

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАТРИЦЫ ВОЗМУЩЕНИЙ
К ТОЧНЫМ ВЫЧИСЛЕНИЯМ ЭНЕРГИЙ
И МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ**

И. И. Тугов и В. П. Чернявский

Рассматривается общий подход к решению радиального уравнения Шредингера с эффективным межъядерным потенциалом, являющийся по существу аналитическим методом возмущенного осциллятора Морзе, а по технике вычислений — методом матрицы возмущений. Точные решения и матричные элементы определяются с помощью рекуррентных матричных соотношений. В отличие от методов численного интегрирования решения могут быть легко получены для высоких колебательных уровней v и больших Δv . Эффективность метода показана на примере CO. Точность вычисления собственных значений энергии достигает $5 \cdot 10^{-5}$ см⁻¹. Приводятся данные расчетов матричных элементов колебательно-вращательных переходов для $v=0-35$, $\Delta v=0-4$, $J=0, 50, 100$.

1. Вычисление энергий и матричных элементов переходов по отношению к ядерным волновым функциям является одной из распространенных задач молекулярной спектроскопии. Хорошо известен один общий в принципе подход к ее решению: численными методами находят собственные значения и функции уравнения Шредингера, а затем непосредственным интегрированием — матричные элементы.¹ Нами реализован другой подход к решению этой задачи, который по существу является аналитическим методом возмущенных модельных состояний. Точные решения уравнения, описывающего движение ядер, и матричные элементы колебательно-вращательных переходов вычисляются путем последовательных приближений теории возмущений. В основе техники этих расчетов лежит простое аналитическое вычисление [1] некоторой «основной матрицы возмущений» $Y=(Y)_{vv'}$ с волновыми функциями осциллятора Морзе. Последняя может быть выбрана, например, так, что все ее элементы, за исключением диагональных ($v'=v$ и $v'=v \pm 1$), равны нулю. Поправки последовательных приближений к собственным функциям, энергиям и матрице переходов выражаются с помощью рекуррентных матричных соотношений через матрицу возмущений модельного потенциала Морзе, которая записывается в виде полинома от матрицы Y . При экспоненциальном представлении [2] оператора переходов, например, электрического дипольного момента $d(r)$, матрица переходов в нулевом приближении тоже может быть записана в виде полинома от Y , как и матрицы поправок последовательных приближений к матрице переходов с точными функциями. При этом параметры потенциала Морзе могут быть выбраны так, что высокая точность достигается в первых последовательных приближениях.

В отличие от численного интегрирования уравнения Шредингера метод возмущенного осциллятора Морзе [3] позволяет легко находить решения и при больших v , причем в виде, который дает возможность вычислять матричные элементы переходов между состояниями $|vJ\rangle$ и $|v'J'\rangle$ при любых Δv

¹ Выполнить эту программу со спектроскопической точностью можно только на мощных ЭВМ. При этом, однако, сложность задачи быстро возрастает как с ростом колебательных квантовых чисел комбинирующих состояний v и v' , так и при увеличении $\Delta v=v'-v$.

алгебраически. Фактически для данных вращательных квантовых чисел J и J' вычисляется вся матрица колебательно-вращательных переходов $\langle vJ | d | v'J' \rangle$, размерность которой $N \times N$ определяется наибольшим из рассматриваемых значений $v, v' = 0, 1, \dots, N-1$. При этом во много раз сокращается время расчетов по сравнению с численным интегрированием, особенно если необходимо рассматривать большое число колебательных полос, как например, в теории многофотонных процессов в молекулах [1]. Для решения этой актуальной задачи [4] метод матрицы возмущений обладает явным преимуществом, позволяя вычислять в целом матрицу переходов размерности $N \times N$ за время порядка времени вычисления одного элемента этой матрицы при $v, v' \sim N$ численным интегрированием.

Исследование возможностей метода матрицы возмущений проведено на примере основного электронного состояния молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$.² Для CO имеется достаточно полный набор спектроскопических данных [12] для построения потенциала РКР в широкой области r [13]. Кроме того, измерены интенсивности колебательных переходов для $\Delta v = 0-4$ [14, 15], что позволяет определить функцию дипольного момента и вычислять матричные элементы переходов между сильно возбужденными уровнями. Такие расчеты для ряда линий генерации СО-лазера представляют практический интерес [16].

2. Рассмотрим уравнение Шредингера для радиальной части, $R(r) = \chi(r)/r$ ядерной волновой функции

$$\left[-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_J(r) \right] \chi(r) = E \chi(r), \quad (1)$$

где m — приведенная масса, $V_J(r) = V(r) + (\mathcal{R}/2mr^2)$ — эффективный потенциал, $V(r)$ — межъядерный потенциал, $\mathcal{R}/2mr^2$ — центробежная энергия (для $^1\Sigma$ -термов $\mathcal{R} = J(J+1)$, где J — полный угловой момент). Будем предполагать, что для данного потенциала $V_J(r)$ уравнение (1) имеет конечное число собственных значений E_{vJ} и функций $\chi_{vJ}(r)$ дискретного спектра ($v=0, 1, \dots, P$). Для решения уравнения (1) и вычисления матричных элементов

$$(d_{J'J})_{v'v} = \langle v'J' | d | vJ \rangle = \int_0^\infty \chi_{v'J'}(r) d(r) \chi_{vJ}(r) dr, \quad (2)$$

где $\chi_{v'J'}(r)$ — решение уравнения (1) с потенциалом $V_{J'}(r)$, разложим функции χ_{vJ} и $\chi_{v'J'}$

$$\chi_{vJ}(r) = \sum_i a_{iv} \chi_i^{(0)}(r), \quad \chi_{v'J'}(r) = \sum_i a'_{i'v'} \chi_i^{(0)}(r) \quad (3)$$

по полной системе собственных функций $\chi_i^{(0)}$ дискретного и непрерывного спектра уравнения (1), в котором использовано приближенное представление потенциалов V_J и $V_{J'}$ потенциалом Морзе

$$V_J^{(0)}(r) = D_J [\exp(-2a_J(r-r_J)) - 2 \exp(-a_J(r-r_J))] + Q_J. \quad (4)$$

Следуя обычной схеме, представим коэффициенты разложений (3) и собственные значения уравнения (1) (при данном J) в виде

$$a_{iv} = a_{iv}^{(0)} + a_{iv}^{(1)} + a_{iv}^{(2)} + \dots; \quad a'_{i'v'} = a'_{i'v'}^{(0)} + a'_{i'v'}^{(1)} + a'_{i'v'}^{(2)} + \dots; \\ E_v = E_v^{(0)} + E_v^{(1)} + E_v^{(2)} + \dots, \quad (5)$$

² Метод возмущенного осциллятора Морзе является общим. Это следует из его сравнения с известным методом возмущенного гармонического осциллятора [5-11]. При учете высоких порядков теории возмущений, вплоть до шестого [9], последний применим [11] вплоть до таких v и J , для которых поправки при учете ангармонизма и вращения сравнимы с расстоянием между невозмущенными уровнями. Для осциллятора Морзе параметры всегда можно выбрать так, что число его дискретных уровней энергии будет равным, а глубина потенциальной ямы — близкой к правильным значениям. Тогда поправки теории возмущений будут меньше расстояний между невозмущенными уровнями вплоть до порога диссоциации.

где $a_{i'v}^{(0)} = a_{i'v}^{\prime(0)} = \delta_{i'v}$; $E_v^{(0)} = -D_J \left[1 - \frac{v + \frac{1}{2}}{\beta_J} \right]^2 + Q_J$ — собственные значения уравнения (1) с потенциалом (4), $\beta_J = \sqrt{2mD_J}/\alpha\hbar$. Поправки k -го порядка малости $a_{i'v}^{(k)}$, $a_{i'v}^{\prime(k)}$ и $E_v^{(k)}$ выражаются через матрицы возмущений модельного потенциала (4) $\Delta = (\Delta_{mn})$ и $\Delta' = (\Delta'_{mn})$, определенные на одном и том же базисе невозмущенных функций

$$\Delta_{mn} = \langle \chi_m^{(0)}(r) | \Delta_J(r) | \chi_n^{(0)}(r) \rangle, \quad \Delta'_{mn} = \langle \chi_m^{(0)}(r) | \Delta'_{J'}(r) | \chi_n^{(0)}(r) \rangle, \quad (6)$$

где

$$\Delta_J(r) = V_J(r) - V_J^{(0)}(r), \quad \Delta'_{J'}(r) = V_{J'}(r) - V_{J'}^{(0)}(r), \quad (7)$$

с помощью рекуррентных соотношений ($k = 1, 2, \dots$)

$$a_{mn}^{(k)} = \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left[(\Delta a^{(k-1)})_{mn} - \sum_{i=1}^{k-1} E_n^{(i)} a_{mn}^{(k-i)} \right] \quad (\text{при } m \neq n), \quad (8)$$

$$a_{nn}^{(k)} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} (\bar{a}^{(i)} a^{(k-i)})_{nn}, \quad (9)$$

$$E_n^{(k)} = (\Delta a^{(k-1)})_{nn} - \sum_{i=1}^{k-1} E_n^{(i)} a_{nn}^{(k-i)}. \quad (10)$$

Здесь $a^{(k)} = (a_{mn}^{(k)})$ — матрица поправок k -го приближения (5) к собственным функциям, $\bar{a}^{(k)}$ — матрица, транспонированная в $a^{(k)}$; при $k=1$ суммы в правых частях формул (8)—(10) равны нулю. Матрицы $a^{(k)} = (a_{mn}^{(k)})$ поправок k -го приближения к решениям уравнения (1) с потенциалом $V_{J'}(r)$ определяются формулами (8)—(10), в которых матрица Δ заменена на Δ' .

Представим далее матрицу (2) $d_{J'J} = ((d_{J'J})_{v'v})$ в виде, аналогичном (5)

$$d_{J'J} = d_{J'J}^{(0)} + d_{J'J}^{(1)} + d_{J'J}^{(2)} + \dots \quad (11)$$

Используя разложения (3), получим формулу для матриц поправок k -го приближения

$$d_{J'J}^{(k)} = \sum_{i=0}^k \bar{a}^{(i)} d_{J'J}^{(0)} a^{(k-i)}, \quad (12)$$

где $d_{J'J}^{(0)}$ — матрица, элементы которой неявно зависят от J

$$(d_{J'J}^{(0)})_{mn} = \langle \chi_m^{(0)}(r) | d(r) | \chi_n^{(0)}(r) \rangle. \quad (13)$$

3. Таким образом, последовательные приближения (8)—(10) к точным волновым функциям и энергиям определяются матрицей Δ возмущений модельного потенциала; а для вычисления матричных элементов с этими функциями требуется, кроме того, найти матрицу $d^{(0)}$ (13). Эффективность метода матрицы возмущений в том, что решения двух задач — нахождения собственных значений и функций радиального уравнения Шредингера и матричных элементов — могут быть получены единым образом в терминах основной матрицы возмущений

$$Y_{mn}(x) = \langle \chi_m^{(0)} | y^x | \chi_n^{(0)} \rangle, \quad (14)$$

где $y = e^{-\alpha J} (r^{-rJ})$. При ограничении базиса разложений (3) состояниями дискретного спектра имеем (предполагается, что $2\beta - 2m - n + x > 1$)

$$Y_{mn}(x) = \frac{(-1)^m}{\sqrt{m!n!}} \sqrt{(2\beta - 2m - 1)(2\beta - 2n - 1)(2\beta - m)_{m-n}} \cdot (2\beta)^{-x} \times \\ \times \sum_{l=0}^n \frac{(-n)_l \Gamma(2\beta - m - n + x - 1 + l)}{l! \Gamma(2\beta - 2n + l)} (-n + x + l)_m, \quad (15)$$

где $\beta = \sqrt{2mD_j/\alpha_j \hbar}$, $(a)_l = a(a+1) \dots (a+l-1)$, $(a)_0 = 1$, $(a)_{-l} = (-1)^l/(1-a)_l$. При целых значениях k величины Y_{mn} имеют особенно простой вид. Так, у $Y(-1)$ отличны от нуля только элементы, расположенные на трех диагоналях, при $m = n$, $n \pm 1$

$$Y_{mm} = \frac{\beta^2}{(\beta-n)(\beta-n-1)}, \quad Y_{n, n-1} = Y_{n-1, n} = \frac{\beta}{2(\beta-n)} \left(\frac{n(2\beta-n)}{(\beta-n)^2 - \frac{1}{4}} \right)^{1/2}, \quad (16)$$

а у матрицы $Y(-k) = Y^k(-1)$ — только при $n = m$, $m \pm 1, \dots, m \pm k$. Если представить функцию дипольного момента в виде

$$d(r) = \sum_{\nu=0}^s d_{\nu} (y^x)^{\nu}, \quad (17)$$

то матрица переходов в нулевом приближении (13) будет

$$d_{j'j}^{(0)} = \sum_{\nu=0}^s d_{\nu} Y(x\nu) = \sum_{\nu=0}^s d_{\nu} Y^{\nu}(x). \quad (18)$$

Аналогично, если представить возмущения (7) в виде

$$\Delta_j(r) = \sum_{\mu=0}^M \delta_{\mu} (y^x)^{\mu}, \quad \Delta_{j'}(r) = \sum_{\mu=0}^M \delta'_{\mu} (y^x)^{\mu}, \quad (19)$$

(значения x в формулах (17) и (19) могут быть и различными), то

$$\Delta = \sum_{\mu=0}^M \delta_{\mu} Y(\mu x) = \sum_{\mu=0}^M \delta_{\mu} Y^{\mu}(x), \quad \Delta' = \sum_{\mu=0}^M \delta'_{\mu} Y(\mu x) = \sum_{\mu=0}^M \delta'_{\mu} Y^{\mu}(x). \quad (20)$$

При помощи соотношений (8)—(10) и (18) поправки последовательных приближений (12) к матрице переходов (11) также выражаются через основную матрицу Y . Строго говоря, матрица Δ — бесконечномерная и при умножении матриц в (8)—(10) и (12), например $(\Delta\alpha)_{mn} = \sum_i \Delta_{mi} \alpha_{in}$, суммирования должны проводиться по полному набору невозмущенных состояний, включая интегрирование по непрерывному спектру. Фактически разложения (3) проводятся не по полной, а по ограниченной системе невозмущенных функций дискретного спектра в соответствии с тем, что потенциалы $V(r)$ обычно известны с достаточной точностью лишь в ограниченной области r , как например потенциалы РКР [13, 17]. Предположим, что базис $\{\chi_v^{(0)}\}$ ($v=0, 1, \dots, N$) достаточен для представления реальных состояний $|vJ\rangle$ при всех $v \leq N-M$.³ Тогда при умножении в (12) матриц размерности $(N+1) \times (N+1)$

$$(d_{j'j}^{(k)})_{v'v} = \sum_{i=0}^k \sum_{j''} a'_{j'v'}(i) a_{j''v}^{(k-i)} (d_{j''j}^{(0)})_{j''j}, \quad (v, v' \leq N-M) \quad (21)$$

вместо двукратного суммирования по всем состояниям этого базиса ($0 \leq j, j' \leq N$) ограничимся учетом состояний, энергии которых либо мало отличаются от энергий комбинирующих состояний $|vJ\rangle$ и $|v'J'\rangle$, либо заключены между ними, т. е.

$$\min(v, v') - M \leq j, \quad j' \leq \max(v, v') + M, \quad (22)$$

где $\min(v, v')$ и $\max(v, v')$ — меньшее и большее из чисел v и v' . Установление минимального значения M , начиная с которого результаты расчетов матричных элементов с ростом M практически более не меняются, может служить критерием того, что редуцированные согласно (22) наборы $d_{j'j}^{(0)}$ достаточны для вычисления (21) с нужной точностью. Для примеров, рассмотренных

³ Здесь M — характерное число соседних состояний, учитываемых сверху и снизу рассматриваемого уровня для обеспечения полноты базиса в «локальном» смысле, т. е. для представления с требуемой точностью состояния с данной энергией.

ниже, $M=3 \div 5$, в том числе и для больших значений v и Δv . Таким образом, при вычислении многократной суммы по промежуточным состояниям теории возмущений k -го порядка вместо полной системы базисных функций достаточно учесть несколько уровней, ближайших к v и v' .

4. Представление функций $d(r)$ и $\Delta_J(r)$ полиномами (17) и (19) от y^x можно получать стандартными численными методами и аналитически: $\Delta_J(r)$ — непосредственно из спектроскопических данных, а $d(r)$ — из экспериментальных вероятностей колебательных переходов. Ниже рассмотрены оба случая на примере основного состояния $X^1\Sigma^+\text{CO}$; расчеты проводились как с обычным потенциалом РКР [17], так и с существенно более точным потенциалом РКР, вычисленным при учете поправок второго порядка [13].

Получим сначала представление для функции r^{-2}

$$\frac{1}{r^2} = \sum_{l=0}^L \rho_l (y_0^x)^l. \quad (23)$$

Приближение по методу наименьших квадратов позволяет сделать это с точностью не хуже 10^{-8} \AA^{-2} на всем рассматриваемом отрезке $0.85 \text{ \AA} \leq r \leq 2.35 \text{ \AA}$ ($L=11$). В терминах переменной $y_0 = \exp(-\alpha_0(r-r_0))$ для потенциала (4) с параметрами [18]

$$\alpha_0 = 2.298 \text{ \AA}^{-1}, \quad r_0 = 1.128341 \text{ \AA}, \quad D_0 = 90680, \quad Q_0 = 0, \quad (24)$$

параметры полученного представления (23) будут

$$\begin{aligned} \rho_0 &= 0.4003667849, \quad \rho_1 = 0.03209971634, \quad \rho_2 = 0.4608323683, \quad \rho_3 = -0.2715880827, \\ \rho_4 &= 1.182522722, \quad \rho_5 = -1.588542064, \quad \rho_6 = 1.661870907, \quad \rho_7 = -0.8707074255, \\ \rho_8 &= -0.02609418969, \quad \rho_9 = 0.4161799757, \quad \rho_{10} = -0.2924564566, \quad \rho_{11} = 0.09229469763, \\ \rho_{11} &= -0.01096088466. \end{aligned} \quad (25)$$

Экспоненциальное представление потенциала $V(r)$ можно получить аналитически, используя его запись в виде «продолженного потенциала Морзе» [19]

$$V(r) = \sum_{k=2}^K w_k [1 - e^{-\alpha_k(r-r_k)}]^{2k} = \sum_{k=0}^K u_k y_0^{x_k}. \quad (26)$$

Так же, как и коэффициенты разложения Денгема, параметры α_k , r_k и w_k (и, следовательно, u_k и x_0) выражаются аналитически [20] через известные спектроскопические постоянные. Наиболее полный набор таких постоянных для $X^1\Sigma^+ \text{ }^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ определен в [21] вплоть до $v=37$; в [13] на их основе был построен потенциал РКР с учетом поправок второго порядка. В таблице приведены параметры аналитического представления (26) такого потенциала, вычисленные [22] до $K=16$ включительно. Используя (23) и (26), получим представление (19) функций $\Delta_J = V_J - V_J^{(0)}$ и $\Delta_{J'} = V_{J'} - V_{J'}^{(0)}$ при любом J и любом выборе⁴

$$\begin{aligned} V_J^{(0)}(r) &= D_J(y_J^2 - 2y_J) + Q_J, \quad \text{где } y_J = \exp(-\alpha_J(r-r_J)), \\ \Delta_J(r) &= \sum_{k=0}^{16} u_k e^{\alpha_0(r_0-r_J) x_k} y_J^{\frac{\alpha_0}{\alpha_J} x_k} + B_e J(J+1) r_e^2 \sum_{l=0}^{11} \rho_l e^{\alpha_0(r_0-r_J) x'l} y_J^{\frac{\alpha_0}{\alpha_J} x'l} - \\ &\quad - D_J(y_J^2 - 2y_J) - Q_J, \end{aligned} \quad (27)$$

$$\Delta_{J'}(r) = \Delta_J(r) + B_e (J' - J)(J' + J + 1) r_e^2 \sum_{l=0}^{11} \rho_l e^{\alpha_0(r_0-r_J) x'l} y_J^{\frac{\alpha_0}{\alpha_J} x'l}. \quad (28)$$

⁴ Параметры потенциала $V_J^{(0)}(r)$ определялись при аппроксимации $V_J(r)$ выражением (4) по методу наименьших квадратов на интервале $0.85 \text{ \AA} \leq r \leq 2.35 \text{ \AA}$ с весовыми коэффициентами $\sim (r-r_e)^{-3}$ при $r < r_e$ и $\sim (r-r_e)^{-2}$ при $r > r_e$. Вплоть до $J=150$ возмущения (27) и (28) остаются малыми ($\sim 1 \div 10 \text{ см}^{-1}$ вблизи r_e , $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$ на краях интервала), обеспечивая быструю сходимость последовательных приближений при вращательных энергиях, во много раз больших энергий вращательных состояний, для которых применим метод возмущенного гармонического осциллятора (см. сноску²).

Параметры экспоненциального представления (26) потенциала для $X^1\Sigma_0^+\text{CO}$,
вычисленные при $\alpha_0 = 2.298 \text{ \AA}^{-1}$, $r_0 = 1.128341 \text{ \AA}$, $\alpha_0 = 1.04021408$

k	$u_{k+i}, \text{ cm}^{-1}$		
	$i=0$	$i=6$	$i=12$
0	94212.48715	2968517.323	99249.47814
1	-240159.0884	-3130329.098	-17136.97347
2	347365.2399	2641601.784	1092.598513
3	-682515.0688	-1765057.273	171.6318667
4	1387768.658	916413.1643	-29.45476153
5	-2263144.652	-358020.7562	—

Здесь α_0 , r_0 , α_0 и u_k определены в таблице, значения κ и ρ_i даны в (25); $B_e = 1.9312808724 \text{ cm}^{-1}$ [21] — вращательная постоянная, $r_e = 1.128322555 \text{ \AA}$ [15] [$\hbar^2 (2m\hbar c)^{-1} = 2.45873935 \text{ \AA}^2/\text{cm}$].

Расчеты собственных значений и функций уравнения (1) для $X^1\Sigma^+ 12\text{C}^{16}\text{O}$ с аналитическим представлением возмущений (27) и ограниченным базисом из 40 функций $\chi_v^{(0)}$ ($v=0, 1, \dots, 39$) демонстрирует высокую точность метода. Для энергий уровней $v=0-8$, рассчитанных в третьем приближении, отличия от соответствующих спектроскопических значений [21] составляют от $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ до $8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Погрешности возрастают до $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ при $v=25$ и $\sim 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при $v=30$ в соответствии с пределами самосо согласованности используемого потенциала, ограниченностью области его определения (до $v=37$) и ограниченным числом членов ($K=16$), учитываемых в (26). При этом условие

ортогональности найденных решений (3) $\int_0^\infty \chi_{v,j} \chi_{v',j} dr = \delta_{vv'}$, выполнено с точ-

ностью лучшей, чем 10^{-14} . Отметим, что решения уравнения (1) с таким же потенциалом, полученные [15] обычным численным путем [23, 24], ортогональны с точностью $\sim 3 \cdot 10^{-9}$, причем вычисления проводились для существенно меньших значений $v=0-16$. Стандартные методы аппроксимации позволяют получать представления (19) с точностью, достаточной в большинстве случаев, например, для обычных потенциалов РКР. Так, используя простую формулу Лагранжа, находим представление (19) (при $M=11$, т. е. с 12 узлами интерполяции) практически с той же точностью, с которой определен (вплоть до $v=28$) потенциал РКР для CO [17]. При этом для $v=0-7$ погрешности вычисленных в третьем приближении уровней энергии лежат в пределах $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, а для $v=8-22$ — в пределах $(1-8) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ [22].

5. Для вычисления матрицы переходов (11) будем использовать матрицы (20) возмущений (27) и (28) и дипольный момент в виде паде-аппроксиманта

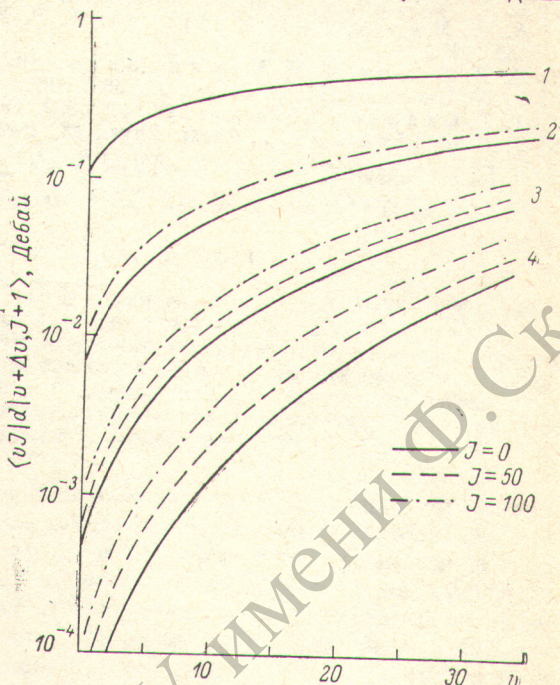
$$d(r) = M_0 (1 + C_1 x + C_2 x^2) (1 + C_3 x + C_4 x^2 + C_5 x^3 + C_\infty x^6)^{-1}, \quad x = (r - r_e)/r_e \quad (29)$$

с приведенными в [15] значениями параметров ($C_\infty = 0.1$), который правильно описывает поведение $d(r)$ в пределах составного ($d(0)=0$) и изолированных атомов и $\sim r^{-4}$ при больших r [25]. Для записи (29) в виде (17) используем метод наименьших квадратов. При $s=11$, $\kappa=0.306$ равенство (17) выполнено с точностью лучшей 10^{-6} Дебай на отрезке $0.85 \text{ \AA} \leq r \leq 2.35 \text{ \AA}$.

Последовательные приближения (12) к матрице переходов вычислялись с базисом из 40 невозмущенных функций по изложенной в пункте 3 схеме. Некоторые результаты этих расчетов представлены на рисунке. Анализ полученных данных позволяет сделать ряд выводов (относительно быстроты сходимости последовательных приближений, использования сильно редуцированных «локальных» базисов, устойчивости результатов при изменении системы невозмущенных функций), характерных для изложенного подхода.

1) Последовательные приближения к матрице переходов сходятся очень быстро. Вплоть до $\Delta v = v' - v = 4$ и $v=30$ вообще можно ограничиться учетом поправок первого приближения. (Так величины $d_{v'v}^{(2)}$ составляют менее 0.05% от величины самого матричного элемента вплоть до $v=35$ для $\Delta v=1$ и вплоть

до $v=30$ для $\Delta v=2$. При $\Delta v=3$ поправки второго приближения не превышают 0.5%, а при $\Delta v=4$ — 1% для $v' \leq 34$; поправки третьего приближения не превышают нескольких единиц в пятой значащей цифре). 2) Ограниченный базис из 40 невозмущенных функций оказывается достаточным для представления состояний $|vJ\rangle$ с точностью, адекватной пределам самосогласованности потенциала РКР вплоть до $v \approx 32$. Таким образом, учитывая 5–10 соседних уровней сверху и снизу v можно получить локальный базис, достаточный для представления $|vJ\rangle$ с необходимой точностью. Исследование зависимости матричных элементов от числа M , определяющего размерность локального базиса (22), подтверждает этот вывод. Даже при использовании сильно редуцированных ($M=3$) базисов погрешности при расчетах матричных элементов не превышают 0.1% вплоть до $\Delta v=4$. При $M=5$ погрешности при расчете поправок первого приближения проявляются лишь в шестой значащей цифре, а для второго или третьего приближений — составляют обычно



Абсолютные величины матричных элементов колебательно-вращательных переходов в $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$.

Цифры 1, 2, 3, 4 относятся к кривым с соответствующими значениями $\Delta v=1, 2, 3, 4$.

несколько единиц в пятом знаке. 3) Выводы (1) и (2) не связаны с каким-либо особым выбором системы невозмущенных функций или особой малостью нормы оператора возмущения для основного терма CO (такие же результаты получаются и при больших J ($\sim 10^2$), когда сама форма $V_J(r)$ существенно меняется).

Наряду с базисом, основанном на выборе параметров потенциала Морзе по методу наименьших квадратов, использовался базис, соответствующий правильному описанию потенциала $V(r)$ вблизи его минимума (т. е. параметры потенциала Морзе выбирались исходя из $\omega_e, x_e \omega_e$ и r_e). Матричные элементы, рассчитанные во втором приближении, оказались практически не зависящими от выбора системы базисных функций. Так, для $\Delta v=0, 1$ и 2 отличия не превышают 0.05%, а для $\Delta v=3, 4$ составляют менее 0.05% при $v' \leq 15$ и менее 0.5% при $v' \leq 30$.

В заключение авторы выражают благодарность Ф. В. Бункину за обсуждение работы.

Литература

- [1] F. V. Bunkin, I. I. Tugov. Phys. Rev., 48, 601, 1973; 48, 620, 1973.
- [2] F. V. Bunkin, I. I. Tugov. Phys. Lett., A32, 49, 1970.
- [3] И. И. Тугов. Препринт ФИАН, № 65, М., 1977.
- [4] I. I. Tugov. In «Multiphoton Processes» (ed. by J. H. Eberly and P. Lambropoulos), John Wiley and Sons, New York, 1978.
- [5] J. L. Dunham. Phys. Rev., 35, 1347, 1930.
- [6] R. C. Herman, K. E. Shuler. J. Chem. Phys., 22, 481, 1954.
- [7] R. A. Toth, R. H. Hunt, E. K. Plyler. J. Mol. Spectr., 32, 74, 1969.
- [8] R. H. Tipping. J. Chem. Phys., 59, 6433, 1973.
- [9] J. P. Bouanich. J. Quant. Spectr. Rad. Transf., 16, 1119, 1976.
- [10] R. H. Tipping. J. Mol. Spectr., 61, 272, 1976.
- [11] J. P. Bouanich. J. Quant. Spectr. Rad. Transf., 17, 639, 1977.
- [12] W. B. Roh, K. N. Rao. J. Mol. Spectr., 49, 317, 1974.
- [13] S. M. Kirschner, J. K. G. Watson. J. Mol. Spectr., 51, 321, 1974.
- [14] C. Chackerian Jr. J. Chem. Phys., 65, 4228, 1976.