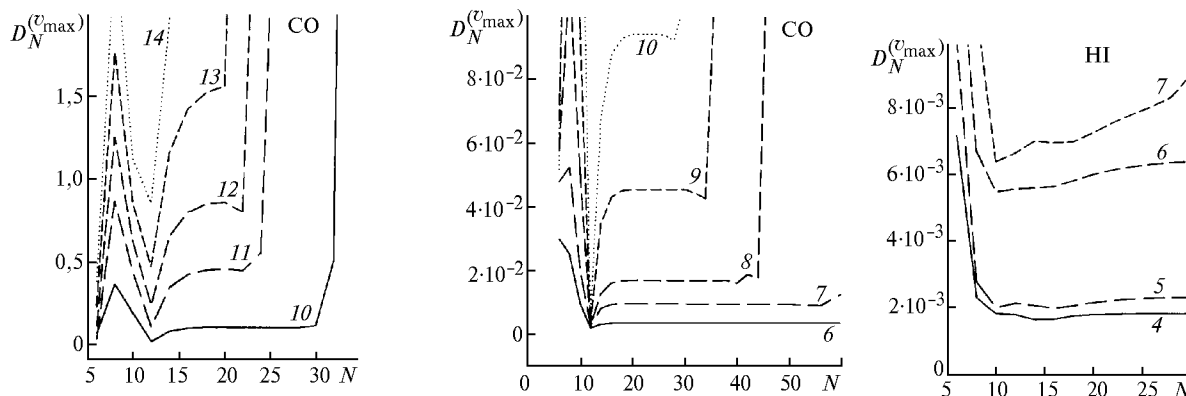


Рис. 3

Следуя рис. 3, можно предположить, что если значения КВ-энергии (либо среднеквадратического отклонения) стабилизируются с ростом порядка ТВ N , что характеризуется наличием «плато», это указы-

вает на то, что поправки энергии $E_{vJ}^{(n)}$ в разложении (1) можно считать монотонно убывающими с ростом n , а ряды ТВ сходящимися. Если же «плато» не наблюдается, а имеется лишь минимум в зависимости

от ν и N . Как видно из определения, параметр $D_N^{(\nu)}$ отличается от $D_N^{(\nu_{\max})}$: во-первых, он рассчитывается не для набора частот, попадающих в интервал $\nu \leq \nu_{\max}$, а для фиксированной частоты, во-вторых, фиксированы и исходные потенциальные параметры. Это даст возможность более четко указать границы применимости ТВ по ν и N .

Ниже приводится реализация предложенной схемы для анализа молекул СО и НІ.

Из п. I, результаты которого представлено на рис. 3, можно сделать следующие выводы.

1. Низкие значения ν_{\max} ($\nu_{\max}^{(\text{СО})} = 8 - 12$ и $\nu_{\max}^{(\text{НІ})} = 4 - 5$). Хорошо видно, что после некоторого значения N_a ОСЗ стабилизируется и среднеквадратическое отклонение $D_N^{(\nu_{\max})}$ выходит на «плато» (существенно не меняется). Если N_a для НІ близко к 24 ($\nu_{\max} = 4$), то для СО равно примерно 16 ($\nu_{\max} = 12$). Так же ведут себя и «подгоночные» потенциальные параметры: при $N \geq N_a$ изменения параметров укладываются в доверительные интервалы (см. таблицу со значениями $a_1^{(\text{НІ})}$ для различных N).

N	$a_1^{(\text{НІ})}$	$\pm \sigma \cdot 10^{-5}$
6	-2,55352	38
8	-2,54637	15
10	-2,546666	6,5
12	-2,547361	5,6
14	-2,547379	5,7
16	-2,547017	6,1
18	-2,546594	6,7
20	-2,546335	7,3
22	-2,546210	7,8
24	-2,546148	8,2
26	-2,546114	8,5
28	-2,546079	8,8

2. Более высокие ν_{\max} ($\nu_{\max}^{(\text{СО})} = 13 - 16$, $\nu_{\max}^{(\text{НІ})} = 6 - 7$). ОСЗ становится существенно неустойчивой и с ростом N не стабилизируется.

$D_N^{(v)}$ от N , то это говорит об отсутствии какой-либо стабилизации в поведении рядов ТВ, а значит, об отсутствии их сходимости. По-видимому, для корректного использования ТВ при расчетах КВ-энергии необходимо учесть по крайней мере N_a (начало «плато») членов ряда ТВ.

Итак, предварительные выводы: границы применения ТВ для молекул HI и CO по v и N определяются соотношениями:

$$N^{(CO)} \leq 16 \text{ для } v \leq 12;$$

$$N^{(HI)} \leq 24 \text{ для } v \leq 5.$$

Следуя п. II предложенной выше схемы, по параметрам α_k , полученным именно при этих значениях v и N , т.е. определенным наиболее корректно, рассчитаны КВ-переходы и построены зависимости $D_N^{(v)}$ от N для различных v . Рис. 4 иллюстрирует следующие результаты, полученные из такого анализа для молекулы HI.

$v = 4$. Кривая выходит на «плато» с ростом порядка ТВ в пределах ошибки эксперимента ε , которую примем равной 10^{-3} см^{-1} для HI (см., например, [5]). Можно предположить, что ряд ТВ хорошо сходится для всех N . Обратим внимание на пороговое значение N , после которого учет более высоких поправок лежит в пределах ε : $N_a^{(4)} \approx 22$.

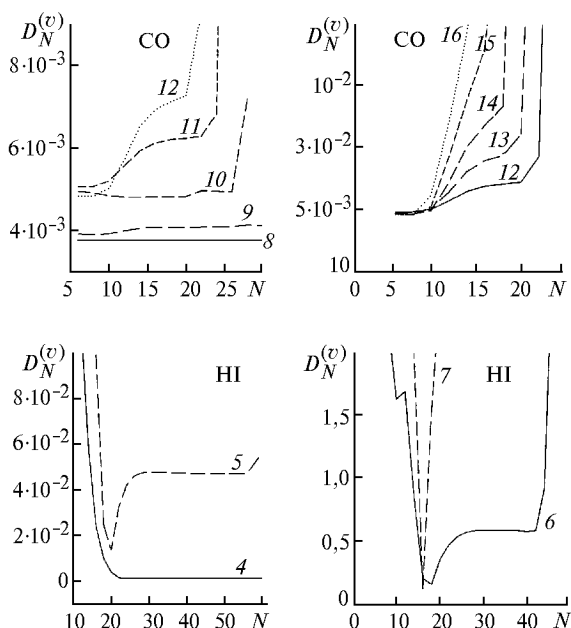


Рис. 4

$v = 5$. Уже нельзя достоверно утверждать, что $E_{vJ}^{(n)} \ll E_{vJ}^{(n-1)}$ в (1), а тем более, что поправки $E_{vJ}^{(n)}$ монотонно убывают с бесконечным ростом порядка n . В данном случае значения 26 и 46, между которыми кривая $v = 5$ выходит на «плато» в пределах ε , можно считать, соответственно, нижней $N_a^{(5)}$ и верхней $N_b^{(5)}$

границами применимости ТВ при использовании этого колебательного квантового числа в вычислениях. В этом интервале поправок ТВ уже нет влияния остатка ряда $\delta E_{vJ} = E_{vJ} - \sum_n E_{vJ}^{(n)}$, но и еще нет влияния ошибок расчета, как при $N > N_b^{(v)}$.

$v = 6$. Хотя поведение кривой в районе $28 < N < 36$ еще обладает некой стабильностью, но ее колебания уже не укладываются в ε , т.е. нижняя граница $N_a^{(6)}$ стремится к верхней $N_b^{(6)} = 36$.

$v = 7$. Применение ТВ для этого значения v не корректно: каждая последующая учтенная поправка вносит существенный вклад в значение δE_{vJ} .

Таким образом, при корректном решении обратной спектроскопической задачи для HI могут быть использованы КВ-энергии лишь для $v \leq 5$, и при этом необходимо учесть по крайней мере $N = 24$ члена ряда (1) (22 для $v \leq 4$).

На рис. 4 также приведены аналогичные кривые для молекулы CO. Оптимальные значения N и v соответственно равны 16 и 10.

Это утверждение не означает, что нет никакого смысла использовать в подгонке более высокие значения колебательного квантового числа. Возможно, что восстановленные параметры будут достаточно хорошо воспроизводить весь КВ-спектр, участвующий в обработке, но при этом мы не можем с достоверностью говорить о найденных параметрах как о потенциальных, а скорее лишь как о «подгоночных».

(J) В отличие от параметров M, N, v влияние высоких значений вращательных квантовых чисел на решение спектроскопических задач методом ТВ не столь велико. Более того, для его обнаружения недостаточно экспериментальной информации. Поэтому оценить это влияние можно, рассмотрев поведение энергетических поправок ТВ $E_{vJ}^{(n)}$ в разложении (1), рассчитанных по потенциальным параметрам, полученным из предыдущего анализа при оптимальных значениях M и v , с ростом n . Анализ такой зависимости показывает, что для молекул CO и HI вращательное квантовое число какое-либо заметное влияние на расходимость рядов ТВ начинает оказывать лишь вблизи $J_a = 80$ при $n > 60$. Это означает, что расходимость выражения (1) для этих молекул может определяться параметрами N, M и v , а также их совместным влиянием. Параметр J для реальных расчетов влияния на этот процесс не оказывает.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (пр. N 95-03-08081a).

Заключение

Приведенные в статье данные по границам применимости теории возмущений для молекул HI и CO относятся к любым процедурам расчета спектроскопических данных двухатомных молекул по потенциальным параметрам, построенным на основе ТВ с гармоническим начальным приближением (исполь-

зующим гармонический базис волновых функций). Сама же схема оценки границ применимости может быть использована и для рядов ТВ, построенных на основе других базисов.

1. Аналитические вычисления на ЭВМ в молекулярных спектрах. Общий алгоритм и применение к двухатомным молекулам /

Т.И. Величко, В.Я. Галин, Ю.С. Макушкин, Вл.Г. Тютерев. Новосибирск: Наука, 1986. 286 с.

2. Сорокин И.Р., Юрченко С.Н. // Изв. вузов. Физика. 1994. N 6. С. 9–16.
3. Юрченко С.Н. // Изв. вузов. Физика. 1994. N 12. С. 43–47.
4. Галин В.Я., Головкин В.Ф., Макушкин Ю.С., Тютерев Вл.Г. // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 57. Вып. 4. С. 582–587.
5. Guelachvili G., Niay P., Bernage P. // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 85. N 2. P. 253–270.

Томский государственный университет

Поступила в редакцию
20 февраля 1997 г.

O.N. Ulenikov, S.N. Yurchenko. **Determination of Fundamental Parameters of Diatomic Molecules Based on Data on Their Vibrational-Rotational Spectra.**

A procedure is proposed for investigation of an influence of the perturbation theory (PT) high corrections on solution of the inverse spectroscopic problem. Using the diatomic molecules as an example, the behaviour of the PT corrections is presented for various vibrational and rotational quantum numbers. The influence of cutting of the Danhaim series expansion of the potential function on the calculation is discussed.