

01

Выбор модельных функций для расчёта интенсивностей высоких обертонов в колебательно-вращательных спектрах двухатомных молекул

© Э.С. Медведев, В.Г. Ушаков

Институт проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

e-mail: medvedev@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

В окончательной редакции 05.07.2022 г.

Принята к публикации 09.07.2022 г.

Исходная информация о молекулярных функциях, необходимых для расчёта спектров, всегда носит дискретный характер, будь то квантово-химические расчёты или экспериментальные данные. Выбор модельных функций, построенных на основе этой информации и затем применяемых для расчёта интенсивностей фундаментальных переходов и низких обертонов, ничем не ограничен, но те же функции могут приводить к ошибкам для высоких обертонов переходов. В частности, ошибки найдены в расчётах для OH, PN, YO, CaO, PS, NS, SH, PH и NO. Мы анализируем причины ошибок и даём рекомендации как их избежать. Молекулярные функции должны быть выбраны так, чтобы выполнялся нормальный закон распределения интенсивностей. Для повышения точности расчётов также желательно, чтобы их аналитические свойства в комплексной плоскости были как можно ближе к свойствам реальных функций.

Ключевые слова: NIDL, отталкивательная ветвь, аналитические функции, точки ветвления, damped coordinate, насыщение интенсивностей.

DOI: 10.21883/OS.2022.09.53292.3428-22

Введение

Основной особенностью обертоновых переходов является очень быстрое падение интенсивности с ростом номера обертона — интенсивность падает на 1–2 порядка при переходе к следующему обертому, так что для численного расчёта интенсивностей очень высоких обертонов требуется более высокая, чем обычно, четверная точность [1]. Количественно это описывается так называемым „Нормальным законом распределения интенсивностей“ (NIDL в английской транскрипции), согласно которому логарифм интенсивности есть линейная функция от корня квадратного из энергии верхнего уровня E_v в единицах колебательного кванта ω [2,3]. Исключением являются аномалии, т. е. отдельные линии, интенсивность которых намного слабее, чем следует из NIDL, вследствие специфического интерференционного эффекта [3,4]. Нормальный закон распределения интенсивностей выполняется для всех двухатомных молекул, а также для квазидвухатомных локальных колебаний в многоатомных молекулах, что подтверждено экспериментальными данными и теоретическими расчётами [2,5–7]. Физическая природа NIDL подробно описана в [3,8,9], где показано, что он тесно связан с поведением молекулярного потенциала в области сильного отталкивания. Нормальный закон распределения интенсивностей является мощным инструментом для анализа расчётных интенсивностей обертоновых переходов.

Для расчёта интенсивностей дипольных переходов необходимо знать потенциальную энергию $U(r)$ и электрический дипольный момент $d(r)$ молекулы как функции межъядерного расстояния r . В случае переходов с малым изменением колебательного квантового числа v , как правило, $\Delta v \leq 2$, форма этих функций не влияет на результат, но для более высоких обертонов это не так. В частности, на примере расчётов интенсивностей переходов $v \leftarrow 0$ для SiO, CS, CO и LiCl было показано, что использование неаналитических функций, имеющих разрывы производных, например, сплайнов приводит к нефизическому насыщению интенсивностей при $v \geq 5$ для SiO [10], $v \geq 7$ для CS [1,11], CO и LiCl [10]. Поэтому в современных расчётах используют только аналитические функции [12], но проблема тем не менее остаётся, поскольку, как мы увидим, необходимы дополнительные ограничения.

Дальнейшие исследования показали, что модельные функции должны обладать особыми свойствами аналитичности в комплексной плоскости, близкими к свойствам истинных молекулярных функций [13], и был предложен метод, позволяющий установить степень такой близости количественно [9,13]. Он основан на очевидном требовании, чтобы результаты расчётов относительно слабо зависели от выбора формы функции дипольного момента (ФДМ) с формально разными аналитическими свойствами. В [9] приведен пример близких значений интенсивностей для CO, рассчитанных с нерегулярной ФДМ, имеющей точки ветвления, и с рациональ-

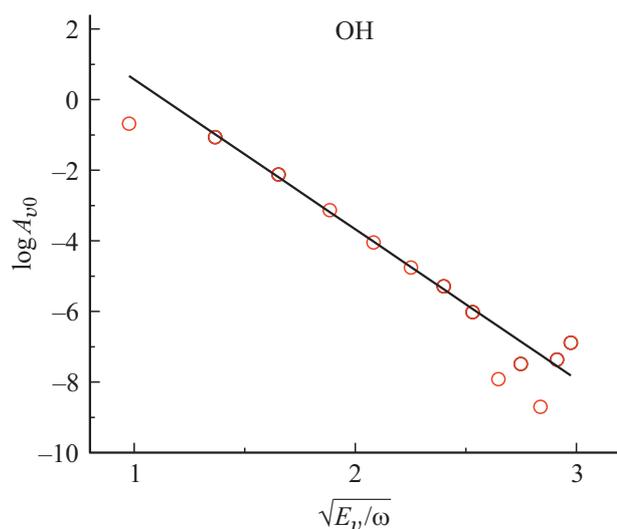


Рис. 1. Расчётные коэффициенты Эйнштейна A_{v0} (в s^{-1}) для колебательно-вращательных переходов в основном электронном состоянии $X^2\Pi$ гидроксильного радикала по данным [16], взятым из базы данных ExoMol (<https://www.exomol.com/>). $J'' = 0.5$, $v = 1-13$. Прямая NIDL проведена через точки $v = 2-8$, $\omega = 3738.465 \text{ cm}^{-1}$ [16]; точка $v = 9$ — возможная аномалия.

ной функцией. В таком случае можно ожидать, что остающееся расхождение даёт оценку точности расчёта.

В настоящей статье, используя NIDL, мы анализируем данные расчётов для некоторых двухатомных молекул, содержащиеся в международных базах данных ExoMol [14] и NITEMP [15], и предлагаем методы повышения точности вычислений. Существенные отклонения от NIDL трактуются как ошибки вследствие неправильного выбора ФДМ или функции потенциальной энергии, что обосновывается в Обсуждении. Методы повышения точности расчётов рассмотрены в Заключение.

Насыщение интенсивностей вследствие неаналитичности ФДМ

На рисунках ниже показаны интенсивности переходов v' , $J' \leftarrow v'', J''$ из нижнего состояния $v'' = 0$, $E'' = 0$ (исключая рис. 7 для SH), $J'' = 0, 0.5, 1$ или 1.5 в верхнее состояние $v' = v \geq 1$, $J' = J'' + 1$. Для построения прямой NIDL используются точки, начиная с первого обертона $v = 2$, исключая аномалии.

На рис. 1 приведены данные Brooke et al. [16] для гидроксильного радикала. Отклонения от линейной зависимости NIDL вследствие применения сплайнов происходят при $v \geq 9$.

На рис. 2 приведены данные Yorke et al. [17] для нитрида фосфора. Отклонения от линейной зависимости NIDL вследствие применения сплайнов происходят при $v \geq 6$.

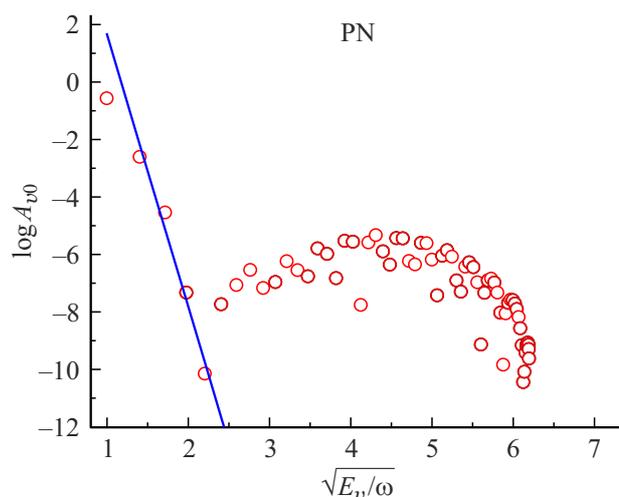


Рис. 2. Коэффициенты Эйнштейна для переходов в состоянии $X^1\Sigma^+$ нитрида фосфора по данным [17]. $J'' = 0$, $v = 1-66$. Прямая NIDL проведена через точки $v = 2-5$, интенсивности при $v \geq 6$ заведомо неверные.

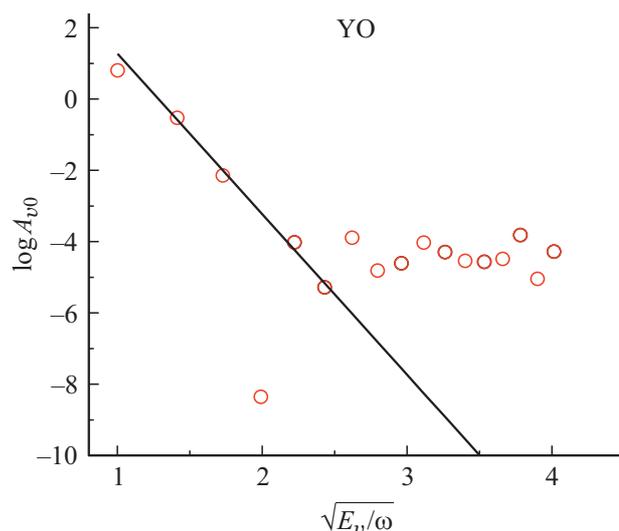


Рис. 3. Коэффициенты Эйнштейна для переходов в состоянии $X^2\Sigma^+$ монооксида иттрия по данным [18]. $J'' = 0.5$. Точка $v = 4$ — аномалия. Прямая NIDL проведена через точки $v = 2, 3, 5, 6$. $\omega = 861.5 \text{ cm}^{-1}$ [18]. Интенсивности при $v = 7-17$ заведомо ошибочные.

Неправильные данные при $v \geq 6$ не были включены в ExoMol.

Аналогичная ситуация имеет место для монооксида иттрия (рис. 3) и оксида кальция (рис. 4). Насыщение вследствие применения сплайнов наблюдалось также для моносульфида углерода CS (рис. 3 в [1] и рис. 4 в [11]). В работе [11] была предложена кусочно-аналитическая ФДМ с разрывами производных при $r = 1$ и 3.4 \AA , но это тоже должно приводить к сильным отклонениям от NIDL.

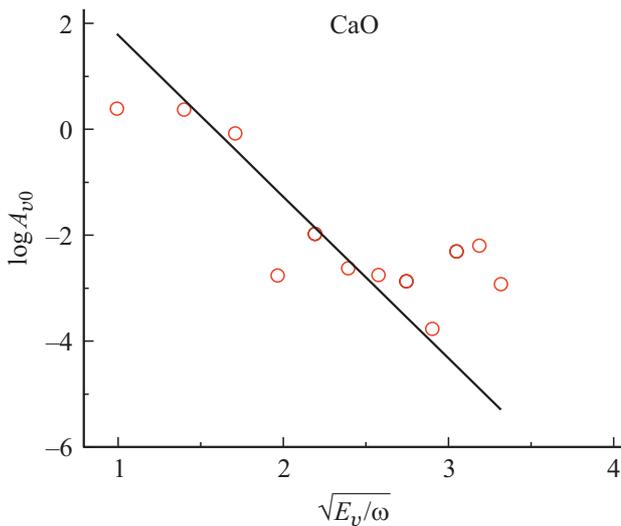


Рис. 4. Коэффициенты Эйнштейна для переходов в состоянии $X^1\Sigma^+$ окиси кальция по данным [19]. $J'' = 0$. Точка $v = 4$ — аномалия. Прямая NIDL проведена через точки $v = 2, 3, 5, 6$. $\omega = 733.4 \text{ cm}^{-1}$ [20]. Интенсивности при $v = 7-12$ заведомо ошибочные.

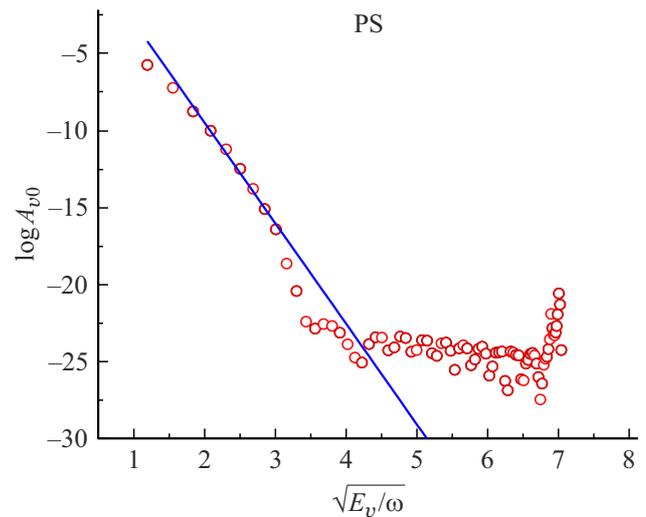


Рис. 5. Коэффициенты Эйнштейна для переходов в состоянии $X^2\Pi$ моносульфида фосфора по данным [12]. $J'' = 0.5$, $v = 1-81$. Прямая NIDL проведена через точки $v = 2-9$. Точки $v = 13$ и 19 — возможные аномалии. Интенсивности при $v > 20$ заведомо ошибочные.

Насыщение интенсивностей вследствие быстрого изменения ФДМ в комплексной плоскости

В работе [12] с учётом наших соображений о необходимости использования аналитических функций была предложена модельная аналитическая ФДМ в виде полинома по так называемой „затухающей“ координате (damped coordinate):

$$z = (r - r_{\text{ref}}) \exp[-\beta_2(r - r_{\text{ref}})^2 - \beta_4(r - r_{\text{ref}})^4], \quad (1)$$

где r_{ref} — фиксированный параметр, близкий к равновесной длине связи r_e , и β_2, β_4 — варьируемые параметры. Однако полином по степеням переменной z не удовлетворяет требованию, чтобы ФДМ не изменялась слишком быстро в комплексной плоскости r [9] — ФДМ растёт экспоненциально и осциллирует. К сожалению, нет возможности проверить, есть ли нарушение NIDL на рис. 5 для моносульфида фосфора (PS), так как насыщение интенсивностей при $v > 15$ вызвано применением двойной точности при численных расчётах. Напомним, что применение двойной точности в монооксиде углерода CO приводило к насыщению при $v > 20$ [21] со сравнимыми значениями A . Аналогичная ситуация имеет место для сульфида азота (рис. 6).

Обсудим подробнее результаты для тио(меркапто)-радикала (рис. 7), полученные в работах Юрченко с соавторами [22] и Горман с соавторами [23]. В первой статье рассматривались переходы в изолированном основном электронном состоянии X, а во второй были добавлены возбуждённые состояния A и B, и было учтено спин-орбитальное взаимодействие X–X,

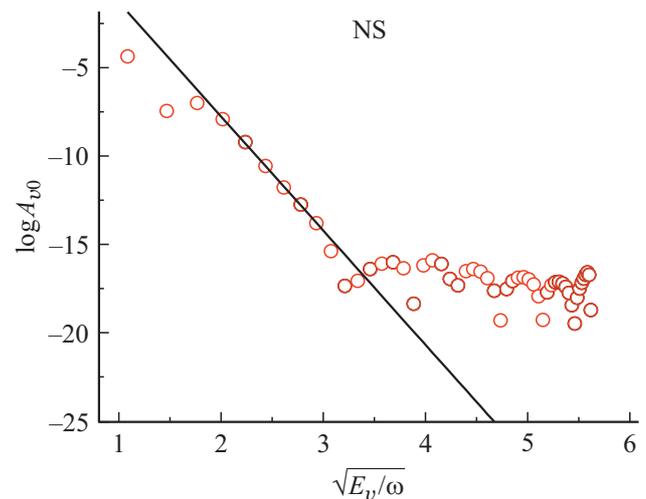


Рис. 6. Коэффициенты Эйнштейна для переходов в состоянии $X^2\Pi$ сульфида азота по данным [22]. $J'' = 0.5$, $v = 1-36$. Прямая NIDL проведена через точки $v = 3-9$. Точки $v = 2$ и 11 — возможные аномалии. Интенсивности при $v > 12$ заведомо ошибочные.

X–A и X–B, рассчитанное методами *ab initio*. Хотя минимум состояния A достигается на уровне $v = 25$ состояния X, во второй статье отмечается заметный вклад состояния A в расчётные спектры поглощения при энергиях выше 10000 cm^{-1} , что соответствует уровню $v = 5$ состояния X. Поэтому наблюдаемое возрастание интенсивностей в интервале $v = 9-12$ могло бы быть связано с вкладом состояния A. На самом деле, как видно из сравнения данных этих двух работ на рис. 7 (кружки и крестики), вклад состояния A в диапазоне $v = 1-14$ относительно невелик и никак не влияет на

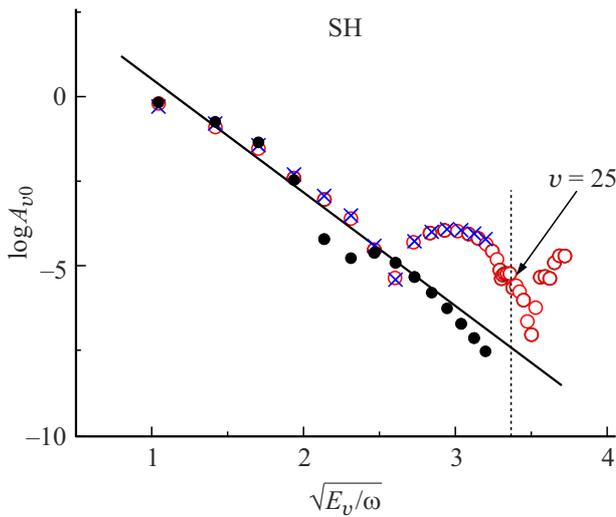


Рис. 7. Коэффициенты Эйнштейна для переходов в состоянии $X^2\Pi$ тио(меркапто)-радикала по данным [23] (кружки, $E'' = 368 \text{ cm}^{-1}$, $v = 1-36$) и [22] (крестики, $E'' = 360 \text{ cm}^{-1}$, $v = 1-14$). Нижнее состояние: $J'' = 0.5$, $\Lambda'' = +1$, $\Sigma'' = -0.5$, $\Omega'' = +0.5$, чётность e,+; верхние состояния: $J' = 0.5$, $\Lambda' = -1$, $\Sigma' = 0.5$, $\Omega' = -0.5$, чётность f,-. Прямая NIDL проведена через точки $v = 2-6$, $\omega = 2711 \text{ cm}^{-1}$ [24]. Точка $v = 8$ — возможная аномалия. Интенсивности при $v > 9$ заведомо ошибочные. Вертикальная линия показывает положение минимума первого возбуждённого электронного состояния. Чёрные кружки — наш расчёт.

неправильное поведение, т.е. на рост интенсивности выше предполагаемой аномалии при $v = 8$. В качестве альтернативного объяснения непонятного роста можно предложить влияние разрывов в высших производных ФДМ вследствие применения сплайнов для представления данных *ab initio* или быстрые изменения ФДМ в комплексной плоскости (см. Обсуждение). Мы провели упрощённый расчёт с использованием борн-оппенгеймеровского потенциала (без спин-орбитального взаимодействия и малых поправок) и аналитической ФДМ в форме [12] с параметрами из [23] (точки), и горб исчез. Отсюда можно сделать вывод, что и здесь „виноваты“ сплайны. Однако в аналогичной ситуации для фосфинидена (PH) всё обстоит иначе.

Данные для фосфинидена показаны на рис. 8. Коэффициенты Эйнштейна A_{v0} из базы данных Echemol (кружки), отложенные в координатах NIDL, ведут себя „волнообразно“. Для сравнения мы отложили рассчитанный нами интеграл перекрытия I_{v0} , который демонстрирует почти идеальный NIDL. Здесь и в дальнейшем мы используем лишь борн-оппенгеймеровский потенциал, игнорируя спин-орбитальное взаимодействие и другие вклады (расчёт показал, см. плюсы на рис. 8, что это упрощение почти не влияет на результаты). Согласно теории (приложение в [9]) амплитуду перехода можно представить в виде произведения $B_0 T_0$ двух множителей. Второй из этих двух множителей зависит только от

потенциала, притом только от его отталкивательной ветви, и обеспечивает быстрое убывание интенсивности с номером обертона согласно NIDL. Первый множитель, зависящий и от потенциала, и от ФДМ, изменяется намного медленнее, но может приводить к „аномалиям“ (т.е. слабым переходам), если он проходит через ноль („острая“ аномалия в форме клова на полулогарифмическом графике) или приближается к нулю, но не пересекает ось абсцисс („плоская“ аномалия). Фактически, интеграл перекрытия — это тот же матричный элемент перехода, но с ФДМ $\equiv 1$, поэтому NIDL должен иметь одинаковый наклон (один и тот же множитель T_0) для любых ФДМ, не имеющих нефизических особенностей в комплексной плоскости и медленно меняющихся по сравнению с волновыми функциями колебательно-возбуждённых состояний. Сместив прямую NIDL вверх параллельным переносом, мы видим, что кружки идут волнами над этой прямой. Причиной такого поведения могла бы быть разрывность высших производных потенциальной функции в точке равновесия r_e (см. (1) в [25]), где верхний предел суммирования N различен слева и справа от r_e . Мы провели расчёт с модифицированной потенциальной функцией, в которой $N = 1$ с обеих сторон, и получили тот же результат, показанный квадратиками. Следовательно, „виновата“ ФДМ, и мы привлекли нашу нерегулярную функцию с 12 параметра-

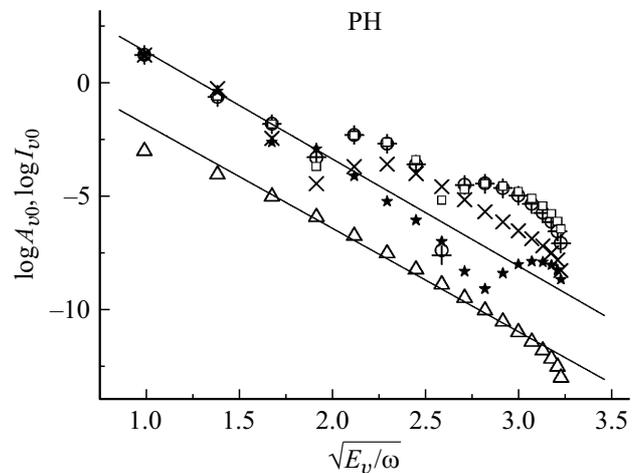


Рис. 8. Коэффициенты Эйнштейна для переходов в состоянии $X^3\Sigma^-$ фосфинидена по данным [25] (кружки) и наши расчёты: плюсы — борн-оппенгеймеровский потенциал и аналитическая ФДМ из [25]; квадраты — то же с модифицированным потенциалом (см. текст); крестики — потенциал из [25] и наша нерегулярная ФДМ [9] с 12 параметрами, подогнанная методом наименьших квадратов к точечным значениям аналитической ФДМ из [25]; звёздочки — то же, но наша ФДМ подогнана методом наименьших квадратов к *ab initio* ФДМ из [25]; треугольники — интеграл перекрытия I_{v0} ; нижняя прямая — NIDL для интеграла перекрытия; верхняя прямая — та же линия, смещённая параллельным переносом; $\omega = 2365.2 \text{ cm}^{-1}$ [24]. Нижнее состояние $E'' = 0$, $v'' = 0$, $J'' = 1$, $N'' = 0$, чётность e,-. Верхние состояния $v' = 1-17$, $J' = 2$, $N' = 1$, чётность e,+.

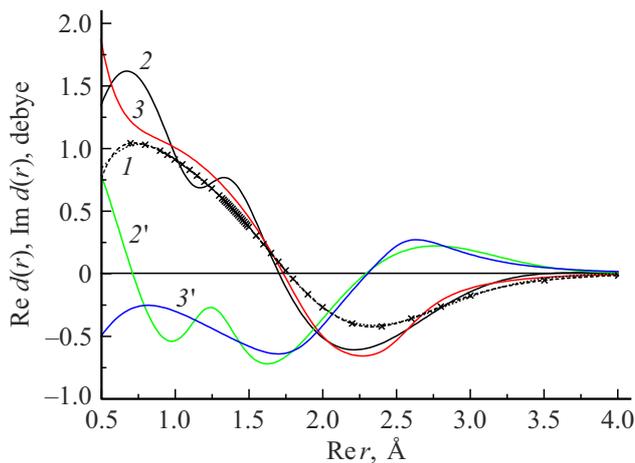


Рис. 9. Поведение ФДМ для фосфинидена (PH) на вещественной оси (1: крестики — *ab initio* [25], пунктир — аналитическая ФДМ из [25], штриховая — наша нерегулярная ФДМ с 12 параметрами [9]) и в комплексной плоскости вдоль линии $\text{Im } r = 0.4 \text{ \AA}$ (2 и 3). 2 и 2' — вещественная и мнимая части ФДМ из [25]. 3 и 3' — то же для нашей нерегулярной функции.

ми [9]. Вначале мы подогнали (fitted) её к аналитической ФДМ из [25], выбрав 200 точек на интервале $0-4 \text{ \AA}$ и определив значения параметров методом наименьших квадратов, результат показан крестиками. Амплитуда волн заметно снизилась, но отклонение от NIDL всё ещё велико. Тогда мы подогнали её методом наименьших квадратов к 47 точкам *ab initio*, рассчитанным в [25] на интервале $0.7-6 \text{ \AA}$, и волны полностью исчезли (звёздочки). Провал на высоких переходах объясняется неаналитичностью потенциальной функции.

Различие в поведении интенсивностей объясняет рис. 9, на котором показано, как изменяются две ФДМ на вещественной оси и в комплексной плоскости вдоль прямой, параллельной вещественной оси. На вещественной оси две функции почти неразличимы и хорошо воспроизводят эмпирические точки в интервале $1-2 \text{ \AA}$, дающем основной вклад в исходный стандартный интеграл для матричного элемента перехода. Из этого графика совершенно непонятно, почему они дают столь большие расхождения в интенсивностях.

В преобразованном интеграле (см. Обсуждение) мы смещаем контур интегрирования в комплексную плоскость, и основной вклад даёт область $0.7-2 \text{ \AA}$. Вдоль линии, параллельной вещественной оси, наша нерегулярная ФДМ изменяется плавно, а ФДМ из [25] обнаруживает нефизические осцилляции и „вьётся“ вокруг неё. Последнее означает очень быстрое изменение функции (большая первая производная) в области $0.7-2 \text{ \AA}$, включающей $r_c = 1.422179 \text{ \AA}$ [25], и это отражается на интенсивностях высоких обертонов. Напомним, что NIDL выведен в предположении, что ФДМ медленно меняется по сравнению с волновыми функциями колебательно-возбуждённых состояний. Как видно из рис. 8, проблемы

с интенсивностями, вычисленными с помощью ФДМ из [25], начинаются при весьма малых ν .

Особый случай — окись азота

Расчёты для окиси азота (NO) были выполнены в работах [26–28]. Потенциальная энергия, спин-орбитальное взаимодействие и дипольный момент в основном электронном состоянии как функции r были рассчитаны методами квантовой химии в [26], затем точечные данные были аппроксимированы аналитическими и кусочно-аналитическими функциями. В частности, ФДМ была представлена рациональной функцией. Хотя расчёты интенсивностей были выполнены для всех возможных $\Delta\nu$, в окончательные списки линий были включены лишь $\Delta\nu \leq 7$ в [26] и $\Delta\nu \leq 16$ в [27].

На рис. 10 приведены интенсивности линии R(0.5) для очень слабой вращательной полосы SR с изменением проекции полного углового момента Ω ($3/2 \leftrightarrow 1/2$), но и для сильных полос QQ и RR без изменения Ω ($1/2-1/2$ и $3/2-3/2$) картинка выглядит так же. Наклон прямой NIDL a для слабой полосы равен 4.2, а для сильных полос $a = 4.1$, стандартное отклонение точек от прямой равно 0.1 в обоих случаях. Напомним, что наклон зависит только от крутизны отталкивательной ветви потенциала [3,8], он должен быть одинаков для всех полос, что, как мы видим, прекрасно выполняется.

Переходы до уровня $\nu = 16$ неплохо следуют NIDL, но для более высоких переходов, очевидно, расчёт ошибочен. Необычность ситуации состоит в том, что „неправильные“ точки при $\nu > 16$ лежат ниже прямой NIDL, как если бы отсутствовал вклад отталкивательной

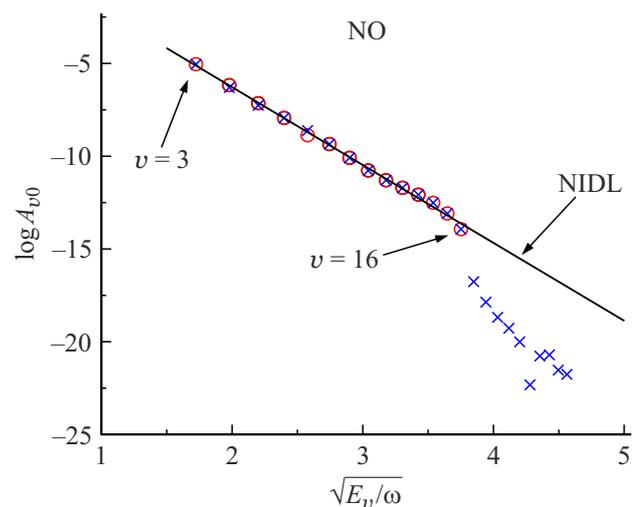


Рис. 10. Коэффициенты Эйнштейна для окиси азота, переходы $\nu' (= \nu)$, J' , $\Omega' \leftarrow \nu'' (= 0)$, J'' , Ω'' в основном состоянии $X^2\Pi$ окиси азота по данным [26,27] ($\nu = 3-16$, кружки) и [28] ($\nu = 3-26$, крестики). $\Omega' = J' = 1.5$, $\Omega'' = J'' = 0.5$, чётность $e, +$; ветвь SR. Прямая NIDL проведена через точки $\nu = 3-15$, $\omega = 1904.20 \text{ cm}^{-1}$ [24]. Интенсивности при $\nu > 16$ заведомо ошибочные.

ветви, чего быть не должно (см. следующий раздел). На самом деле, абсолютное значение матричного элемента перехода было ограничено величиной $10^{-9}D$, что соответствует примерно $\nu = 17$ согласно рис. 4 в [26], так что ненулевые значения при $\nu > 16$ действительно следует игнорировать. Более интересным на упомянутом рис. 4 является поведение матричных элементов при $\nu > 16$, которые были рассчитаны без ограничения их величины: интенсивности меняются волнообразно и, очевидно, они будут выше прямой NIDL в соответствующих координатах. На нашем рис. 10 уже имеется едва заметная волнистость в интервале $\nu = 7-16$, и она заметно усиливается при $\nu > 16$ на рис. 4 в [26]. Это может быть связано как с полюсами аналитических функций, использованных для аппроксимации потенциала, спин-орбитального взаимодействия и дипольного момента, так и с разрывностью высших производных потенциала и спин-орбитального взаимодействия, поскольку и полюса, и разрывы лежат вблизи области классического движения.

Для выяснения причин неправильного поведения интенсивностей мы провели приближённый расчёт, используя только борн-оппенгеймеровскую потенциальную функцию (без других вкладов) и ФДМ; при этом мы устранили разрывность производных, положив число членов суммы (см. (2) в [26]) равным 3 слева и справа от r_e . Для $\nu < 17$ наш расчёт „на глаз“ совпадает с рис. 4 у [26], но при $\nu > 17$ наши интенсивности на 2–4 порядка ниже (не показано). Как и в случае фосфинидена (PH), ФДМ сильно осциллирует при смещении в комплексную плоскость, что, вероятнее всего, и объясняет отклонения от NIDL. Следует отметить, что неправильная форма функций не может не сказаться и на низких по ν переходах, препятствуя достижению высокой точности расчётов, требуемой для решения некоторых современных проблем.

Обсуждение

Существенной особенностью обертоновых колебательных переходов является чрезвычайно малая величина интеграла матричного элемента перехода по сравнению с подынтегральным выражением. Заметим, что в таком случае к „точному“ вычислению интеграла с помощью ЭВМ нужно относиться с большой осторожностью, потому что рассчитанная величина может отличаться от истинной сколь угодно сильно и притом непредсказуемо. Действительно, молекулярные функции известны лишь с некоторой точностью, но малые погрешности подынтегрального выражения могут привести к непредсказуемо большому изменению самого интеграла.

Проблема с вычислением этого интеграла заключается в том, что вклад в него вносит вся область классического движения на вещественной оси и путь интегрирования нельзя сместить в комплексную плоскость, где можно было бы уменьшить амплитуду подынтегральной

функции. Ландау и Лифшиц [29, § 51] преобразовали его к другому виду и, сместив контур интегрирования C в комплексную плоскость, показали, что основной вклад в новый интеграл вносит окрестность особой точки r_0 , в которой потенциальная функция обращается в бесконечность ($r_0 = 0$ в двухатомной молекуле), т.е. не весь контур C , а только окрестность r_0 , где и формируется окончательный результат. При этом предполагалось, что потенциальная функция и ФДМ не имеют других особенностей, которые могли бы повлиять на значение интеграла, и что ФДМ медленно меняется по сравнению с колебательными волновыми функциями сильно возбуждённых состояний. Доказательство включало упомянутое тождественное преобразование интеграла, позволившее сместить контур интегрирования с вещественной оси в комплексную плоскость и применить метод наискорейшего спуска. Цель состояла в том, чтобы уменьшить подынтегральное выражение¹ до величины самого интеграла, что дало возможность использовать приближённые выражения для волновых функций. В исходном интеграле, как указывалось выше, это было невозможно, так как малое изменение подынтегрального выражения приводило к непредсказуемо большому изменению интеграла.

В результате матричный элемент перехода был представлен в виде произведения так называемого „туннельного фактора“, описывающего проникновение системы в область отталкивания, на медленно меняющуюся функцию от ν . В работе [9] мы представили её в виде интеграла по некоторому контуру C в комплексной плоскости, в котором максимальное значение подынтегрального выражения на контуре C было того же порядка, что и весь интеграл. Туннельный фактор отвечает за малую величину матричного элемента перехода и объясняет экспоненциальное спадание интенсивности с ростом энергии перехода [9], т.е. NIDL (см. ниже) и его связь с отталкивательной ветвью потенциальной функции. Термин „туннельный фактор“ подразумевает его интерпретацию как амплитуду туннелирования от левой точки поворота в нижнем состоянии в направлении к r_0 с последующим переходом в верхнее состояние в некоторой точке, принадлежащей окрестности r_0 , и „обратным туннелированием“ в левую точку поворота верхнего состояния. Аналогичное явление известно в теории столкновений и безызлучательных переходов под названием „динамическое туннелирование“ [30].

Потенциал и дипольный момент молекулы формируются за счёт электростатического взаимодействия зарядов, которое описывается кулоновской функцией $1/r$. Как сказано выше, потенциальная функция имеет особую точку $r_0 = 0$, где она стремится к бесконечности в силу межъядерного отталкивания. Однако есть и другие особые точки, связанные с электронным вкладом в энергию, а именно точки ветвления [29, §79]

¹ Умноженное на ширину области интегрирования, которая порядка 1 Å.

в пересечениях электронных термов при комплексных значениях r . В этих же точках имеет ветвления и ФДМ [13]. Нами было показано, что полюс потенциала в нуле, а точнее говоря, наличие отталкивательной ветви приводит к NIDL [3] и что ветвления не искажают NIDL [13]. Таким образом, аналитические свойства реальных молекулярных функций приводят к тому, что интенсивности обертоновых переходов следуют NIDL, и, очевидно, соответствующие модельные функции также должны подчиняться этому правилу.

Кулоновская функция убывает не только на вещественной оси, но и в любом направлении в комплексной плоскости. Поэтому модельные функции, как минимум, не должны быстро возрастать в комплексной плоскости. Наши расчёты для CO показывают, что умеренный степенной рост ФДМ (со степенью 8 [9]) не искажает NIDL. Если ФДМ осциллирует или растёт экспоненциально, как в (1), то происходит искажение линейной зависимости NIDL, продемонстрированное на рисунках. Важно подчеркнуть, что речь идёт о быстрых изменениях ФДМ именно в комплексной плоскости, где и формируется основной вклад в преобразованный интеграл, тогда как на вещественной оси быстрых изменений может и не быть, как продемонстрировано на рис. 9 для РН. Быстрое возрастание модельных функций препятствует смещению контура в верхнюю полуплоскость, уменьшающему абсолютную величину подынтегральной функции до значения самого интеграла (см. начало этого раздела). В результате значение интеграла определяется уже не точкой r_0 , а другой областью, что приводит к возрастанию погрешности расчёта.

Отклонения от NIDL недопустимы, потому что они означают очень сильное, в разы и на порядки, изменение интенсивностей (цена деления на наших графиках 5 порядков!), что делает расчёт бессмысленным. Подчеркнём ещё раз, что „прямой“ NIDL имеет под собой глубокую физическую основу: он связан с отталкивательной ветвью молекулярного потенциала, тогда как отклонения от NIDL вызваны специфическими аналитическими свойствами ФДМ и потенциала, которые являются свойствами конкретной модели, а не реальной молекулы, и сильно варьируют при изменении модели. Общее требование состоит в том, что необходимо рассматривать только такие модели, которые дают „прямой“ NIDL, тогда остающиеся относительно небольшие расхождения можно трактовать как погрешность расчёта. Для дальнейшего уточнения модели можно использовать аномалии, которые очень чувствительны к выбору функций [31].

Отметим, что упомянутые отклонения от NIDL, вызванные нефизическими особенностями потенциала и дипольного момента, всегда должны приводить к возрастанию интенсивностей, потому что при наличии нескольких особенностей интеграл определяется той, которая даёт максимальный вклад [29]. С этой точки зрения примечателен результат для NO на рис. 10, где интенсивности высоких переходов меньше ожидаемых

согласно NIDL. Такое поведение однозначно свидетельствует о наличии технической ошибки.

Важно подчеркнуть, что конкретные требования к модельным функциям, например, ограниченный рост или отсутствие осцилляций в комплексной плоскости, могут и не выполняться, если только это не приводит к искажению NIDL; тем не менее, и в этом случае можно ожидать увеличение погрешности расчёта не только высоких, но и низких обертонов. В частности, наличие нефизических полюсов на мнимой оси у потенциала Мешкова и соавторов [32] для CO, хотя и не искажает NIDL, может вносить дополнительную погрешность в интенсивности всех линий, так что в будущем желательно сконструировать потенциал без таких особенностей. Использование переменной Сюркуса (*Šurkus variable*) в модельных функциях потенциала и дипольного момента [22] также может быть причиной отклонений от NIDL из-за наличия в ней полюсов.

Следует также обратить внимание на плодотворность использования нескольких ФДМ с существенно разными аналитическими свойствами для сравнения результатов расчёта вращательных распределений интенсивностей в колебательных полосах, как было продемонстрировано нами для полосы 7–0 молекулы CO [9,13]. Это могут быть функции, полностью регулярные в любой конечной части комплексной плоскости, например, полиномы; функции с полюсами, например, падэ-аппроксиманты и другие рациональные функции; функции с ветвлениями. Если оказывается, что распределения сильно отличаются [13], это говорит о дефекте одной из них или всех функций. Если, напротив, распределения очень похожи [9], значит, все функции правильны и остающуюся разницу можно трактовать как погрешность расчёта.

Заключение

Современный подход к формированию спектроскопических баз данных, таких как HITRAN [33], HITEMP [15], ExoMol [14,34] и др., состоит в том, чтобы включить в них все возможные, в том числе очень слабые переходы. Разработаны специальные программы [35,36] для расчётов частот и интенсивностей колебательно-вращательных переходов в двухатомных молекулах с использованием модельных молекулярных функций, параметры которых выбираются на основе экспериментальных и теоретических данных. В последнее время уделяется всё больше внимания проблеме повышения точности расчётов, что сулит новые применения [35]. Однако эта проблема рассматривается лишь в аспекте точности численного решения уравнения Шредингера при заданных функциях потенциальной энергии, дипольного момента и др., тогда как выбор формы функций часто остаётся за рамками этих исследований.

Для получения надёжных предсказаний интенсивностей обертоновых колебательно-вращательных переходов

необходимо выбирать такие модельные функции, которые обеспечивают „прямой“ NIDL (за исключением изолированных аномалий) в широкой области переходов вплоть до предела диссоциации. Сами по себе очень высокие переходы не представляют практического интереса в силу невозможности их наблюдения, однако они служат индикатором, своего рода „увеличительным стеклом“, позволяющим увидеть дефекты модельных функций, которые приводят к существенному возрастанию погрешности расчётов для всех переходов, включая и низкие обертоны.

Для повышения точности расчётов желательно также, чтобы по своим аналитическим свойствам модельные функции максимально приближались к реальным функциям. В частности, модельный потенциал может иметь полюс, создающий отталкивательную ветвь, а также может иметь ветвления, имитирующие точки пересечения электронных термов в комплексной плоскости; в тех же точках должны быть и ветвления у дипольного момента [13]. Популярны обобщённые функции Морзе, использующие переменную Сюркуса, строго говоря, не удовлетворяют этим критериям из-за наличия нефизических полюсов. Потенциал Мешкова и соавторов [32] для CO имеет физический полюс в нуле, но другие его полюсы не имеют физического смысла. Подчеркнём, что сформулированное здесь требование относительно аналитических свойств функций не является строгим — строгим является лишь требование „прямизны“ NIDL. Например, потенциал Морзе не имеет полюса в нуле, и тем не менее наличие отталкивательной ветви уже достаточно, чтобы NIDL был „прямым“ при правильном выборе ФДМ; потенциал Мешкова и соавторов, как упоминалось выше, имеет нефизические полюсы, которые, однако, не портят NIDL.

Следует также обратить внимание на поведение ФДМ при смещении в комплексную плоскость: если ФДМ осциллирует, как мы это видели у РН и NO, это может служить препятствием для достижения высокой точности, необходимой для некоторых перспективных приложений [35].

Про аналитические свойства — наличие общих точек ветвления, отсутствие нефизических полюсов у потенциала и дипольного момента, правильное асимптотическое поведение в нуле и на бесконечности и т.п. — можно сказать так: чем они ближе к свойствам реальных функций, тем меньше погрешность расчёта не только высоких, но и низких обертонов. Однако практическая реализация этой стратегии требует большой работы.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Р. Харгривсу (R. Hargreaves) и К. Кью (Q. Qu) за файлы данных к рис. 10 и С.Н. Юрченко за помощь в работе с базами данных EchoMol и HITEMP и полезные обсуждения.

Финансирование работы

Исследование выполнено в соответствии с государственным заданием, номер государственной регистрации АААА-А19-119071190017-7.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.S. Medvedev, V.V. Meshkov, A.V. Stolyarov, I.E. Gordon. *J. Chem. Phys.*, **143** (16), 154301 (2015). DOI: 10.1063/1.4933136
- [2] Э.С. Медведев. *Опт. и спектр.*, **58** (6), 1205–1206 (1985). [E.S. Medvedev. *Opt. Spectrosc.*, **58** (6), 741 (1985)].
- [3] E.S. Medvedev. *J. Chem. Phys.*, **137** (17), 174307 (2012). DOI: 10.1063/1.4761930
- [4] Э.С. Медведев. *Химическая физика*, **5** (2), 156–164 (1986). [E.S. Medvedev. *Sov. J. Chem. Phys.*, **5** (2), 248–257 (1989)].
- [5] Э.С. Медведев. *Определение новой молекулярной постоянной для двухатомных систем. Нормальный закон распределения интенсивности в обертоновых спектрах двухатомных и многоатомных молекул и аномалии в обертоновых спектрах поглощения двухатомных молекул* (Отделение ордена Ленина Института химической физики АН СССР, Черноголовка, 1984), 48 с. [E.S. Medvedev. *Determination of a new molecular constant for diatomic systems. Normal intensity distribution law for overtone spectra of diatomic and polyatomic molecules and anomalies in overtone absorption spectra of diatomic molecules* (Institute of Chemical Physics, USSR Academy of Sciences, Chernogolovka, 1984), 48 pp. DOI: 10.5281/zenodo.11918].
- [6] Э.С. Медведев. *ДАН СССР*, **284** (4), 841–843 (1985). [E.S. Medvedev. *Sov. Phys.-Dokl.*, **30** (10), 853–854 (1985)].
- [7] Э.С. Медведев. *Химическая физика*, **4** (12), 1603–1606 (1985). [E.S. Medvedev. *Sov. J. Chem. Phys.*, **4** (12), 2664–2670 (1989)].
- [8] Э.С. Медведев, В.И. Ошеров. *Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах* (Наука, Москва, 1983). 280 с. DOI: 10.13140/2.1.4694.7845 [E.S. Medvedev, V.I. Osherov. *Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules*. Springer Series in Chemical Physics, ed. by V.I. Goldanskii, F.P. Schäfer, J.P. Toennis, Vol. 57 (Springer-Verlag, Berlin, 1995). 374 pp. DOI: 10.13140/2.1.4694.7845].
- [9] E.S. Medvedev, V.G. Ushakov. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **288**, 108255 (2022). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2022.108255
- [10] E.S. Medvedev, V.V. Meshkov, A.V. Stolyarov, V.G. Ushakov, I.E. Gordon. *J. Mol. Spectrosc.*, **330**, 36–42 (2016). DOI: 10.1016/j.jms.2016.06.013
- [11] S. Hou, Z. Wei. *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **246** (1), 14 (2020). DOI: 10.3847/1538-4365/ab61ef
- [12] L. Prajapat, P. Jagoda, L. Lodi, M.N. Gorman, S.N. Yurchenko, J. Tennyson. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **472**, 3648 (2017). DOI: 10.1093/mnras/stx2229
- [13] E.S. Medvedev, V.G. Ushakov. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, **272**, 107803 (2021). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107803

- [14] J. Tennyson, S.N. Yurchenko. *Int. J. Quant. Chem.*, **117**, 92–103 (2016). DOI: 10.1002/qua.25190
- [15] L.S. Rothman, I.E. Gordon, R.J. Barber, H. Dothe, R.R. Gamache, A. Goldman, V.I. Perevalov, S.A. Tashkun, J. Tennyson. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **111** (15), 2139–2150 (2010). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2010.05.001
- [16] J.S.A. Brooke, P.F. Bernath, C.M. Western, C. Sneden, M. Afşar, G. Li, I.E. Gordon. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **168**, 142–157 (2016). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.07.021
- [17] L. Yorke, S.N. Yurchenko, L. Lodi, J. Tennyson. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **445**, 1383–1391 (2014). DOI: 10.1093/mnras/stu1854
- [18] A.N. Smirnov, V.G. Solomonik, S.N. Yurchenko, J. Tennyson. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 22794 (2019). DOI: 10.1039/c9cp03208h
- [19] S.N. Yurchenko, A. Blissett, U. Asari, M. Vasilios, C. Hill, J. Tennyson. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **456**, 4524–4532 (2016). DOI: 10.1093/mnras/stv2858
- [20] А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. *Справочник по атомной и молекулярной физике* (Атомиздат, Москва, 1980), 240 с. [A.A. Radzig, B.M. Smirnov. *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions*. Springer Series in Chemical Physics, ed. by V.I. Goldanskii, F.P. Schäfer, and J.P. Toennies. Vol. 31 (Springer, Berlin, 1985)].
- [21] V.V. Meshkov, A.Yu. Ermilov, A.V. Stolyarov, E.S. Medvedev, V.G. Ushakov, I.E. Gordon. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, **280**, 108090 (2022). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2022.108090
- [22] S.N. Yurchenko, W. Bond, M.N. Gorman, L. Lodi, L.K. McKemmish, W. Nunn, R. Shah, J. Tennyson. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **478** (1), 270–282 (2018). DOI: 10.1093/mnras/sty939
- [23] M.N. Gorman, S.N. Yurchenko, J. Tennyson. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **490**, 1652–1665 (2019). DOI: 10.1093/mnras/stz2517
- [24] К.-П. Хьюбер, Г. Герцберг. *Константы двухатомных молекул*, ч. 2, под ред. Н.Н. Соболева (Мир, Москва, 1984), 366 с. [K.P. Huber, G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*. IV. Constants of Diatomic Molecules (Van Nostrand, New York, 1979)].
- [25] J. Langleben, J. Tennyson, S.N. Yurchenko, P. Bernath. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **488**, 2332–2342 (2019). DOI: 10.1093/mnras/stz1856
- [26] A. Wong, S.N. Yurchenko, P. Bernath, H.S.P. Müller, S. McConkey, J. Tennyson. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **470**, 882–897 (2017). DOI: 10.1093/mnras/stx1211
- [27] R.J. Hargreaves, I.E. Gordon, L.R. Rothman, S.A. Tashkun, V.I. Perevalov, A.A. Lukashetskaya, S.N. Yurchenko, J. Tennyson, H.S.P. Müller. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, **232**, 35–53 (2019). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.04.040
- [28] Q. Qu, S.N. Yurchenko, J. Tennyson. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **504** (4), 5768–5777 (2021). DOI: 10.1093/mnras/stab1154
- [29] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика: Нерелятивистская теория, 4-е изд.* (Наука, Москва, 1989). [L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory*. 3rd ed. (Pergamon, Oxford, 1977)].
- [30] E.J. Heller, R.C. Brown. *J. Chem. Phys.*, **79** (7), 3336–3351 (1983). DOI: 10.1063/1.446235
- [31] E.S. Medvedev, V.G. Ushakov. *J. Mol. Spectrosc.*, **349**, 60–64 (2018). DOI: 10.1016/j.jms.2018.04.008
- [32] V.V. Meshkov, A.V. Stolyarov, A.Yu. Ermilov, E.S. Medvedev, V.G. Ushakov, I.E. Gordon. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, **217**, 262–273 (2018). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.06.001
- [33] I.E. Gordon, L.S. Rothman, R.J. Hargreaves, R. Hashemi, E.V. Karlovets, F.M. Skinner, E.K. Conway, C. Hill, R.V. Kochanov, Y. Tan, P. Weisto, A.A. Finenko, K. Nelson, P.F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K.V. Chance, A. Coustenis, B.J. Drouin, J.M. Flaud, R.R. Gamache, J.T. Hodges, D. Jacquemart, E.J. Mlawer, A.V. Nikitin, V.I. Perevalov, M. Rotger, J. Tennyson, G.C. Toon, H. Tran, V.G. Tyuterev, E.M. Adkins, A. Baker, A. Barbe, E. Cané, A.G. Császár, A. Dudaryonok, O. Egorov, A.J. Fleisher, H. Fleurbaey, A. Foltynowicz, T. Furtenbacher, J.J. Harrison, J.M. Hartmann, V.M. Horneman, X. Huang, T. Karman, J. Karns, S. Kassi, I. Kleiner, V. Kofman, F. Kwabia-Tchana, N.N. Lavrentieva, T.J. Lee, D.A. Long, A.A. Lukashetskaya, O.M. Lyulin, V.Y. Makhnev, W. Matt, S.T. Massie, M. Melosso, S.N. Mikhailenko, D. Mondelain, H.S.P. Müller, O.V. Naumenko, A. Perrin, O.L. Polyansky, E. Raddaoui, P.L. Raston, Z.D. Reed, M. Rey, C. Richard, R. Tóbiás, I. Sadiék, D.W. Schwenke, E. Starikova, K. Sung, F. Tamassia, S.A. Tashkun, J.V. Auwera, I.A. Vasilenko, A.A. Viganin, G.L. Villanueva, B. Vispoel, G. Wagner, A. Yachmenev, S.N. Yurchenko. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, **277**, 107949 (2022). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949
- [34] J. Tennyson, S.N. Yurchenko, A.F. Al-Refai, V.H.J. Clark, K.L. Chubb, E. Conway, A. Dewan, M.N. Gorman, C. Hill, A.E. Lynas-Gray, T. Mellor, L.K. McKemmish, A. Owens, O. Polyansky, M. Semenov, W. Somogyi, G. Tinetti, A. Upadhyay, I. Waldmann, Y. Wang, S. Wright, O.P. Yurchenko. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, **255**, 107228 (2020). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107228
- [35] I.I. Mizus, L. Lodi, J. Tennyson, N.F. Zobov, O.L. Polyansky. *J. Mol. Spectrosc.*, **386** (4), 111621 (2022). DOI: 10.1016/j.jms.2022.111621
- [36] S.N. Yurchenko, L. Lodi, J. Tennyson, A.V. Stolyarov. *Comp. Phys. Commun.*, **202**, 262–275 (2016). DOI: 10.1016/j.cpc.2015.12.021