



Република България
СУ „Св. Климент Охридски”
Физически факултет
Катедра по оптика и спектроскопия

Екстраполационни свойства на потенциала Morse-Long Range при големи междуядрени разстояния

Докторска дисертация
на
АЛКЕТА СИНАНАЙ

Научен ръководител:
Проф. дфзн Асен Пашов

София, 2024

Съдържание

Съдържание	2
Глава 1 Въведение	3
Цели на дисертацията.....	5
Теория	7
Глава 2 Енергетични нива на двуатомни молекули	7
Глава 3 Експериментално определяне на PEC	11
Глава 4 Екстраполационни свойства на MLR потенциала	33
Глава 5 Резултати	40
Глава 6 Заключение.....	46
Глава 7 Принос на автора	48
Препратки	50

Глава 1 Въведение

Кривата на потенциалната енергия е сред основните понятия в молекулната физика и особено за двуатомните молекули. Много е трудно дори да се споменат всички изследвания, които разчитат на познаване в една или друга степен на потенциалните функции. Сравнително неотдавна обаче се появи необходимостта от точни криви на потенциалната енергия (РЕС). Според нас не спектроскопската общност е тази, която постепенно осъзна предимствата, които потенциалите предлагат в сравнение с по-традиционните молекулни константи. Било е необходимо да се появят леснодостъпни мощни компютри в края на 90-те години на 20 век. Преди това теоретичните потенциални криви са били изчислявани на големи машини, но тяхното използване е било ограничено до пресмятане на фактори на Франк-Кондон и някои основни молекулни характеристики, тъй като тяхната точност не е била достатъчна за моделиране на експериментални спектри.

Някои подходи за решаване на обратната задача, т.е. от спектрите да се намерят потенциалните криви, са разработени още през 30-те години на миналия век от Rydberg, Klein и Rees [1], [2]. Въпреки че е полукласически, този подход е единствения широко използван от спектроскопистите до 1990 г., тъй като е лесен за използване, но и сравнително точен в сравнение с *ab initio* кривите. Друга, напълно квантова механична процедура се появява през 1970 г. от W. Kosman и J. Hinze и C. Vidal и H. Scheingraber [3], [4]. За съжаление, идеите в тези ранни работи не са били успешно реализирани, въпреки че са били направени някои опити.

В края на 90-те години няколко групи осъзнаха, че мощността на персоналните компютри е достатъчна за решаване на някои от обратните задачи. Освен това, тъй като тези компютри вече са били широко разпространени, стана възможно получените емпирични потенциали да намерят широко приложение. Освен тях в общността започна разпространението на компютърни кодове, така че потенциалните криви да могат да станат стандартен инструмент за моделиране на молекулни спектри, като молекулните константи дотогава. Сред предимствата на описанието с потенциална крива пред това с молекулни константи трябва да се спомене:

- Възможност за изчисляване както на енергиите на нивата, така и на интензитетите на спектралните линии.
- РЕС имат известно асимптотично поведение и следователно по-добри екстраполационни свойства. Емпиричните криви могат да бъдат сравнени и/или допълнени с *ab initio* изчисления.
- те са приложими за електронни състояния с неправилни форми на потенциалните криви, много различни от потенциала на Морз.

- По-последователен подход при моделиране на спектри с пертурбации, тъй като различни матрични елементи на оператори могат лесно да бъдат изчислени.
- РЕС са пряко приложими при изчисления, описващи разсейване на атоми.

Този напредък в молекулната спектроскопия съвпадна с бързото развитие на лазерното охлаждане и улавяне на атоми (Нобелова награда по физика, 1997 г.). Разбирането на взаимодействията между студените атоми при много ниски температури е изключително важно, поради което необходимостта от точни потенциални криви, близо до съответните атомни асимптоти. Разработени бяха много подходи, базирани на асимптотичната дисперсна форма на потенциала (например [5], [6] и препратки там).

Асимптотичната част от потенциалите при големи междуядрени разстояния е широко изследвана и от спектроскописти. Още през 1970 г. LeRoy и Bernstein [7] предложиха формула с молекулни константи, подходящи за описанието на асимптотични нива на двуатомна молекула - така нареченото Near Dissociation Expansion (NDE) ((2.74) - в дисертацията). Някои от тези константи бяха свързани с дисперсните коефициенти (C_3 , C_6 и т.н.), така че този формализъм изгради мост между спектроскопските наблюдения (честоти на линии, енергии на нива) и дисперсните коефициенти, които определят взаимодействието между атомите на големи междуядрени разстояния.

Асимптотичната част от потенциала може да бъде апроксимирана с различни математически изрази. Те са обсъдени в дипломната работа. Най-важната част идва от взаимодействието на различните индуцирани мултиполни моменти:

$$U_{LR}(R) = D_e - \sum_n \frac{C_n}{R^n} \quad (0.1)$$

и това е може би единствената част от молекулярния потенциал, за която може да се изведе реалистичен и сравнително точен израз. При по-малки R други взаимодействия допринасят за потенциала, които зависят от електронната конфигурация на атомите и всички свързани взаимодействия: кулоново взаимодействие, спин-орбитално, спин-спин и други. Не съществуват физични модели в тази област, с изключение на това, че близо до минимума, потенциалът може да бъде апроксимиран с парабола и на това приближение се основава понятието за равновесни молекулни константи.

В рамките на дисертацията са представени няколко аналитични функции, често използвани за моделиране на потенциали с форма, близка до тази на Морз. При някои от тях функцията асимптотично се доближава до израза при големи разстояния като $R \rightarrow \infty$. При други, потенциалната функция за къси и средни разстояния се прекъсва за някакво междинно R и след това към нея се присъединява частта за големи разстояния. И двата подхода са разгледани в дисертацията. Въпросът е колко надеждно може да се определи асимптотичната част от потенциала от ограничен набор от експериментални данни, с които

обикновено разполагаме. Важността на този въпрос не може да се подценява, тъй като получените потенциални криви се използват не само за моделиране и възпроизвеждане на експерименталните данни. Често потенциалът може да се използва от други групи за пресмятане на скорости на фотоасоциация, дължини на разсейване, резонанси на Фешбах и т.н. Те трябва да знаят колко надежден е намереният емпиричен потенциал. За съжаление, често получените потенциали се публикуват такива, каквито са и няма надеждни оценки за тяхната точност. В същото време подобни оценки съвсем не са тривиални. Връзката между потенциалната функция и експерименталните енергии е сложна и анализът на разпространението на грешката не е тривиален. Фитовете са силно нелинейни, тъй като експерименталните наблюдения се моделират не директно от моделна функция, а чрез решенията на радиалното уравнение на Шрьодингер, където е вмъкната потенциалната функция. Самото уравнение на Шрьодингер обаче е приближение и точността на съвременната спектроскопия е достатъчно висока, за да открие отклонения от това приближение. В някои случаи отклоненията могат да бъдат отчетени ефективно чрез поправки, в други случаи – приближението на едноканалното уравнение на Шрьодингер е невалидно и наблюденията трябва да бъдат моделирани чрез изчисления на няколко свързани канали. Така че изграждането на физически последователен модел вече е предизвикателство, което изисква достатъчно опит.

След като моделът бъде приет, може да се извърши анализ на грешките. Тук проблемите са два. Първо, дали да използваме матрицата на вариациите и ковариациите, както при обичайните линейни модели, или да приложим по-сложни (и отнемачи повече време) техники като Монте-Карло. Вторият и по-общ проблем е дали оценяваме неопределеността на потенциалната крива (или нейната енергия на дисоциация, или коефициента C_6) или оценяваме неопределеността в рамките на вече приета функционална форма. Например, можем да напаснем експериментални данни с функция на Морз и след това можем да определим неопределеността на енергията на дисоциация D_e . Тази неопределеност обаче е свързана с функцията на Морз (и експерименталните данни) и не идва САМО от експерименталните данни. Това е проблемът с моделните зависимости при оценките на грешките. В идеалната ситуация бихме искали да докладваме неопределености, които са (поне до голяма степен) свободни от избора на потенциална функция. Имайки това предвид, ние ще определим:

Цели на дисертацията

Сред потенциалните функции в литературата ние избираме модела Morse/Long-Range [8], който има вградено асимптотично поведение и вече е известен с това, че има добри екстраполационни свойства. Ние ще изследваме тези свойства чрез моделиране на висококачествени експериментални данни за основното състояние на калциевия димер. Това състояние е изследвано експериментално още през 2002 [9] и 2003 [10]. Освен това

точни оценки на дисперсните коефициенти са налични от различни теоретични [11] и експериментални източници [12], [13], [10]. Основното състояние на $^{40}\text{Ca}_2$ няма свръхфина структура (ядрения спин за ^{40}Ca е $I=0$) и всички възбудени състояния са достатъчно отдалечени, така че подходът с един канал вече е доказано, че е адекватен.

(i) Трябва да разработим методология как да оценим неопределеността на основните моделни параметри на асимптотичната част на потенциала: енергия на дисоциация D_e и водещ дисперсен коефициент C_6 , свързани САМО с точността и състава на експерименталните данни, а НЕ с избора на MLR модел.

Ако успеем да оценим реалните неопределености, тогава можем да зададем въпроси относно екстраполационните свойства на формата MLR.

(ii) Как неопределеностите на D_e и C_6 от матрицата на вариациите и ковариациите да бъдат сравнени с реалните неопределености?

(iii) Колко точно може да се определи D_e и C_6 при ограничен набор от експериментални данни? Вградената асимптотична форма в MLR предполага, че тези оценки трябва да са по-точни, отколкото при други потенциални форми.

Често експерименталните данни могат да се комбинират с теоретични изчисления, за да се направят по-добри спектроскопски модели. Например познаването на C_8 и C_{10} от теорията, дори до 10-20% неопределеност може да помогне за значително подобряване на неопределеността на D_e и C_6 .

(iv) И така, ще изследваме неопределеностите на D_e и C_6 в зависимост от състава на асимптотичния модел (броя на коефициенти) и ще проучим до каква степен теоретичните предсказания могат да намалят неопределеностите.

Теория

Глава 2 Енергетични нива на двуатомни молекули

В тази глава са представени основните понятия и теорията на структурата на енергетичните нива на двуатомните молекули.

Показано е, че чрез разделяне на радиални и ъгови променливи (подобно на случая на водороден атом) задачата за двуатомната молекула може да се сведе до радиалното уравнение на Шрьодингер (RSE):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} (J(J+1) - \Omega^2) + U(R) \right] \Psi_{vJ}(R) = E_{vJ} \Psi_{vJ}(R) \quad (0.1)$$

$J(J+1)$ – собствена стойност на квадрата на оператора за пълен ъгов момент \hat{J}^2
 Ω – проекция на J върху междуядрената ос, v и J - вибрационни и ротационни квантови числа. $U(R)$ е кривата на потенциалната енергия, която е зависимо от R решение на електронното уравнение на Шрьодингер.

Inverted perturbation approach (IPA)

IPA е напълно квантов механичен метод, който оптимизира параметризиран PEC по такъв начин, че неговите собствени енергии от RSE да са в съответствие с експерименталните наблюдения в рамките на тяхната неопределеност. Методът е точен, когато експерименталните данни може да се моделират с едноканално RSE.

От експеримента имаме някакъв набор от енергитични нива $E_{vJ}^{experiment}$ и след това вземаме приближение за PEC (ab initio или RKR), вмъкваме го в уравнението на Шрьодингер и получаваме $E_{vJ}^{calculate}$:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + U(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) \right) \chi_{vJ}(R) = E_{vJ}^{calculate} \chi_{vJ}(R) \quad (0.2)$$

Търсим поправка $\delta U(R)^{Correction}$ към първоначалната потенциална крива, така че изчислените нива $E_{vJ}^{calculate}$ да съвпадат с $E_{vJ}^{experiment}$ по смисъла на приближението на най-малките квадрати (LSA):

$$U(R)^{True} = U_0^{Approximation} + \delta U(R)^{Correction} \quad (0.3)$$

Ако корекцията е малка, може да напишем, че отместването на енергийните нива, дължащо се на поправката, може да бъде изчислено чрез използване на първия ред на теорията на пертурбациите:

$$\Delta E_{vJ} = \langle \chi_{vJ}^0 | \delta U(R) | \chi_{vJ}^0 \rangle = \sum_i a_i \langle \chi_{vJ}^0 | \delta_i(R) | \chi_{vJ}^0 \rangle \quad (0.4)$$

Следователно, знаейки приблизителната вибрационна вълнова функция от уравнението на Шрьодингер, можем да намерим тази поправка. Тя може да бъде записана като линейна комбинация от известни базисни функции $\delta_i(R)$.

$$\delta U(R) = \sum_i a_i \delta_i(R) \quad (0.5)$$

Тези $\delta_i(R)$ са известни функции и a_i са неизвестни коефициенти.

И така, виждаме, че поправката на енергетичното ниво поради промяната на потенциалната крива може да бъде записана като линейна комбинация от известни величини $\langle \chi_{vJ}^0 | \delta_i(R) | \chi_{vJ}^0 \rangle$.

Експерименталната енергия трябва да бъде равна на коригираните енергетични нива, така че:

$$E_{vJ}^{experiment} = E_{vJ}^{0 approx} + \Delta E_{vJ} = E_{vJ}^0 + \sum_i a_i \langle \chi_{vJ}^0 | \delta_i(R) | \chi_{vJ}^0 \rangle \quad (0.6)$$

Накрая, проблемът се свежда до решаване на система от линейни уравнения в LSA смисъл:

$$E_{vJ}^{expe} - E_{vJ}^{0 approx} = \Delta E_{vJ} = \sum_i a_i K_{vJi} \leftrightarrow \vec{b} = \vec{A} \cdot \vec{a} \quad (0.7)$$

Решението \vec{a} ни дава по-добро приближение за РЕС $U^1(R) = U^0(R) + \sum_i a_i \delta_i(R)$ и цялата процедура може да се повтори, докато се постигне достатъчно съгласие с експериментите.

Обикновено $U(R)$ и $\delta U(R)$ могат да имат произволна функционална форма, както в оригиналните статии на Косман и Хинце [3] и Видал и Шайнграбер [4]. Тогава обаче възниква въпросът как те да бъдат добавени към нулевото приближение.

Ако имаме гъвкава функционална форма, която е в състояние да представи търсената РЕС, $U(R, \vec{a})$, възможно е да се изведе прост израз за корекцията $\delta U(R)$ чрез реда на Тейлър:

$$U(R, \vec{a}) \approx U(R, \vec{a}_0) + \sum_i \frac{\partial U(R)}{\partial a_i} (a_i - a_i^0) \quad (0.8)$$

Тук $U(R, \vec{a}_0)$ е първоначалният потенциал и:

$$\delta U(R) = \sum_i \frac{\partial U(R, \vec{a}_0)}{\partial a_i} \cdot (a_i - a_i^0) \quad (0.9)$$

Очевидно $\delta_i(R) = \frac{\partial U(R, \vec{a}_0)}{\partial a_i}$ и търсим корекцията $\Delta \vec{a}_i = \vec{a}_i - \vec{a}_i^0$.

Асимптотична част от РЕС

Подходящо е потенциалът да се раздели на три важни части: малки, средни и големи междуядрени разстояния. В междинния диапазон (средни R), около равновесното разстояние, доминира ковалентната връзка. При малки междуядрени разстояния ядреното отблъскване е съществено и то съответства на стръмната отблъскваща стена на РЕС. Асимптотичната част започва от достатъчно големи R и отива до безкрайност, където атомите не взаимодействат, а електронната вълнова функция е произведение на атомните вълнови функции.

Взаимодействията в асимптотичната област се дължат главно на различни електрични мултиполни моменти, които атомите индуцират един в друг чрез слаби кулонови взаимодействия [14]. Най-важни са диполният, квадруполният и октуполният момент.

След това, като се използва теорията на пертурбациите от втори порядък може да се покаже, че общата форма на асимптотичния потенциал е:

$$U_{LR}(R) = D_e - \sum_n \frac{C_n}{R^n}, \quad (0.10)$$

където D_e е енергията на атомната асимптота; C_n са така наречените дисперсни коефициенти (или още Long range coefficients); R е междуядреното разстояние. Видът на водещия коефициент зависи от атомните състояния, до което молекулата дисоциира. Подробна информация за водещите членове в (2.10) може да бъде намерена в [15].

Коефициентите на големи разстояния са обект както на теоретични изчисления [16], [17], [18], [19], така и на експериментални изследвания [10], [20]. Тяхното значение е огромно, тъй като те са свързани с единствената част от молекулните потенциали, за които съществува точна аналитична функционална форма (2.10). Често възниква въпросът откъде точно започва асимптотичната част от потенциала? Не може да се даде точен отговор, но R. J. LeRoy в [15] предложи оценка за определяне на стойността на междуядреното разстояние, след което редът (2.10) става валиден. Очаква се това да стане за разстояния между двата атома, по-големи от така наречения радиус на LeRoy R_{LR} , даден от:

$$R_{LR} = \left[\langle r^2 \rangle_A^{\frac{1}{2}} + \langle r^2 \rangle_B^{\frac{1}{2}} \right] \quad (0.11)$$

където $\langle r^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ е корен квадратен от средната стойност на квадрата на радиус-вектора на външния електрон на атома.

Глава 3 Експериментално определяне на PEC

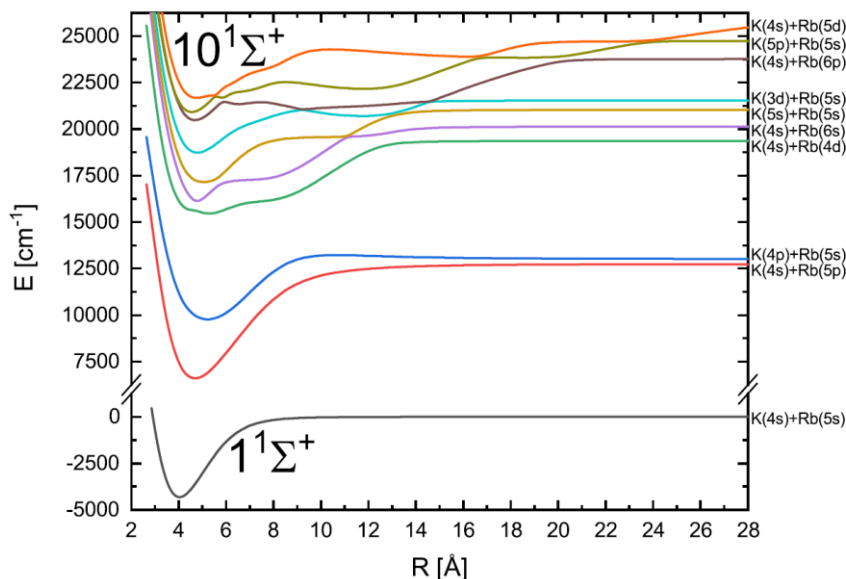
Мотивация

Както вече беше казано, кривата на потенциалната енергия е понятие от нулевото приближение при моделиране на енергетичните нива на двуатомните молекули. В много случаи този подход е доста точен и позволява да се възпроизведат експерименталните наблюдения с точност до $0.01 - 0.001 \text{ cm}^{-1}$, т.е. около 1 *ppm*. Освен това моделът може лесно да бъде разширен чрез свързване на няколко електронни състояния, като се вземат предвид различни пертурбации и да бъде постигната подобна и дори по-добра точност [21], [22], [23], [24].

Тази глава от дисертацията е посветена на различни математически изрази, използвани за изразяване на PEC като функция на R и параметри на модела $\{\alpha_i\}$, които трябва да бъдат коригирани по такъв начин, че PEC да възпроизвежда експерименталните наблюдения E_{vJ}^{exp} в рамките на техните неопределености. Връзката между α_i и E_{vJ}^{exp} е чрез радиалното уравнение на Шрьодингер, така че по подразбиране моделът не е линеен и трябва да се вземат мерки за решаване на всички възможни проблеми, свързани с напасването на нелинейни модели.

Общи изисквания към емпиричните потенциални криви

Първото и очевидно изискване към математическия израз за $U(R, a)$ е да бъде достатъчно гъвкав и да може точно да апроксимира всяка реалистична форма. На Фигура 3.1 могат да се видят като пример кривите на адиабатната потенциална енергия за първите десет $^1\Sigma^+$ електронни състояния на KRb.



Фигура 3. 1: Криви на адиабатната потенциална енергия за (1–10) $^1\Sigma^+$ електронни състояния на молекулата KRb от [25].

В този пример могат да се видят криви с „правилни“, подобни на Морз форми, PEC с отблъскваща асимптота и бариера (състоянието (3) $^1\Sigma^+$), състояния с плосък участък ((5) и (6) $^1\Sigma^+$ състояние), два минимума (състоянието (7) $^1\Sigma^+$) и други още по-сложни форми.

Очевидно твърде прости модели като потенциала на Морз:

$$U_{Mo}(R) = D_e[1 - e^{-\beta(R-R_e)}]^2, \quad (3.1)$$

параметризирани само с 3 параметъра, са твърде нееластични, за да опишат дори „обикновените“ потенциали на основните състояния. На другия екстремум са безкрайните редове от базисни функции (за предпочитане ортогонални) като този на Дънам за PEC:

$$U(R) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \frac{(R - R_e)^i}{R_e^i} \quad (3.2)$$

Те са гъвкави, но и безполезни, защото безкрайното сумиране е непрактично.

Второто изискване към модела на PEC е да се осигури правилното асимптотично поведение, а именно:

$$U(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \text{const} \quad (3.3)$$

$$U(R) \xrightarrow{R \rightarrow 0} \infty \quad (3.4)$$

Третото изискване, въпреки че не е строго необходимо, е потенциалната крива да бъде гладка и диференцируема. Радиалното уравнение на Шрьодингер може да се реши и с негладки и недиференцируеми потенциали. Естеството на проблема обаче, приближението на Борн-Опенхаймер, което позволява да се отдели движението на електроните от това на ядрата, предполага плавно изменение на електронната енергия с R . От практическа гледна точка, повечето от използваните числени методи за решаване на RSE са много по-ефективни и точни, ако PEC е гладка и диференцируема.

R.J. LeRoy [8] също се опитва да предостави някои насоки относно функциите с правилно поведение, които да се използват за кривите на потенциалната енергия. Според [8] функцията трябва да отговаря на следните критерии:

- Трябва да е достатъчно гъвкава, за да описва много големи набори от данни с висока разделителна способност с експериментална точност.
- Трябва да се държи добре, без неправилна екстраполация извън региона, където експерименталните данни са най-чувствителни.
- Трябва да бъде гладка и непрекъсната навсякъде и да включва правилното теоретично известно асимптотично поведение на големи разстояния.
- Трябва да бъде компактна и да се определя от сравнително малък брой параметри.

Трудно е да се изпълнят всички тези изисквания в една единствена потенциална форма. Всъщност такъв модел досега не е предлаган в литературата. Аналитичните модели лесно изпълняват третото изискване, но е трудно да се комбинират гъвкавост и правилно асимптотично поведение. Точковите модели, например, са много гъвкави, но нямат добре дефинирано асимптотично поведение и не са безкрайно диференцируеми. В следващия раздел са представени някои от успешните модели, използвани в литературата.

Аналитични потенциали

В тази глава на дисертацията са представени подробно няколко аналитични потенциални форми. Това са:

- Морзов потенциал
- Ленард-Джоунс потенциал
- Разширен Морзов осцилатор
- Потенциал на Морз-Ленард-Джоунс
- Потенциал на Morse-Long-range
- Полиноми на Чебишев
- Полиноми от Хановер
- Сплайн форма

Морзов потенциал

Морзовият потенциал $U_{Mo}(R)$ е една от най-простите аналитични форми. Това е сбор от привличащи и отблъскващи експоненциални членове:

$$U_{Mo}(R) = D_e [e^{-2\beta(R-R_e)} - 2e^{-\beta(R-R_e)} + 1] = D_e [1 - e^{-\beta(R-R_e)}]^2 \quad (3.5)$$

Уравнението на Шрьодингер може да бъде решено аналитично за този потенциал, когато $J = 0$. Собствените вибрационни енергии са:

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 \quad (3.6)$$

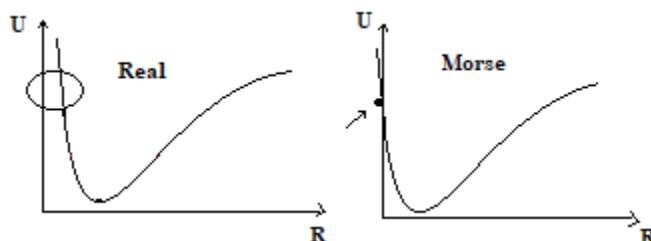
И ω_e и $\omega_e x_e$ са пряко свързани с параметрите като:

$$\omega_e = \left(\frac{\beta}{2\pi}\right) \sqrt{2D_e/m} \quad (3.7)$$

$$\omega_e x_e = \frac{\omega_e^2}{4D_e} \quad (3.8)$$

Този потенциал е прост, лесен за напасване и се използва широко в експерименти с ниска разделителна способност, където не е необходима висока точност и гъвкавост. Има реалистична форма близо до минимума и отчита анхармоничността [26]. Той обаче има

недостатъци: (i) Експоненциалната форма не се вписва в обратната степенна зависимост на потенциалите на големи разстояния и (ii) отблъскващият клон също е нефизичен, тъй като има крайна стойност при $R=0$.



Фигура 3. 2: Разликата във формата на истинския PEC и Morse PEC

Потенциал на Ленард-Джоунс

Това е потенциална форма $U_{Le-Jo}(R)$ с привличащи и отблъскващи членове с обратна степенна зависимост:

$$U_{Le-Jo}(R) = \frac{C_m}{R^m} - \frac{C_n}{R^n} + D_e = D_e \left[\frac{n}{m-n} \left(\frac{R_e}{R}\right)^m - \frac{m}{m-n} \left(\frac{R_e}{R}\right)^n + 1 \right] \quad (3.9)$$

където и двете цели числа са положителни ($m > n$). Потенциалът U_{Le-Jo} няма аналитични изрази за вибрационните и ротационните енергии, но също така се използва широко поради простотата на формата (особено за фиксиран параметър $m = 2n$) и защото позволява да се осигурят търсените екстраполационни свойства, като се зададе n равно на степента на първия ненулев член в:

$$U(R) = D - \sum_m \frac{C_m}{R^m} \quad (3.10)$$

Въпреки своята простота, потенциалът също не е точен и в настоящия си вид обикновено се използва само за приблизителни оценки. Този потенциал има предимство пред потенциала на Морз и това е неговото реалистично асимптотично поведение при $R \rightarrow 0$ и $R \rightarrow \infty$. Той е подходящ за моделиране на слабо свързани Ван дер Ваалсови молекули [26].

Разширен Морзов осцилатор

Възможно е да се замени константата в експонентата на Морзовата функция със степенен ред като този:

$$\beta = \beta(R) = \beta_0 + \beta_{1y}R + \beta_{2y}R^2 + \beta_{3y}R^3 + \dots \beta_{ny}R^n \quad (3.11)$$

Специалното предимство на тази форма е, че потенциалът запазва общата форма на потенциала на Морз и са необходими само малки и плавни вариации в $\beta(R)$, за да се даде достатъчно гъвкавост, за да се опише формата на реалните молекулни потенциали. Полиномното разширение в прости степенни редове може да доведе до проблеми със сходимостта, когато са включени много членове, така че тази обобщена форма на потенциала на Морз се използва рядко.

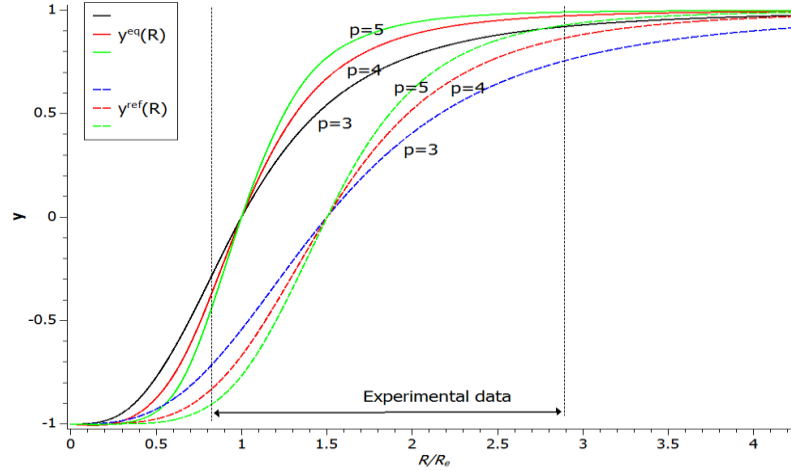
Възможно решение [8] е да се замени полиномното развитие с:

$$\beta_{EMO}(R) = \sum_{i=0}^{N_\beta} \beta_i^{EMO} \cdot y_p^{eq}(R)^i \quad (3.12)$$

Където приведената променлива y е комбинация от R , равновесно разстояние R_e и целочислен параметър p :

$$y_p^{eq}(R) = \frac{R^p - R_e^p}{R^p + R_e^p} \quad (3.13)$$

Идеята зад тази променлива може да се види на фигура 3.3.



Фигура 3.3: Диаграма на радиалните променливи $y^e(R)$ (плътни криви) и $y^{ref}(R)$ (пунктирани криви) за различни p .

Променливата $y(R)$ притежава свойството при $R \rightarrow 0$ и $R \rightarrow \infty$ да достига крайни стойности от ± 1 , така че коефициентите в разлагането също ще имат крайни стойности. На фигурата е посочен и обичайният диапазон от експериментални данни. Може също да се покаже, че при голямо R променливата y става:

$$y_p^{eq} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 1 - 2 \left(\frac{R_e}{R} \right)^p \quad (3.14)$$

Следователно, тя може да има желаното поведение на големи междудрени разстояния. За $p=6$ обаче променливата y става твърде нееластична, различна е от ± 1 само в един много тесен диапазон от R . На Фигура 3.3 са показани криви до $p=5$ и за y_p^{eq} може да се заключи, че за $p=5$ променливата е почти постоянна при около $2R_e$, което означава, че желаното поведение на дълги разстояния се достига твърде рано.

За да решат този проблем, в някои статии вместо R_e , авторите използват R_{ref} , параметър малко по-голям от R_e . Това представяне на Сохон и Најџеорџиу е важно развитие в моделирането на потенциални функции, което води до компактна и гъвкава функция, която може да добре да опише регулярни потенциални ями [27], [28], [29]. На фигура 3.3 може да се види, че чрез замяна на R_e с R_{ref} е възможно да се постигне значителна вариация на y_p^{Ref} в целия диапазон на R , покрит от експерименталните данни.

В ранните трудове на Сохон и Најџеорџиу експоненциалният коефициент на функцията на Морз е представен чрез прост степенен ред. По-късно беше доказано, че това е неподходящо, тъй като това означава, че при $r \rightarrow \infty$ полиномът ще се доближи до $+\infty$ или $-\infty$ (което зависи от математическия знак от най-високия порядък на коефициента на разширение). Следователно, предлаганият модел с y е по-удачен [30], [31], [32].

Разширеният Морзов осцилатор (ЕМО) се нарича моделът:

$$V_{EMO}(r) = D_e(1 - e^{-\beta(r)(r-r_e)})^2 \quad (3.15)$$

$$\beta(r) = \beta_{EMO}(r) = \sum_{i=0}^N \beta_i (y_p^{ref}(r))^i \quad (3.16)$$

$$y_p^{ref}(r) = y_p(r; r_{ref}) = \frac{r^p - (r_{ref})^p}{r^p + (r_{ref})^p} \quad (3.17)$$

Във всички настоящи публикувани статии, които използват този модел, в променливата y $r_{ref} \equiv r_e$. Въпреки това, в най-новата работа, използвайки свързания с настоящия модел „MLR“ (който ще бъде описан по-долу), демонстрира, че промяната на референтното разстояние r_{ref} на стойност, по-голяма от r_e , обикновено в диапазона $1.2 r_e - 1.5 r_e$, позволява да се осигури по-голяма гъвкавост и по-точни потенциални функции, които изискват значително по-малък брой коефициенти β_i . За по-подробна информация виж [33], [34].

Освен това, в редица анализи на емпирични данни е използвана ЕМО потенциалната форма, даваща точни аналитични потенциални функции, които напълно възпроизвеждат експерименталните данни. Получени са много добри оценки на равновесното разстояние r_e , както и реалистична оценка на дълбочината на потенциалната яма (чрез напасване на параметъра D_e).

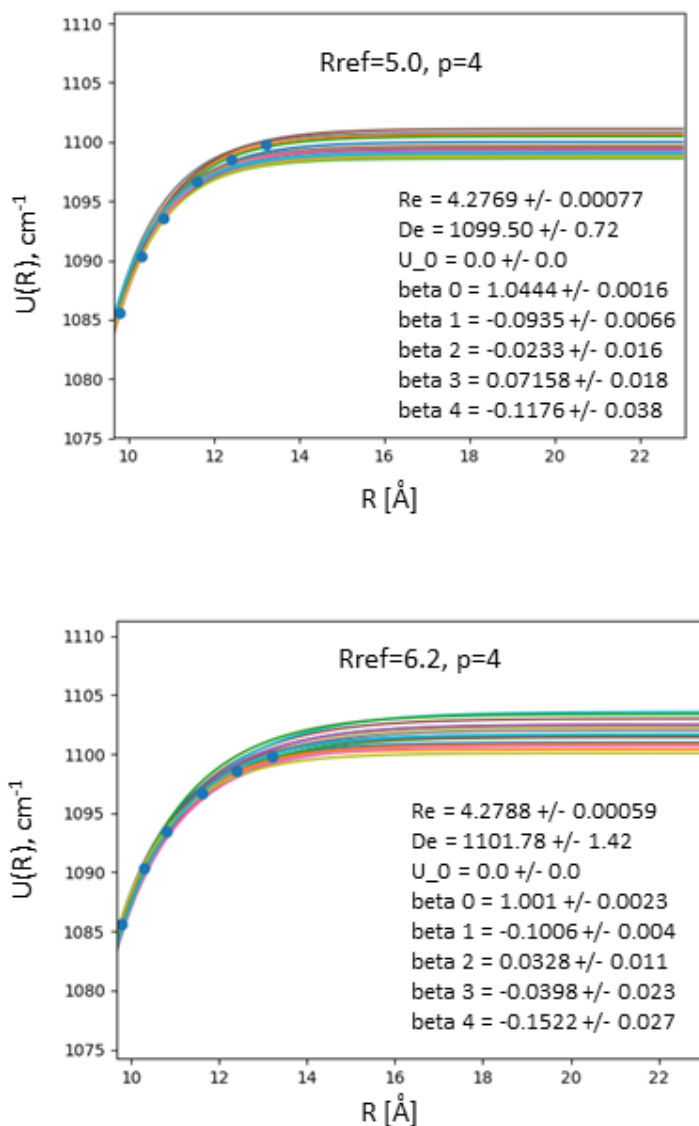
Екстраполационни свойства на функцията ЕМО

Експоненциалния тип на тази потенциална функция означава, че тя не може да включва обратното степенно поведение, което е характерно за всички междуатомни потенциали на големи разстояния. ЕМО формата е разумна за молекулярни състояния с прости потенциали на една яма, за които не са известни реалистични оценки на водещите C_m коефициенти. Независимо от това, ако стойностите на коефициентите C_m са известни, винаги е по-добре да се включат в потенциала теоретично предсказаните коефициенти, като се използва функция с подходяща асимптотика (вижте раздела MLR).

На фигура 3.4 показваме проста ЕМО форма само с 4 β_i коефициента, напаснати към емпирични точки на потенциала на основното състояние на Ca_2 от [35] с $R \in [3.09 \text{ \AA}, 13.2 \text{ \AA}]$. И в двата случая $p = 4$, но ние избрахме различни $R_{ref} = 5.0 \text{ \AA}$ и 6.2 \AA . За да проверим екстраполационните свойства на модела, извършихме Монте-Карло симулация, като добавихме малки отклонения към емпиричната точка (със стандартно отклонение от 1 cm^{-1}

1) и отново напаснахме потенциалите. Стойностите на параметрите и техните неопределености са оценени въз основа на 50 симулации.

Може да видим, че вариацията в D_e е в разумни граници, но оценките за $R_{ref} = 5.0 \text{ \AA}$ и $R_{ref} = 6.2 \text{ \AA}$ се различават с 2.3 cm^{-1} , което е по-голямо от изчислените неопределености. Очевидно корелациите между параметрите на модела са силни и не трябва да се разчита на оценените неопределености само от едно семейство ЕМО функции. В допълнение, наборът $R_{ref} = 5.0 \text{ \AA}$ изглежда достига асимптотичното поведение твърде бързо, по-бързо, отколкото се изисква от експерименталните данни.



Фигура 3. 4: Поставяне на две ЕМО функции с различни R_{ref} to емпирични точки на Ca_2X състоянието [35] (плътни кръгове). И за двата модела $p=4$. За повече подробности вижте текста.

Морз-Ленард-Джоунс

През 2000 г. е представен нов аналитичен модел за двуатомни молекули [36], който има същата гъвкавост, ефективност и компактност, дадени от потенциалите на Морз с променлив показател, но който може също така да включва правилното поведение на големи разстояния. Този нов модел е обобщение на функцията на **Ленард-Джоунс** от вида $(2n, n)$:

$$U(R) = D_e \left[1 - \left(\frac{R_e}{R} \right)^n \right]^2 \quad (3.18)$$

В оригиналната статия [36] тази потенциална функция е наречена „модифициран осцилатор на Ленард-Джоунс“, за да подчертае асимптотичното поведение с обратна степенна зависимост. По-късно авторите предефинират основния термин на съкращението MLJ. Това е точен модел за потенциали с един минимум, но не притежава необходимата гъвкавост за представяне на прецизна експериментална информация. Това е причината функцията да бъде модифицирана по този начин:

$$U(R) = D_e \left[1 - \left(\frac{R_e}{R} \right)^n \phi(R) \right]^2, \quad (3.19)$$

където $\phi(R)$ е модифицираща функция. Използва се за привеждане на потенциала в по-добро съответствие с експерименталните данни. Анализът показва, че тази функция не може да бъде ефективно представена със степенни функции. На свой ред експоненциалното представяне $\phi(R) = \exp[-\beta_{MLJ}(z) \cdot z]$, където $z = \frac{R-R_e}{R+R_e}$ е нова променлива, изглежда по-подходящо. И така, потенциалът на MLJ е записан в следната форма:

$$U_{MLJ}(R) = D_e \left[1 - \left(\frac{R_e}{R} \right)^n e^{-\beta_{MLJ}(z)z} \right]^2 \quad (3.20)$$

Когато $R \rightarrow \infty$ ($z \rightarrow 1$), MLJ потенциалът приема тази форма:

$$U(R) = D_e - 2D_e \left(\frac{R_e}{R} \right)^n e^{-\beta_\infty} = D_e - \frac{C_n}{R^n} \quad (3.21)$$

Адекватният избор на степента n определя правилните теоретично очаквани екстраполационни свойства.

Константата в (3.21) показва, че $\beta_{MLJ}(z)z$ може да се изрази като функция, която естествено ще се доближи до крайна стойност когато $R \rightarrow \infty$ ($z \rightarrow 1$). Записваме най-простия начин като степенен ред в z :

$$\beta_{MLJ}(z) = \sum_{m=0}^M \beta_m z^m \quad (3.22)$$

Където:

$$\lim_{z \rightarrow 1} \beta_{MLJ}(z) = \sum_{m=0}^M \beta_m \quad (3.23)$$

Този потенциал на MLJ е успешно тестван за някои реални молекулярни състояния, например в [37]; Rb_2 потенциал на основно състояние. Доказано е, че е достатъчно гъвкав, за да опише точните експериментални данни от лазерно индуцирана флуоресценция с точност около до 0.002 cm^{-1} .

Morse-Long-Range

Функцията Morse-Long-Range се основава на MLJ (вижте раздел 3.3.4 в дисертацията) чрез добавяне на желаното поведение за големи разстояния. Общата форма на MLR потенциала е [12], [8]:

$$V_{MLR}(r) = De \left(1 - \frac{U_{LR}(r)}{U_{LR}(r_e)} e^{-\beta(r) \cdot y_p^{eq}(r)} \right)^2 \quad (3.24)$$

където

$$y_p^{eq}(r) = \frac{r^p - (r_e)^p}{r^p + (r_e)^p} \quad (3.25)$$

$$y_p^{ref}(r) = \frac{r^p - (r_{ref})^p}{r^p + (r_{ref})^p} \quad (3.26)$$

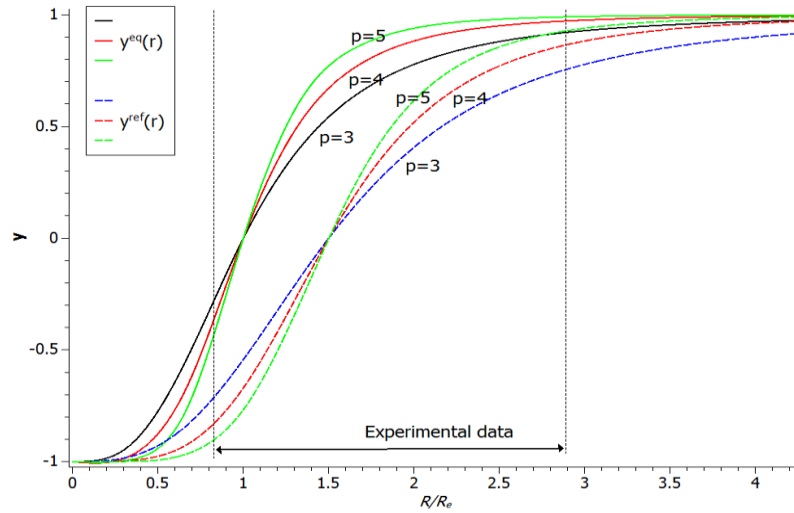
$$\beta(r) = \beta_{MLR}(r) = y_p^{ref}(r)\beta_\infty + [1 - y_p^{ref}(r)] \sum_{i=1}^N \beta_i [y_q^{ref}(r)]^i \quad (3.27)$$

$$u_{LR}(r) = \frac{C_{m_1}}{r^{m_1}} + \frac{C_{m_2}}{r^{m_2}} + \dots, \quad (3.28)$$

и

$$\beta_\infty \equiv \lim_{r \rightarrow \infty} \{\beta(r) \cdot y_p^{eq}(r)\} = \lim_{r \rightarrow \infty} \{\beta(r)\} = \ln \left(\frac{2D_e}{u_{LR}(r_e)} \right) \quad (3.29)$$

Идеята зад променливите $y_p^{eq}(r)$ и $y_p^{ref}(r)$ може да се види на фигура 3. 5.



Фигура 3.5: График на радиалните променливи $y_p^{eq}(r)$ (плътни криви) и $y_p^{ref}(r)$ (пунктирани криви) за различни p .

Променливата $y(r)$ има желаното свойство, при $r \rightarrow 0$ и $r \rightarrow \infty$ да достига крайни стойности от ± 1 , така че коефициентите в разширението също ще имат крайни стойности. Посочен е и обичайният диапазон от експериментални данни. Може също да се покаже, че при голямо R променливата y става:

$$y_p^{eq} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 1 - 2 \left(\frac{R_e}{R} \right)^p \quad (3.30)$$

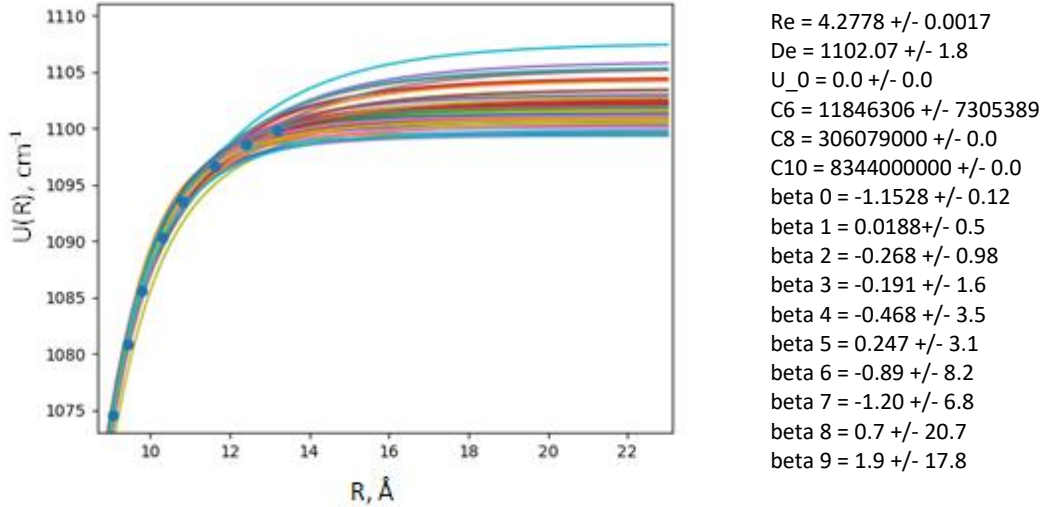
Обикновено r_{ref} , p , q и N са фиксирани, докато β_i , D_e , C_m , r_e могат да бъдат напаснати към експерименталните данни. Около своя минимум (r_e) функцията запазва „Морзов“ характер, тъй като при $r = r_e \frac{U_{LR}(r)}{U_{LR}(r_e)} = 1$. На големи междуядрени разстояния

$$V_{MLR}(r) \simeq \mathfrak{D}_e - u_{LR}(r) + \mathcal{O}\left(\frac{u_{LR}^2}{4\mathfrak{D}_e}\right) \quad (3.31)$$

Това прави функцията MLR много привлекателна, съчетаваща поведение, подобно на потенциала на Морз, и правилна асимптотика на големи разстояния. Изразът за $\beta(r)$ съдържа степени на r , които могат да повлияят на асимптотичната форма (3.31). Следователно степента p трябва да отговаря на условието [8]:

$$p > m_{last} - m_{first} \quad (3.32)$$

където m_{last} и m_{first} са степените на първия и последния дисперсионен член в реда на големи разстояния. Например $m_{first} = 6$ и $m_{last} = 10$, $p > 4$. Няма ограничения за стойността на q , обикновено стойността му се избира да е по-малка от p .



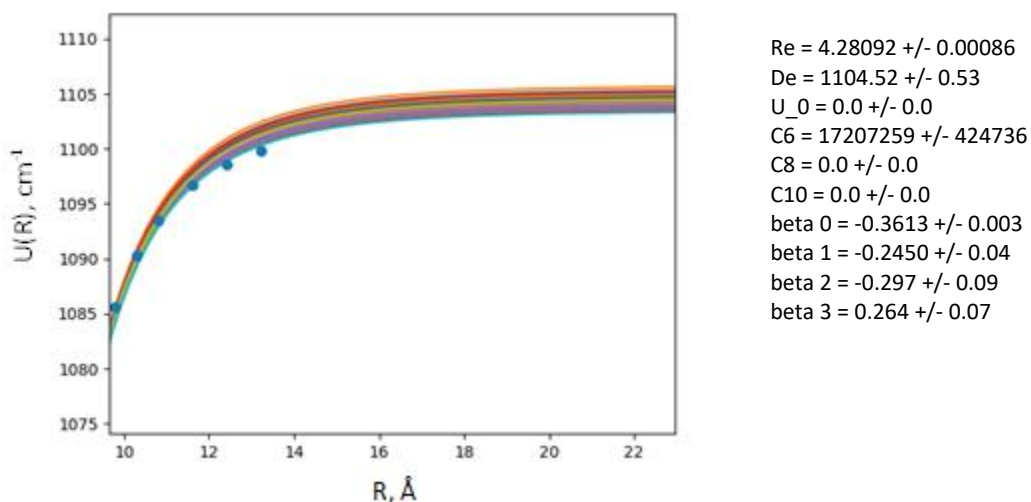
Фигура 3.6: Напасване на MLR функция с 10 параметъра към емпирични точки на $Ca_2 X$ състоянието [35] (плътни кръгове). $p=7$, $q=4$, $r_{ref} = 5.5 \text{ \AA}$. За повече подробности вижте текста.

На фигура 3.6 показваме MLR функция с $p=7$, $q=4$ и $r_{ref} = 5.5 \text{ \AA}$. Беше извършена Монте-Карло симулация, както за MLJ потенциала (раздел 3.3.3 в Дисертацията) чрез добавяне на синтетичен шум към емпиричните точки (със стандартно отклонение от 1 cm^{-1}) и бяха оценени получените параметри на модела и техните неопределености. Напасването

практически не зависи от C_8 и C_{10} , поради което стойностите им остават непроменени. Съществуват силни корелации между параметрите. Вариацията им е значително по-голяма от самите стойности.

Ако намалим броя на коефициентите до 4 (вижте Фигура 3.4), намерените параметри са много по-ограничени. Тук C_8 и C_{10} са фиксирани на нула, без да се намалява значително качеството на напасването. Стойността на D_e обаче е надценена и последните три експериментални точки се отклоняват значително.

Очевидно, когато се използва функционалната форма на MLR, трябва да се внимава с броя на параметрите. Изборът на фиксирани параметри (p, q, R_{ref}) също трябва да се вземе предвид при изследване на екстраполационните свойства.



Фигура 3.7: Напасване на MLR функция с 4 параметъра към емпирични точки на Ca_2 X състоянието [35] (плътни кръгове). $p=7, q=4, r_{ref} = 5.5 \text{ \AA}$. За повече подробности вижте текста.

Полиноми на Чебишев

В своята статия [38] авторите прилагат различен подход за дефиниране на аналитичната потенциална функция. Вместо да използват известни потенциални форми като потенциалите на Морз и Ленард-Джоунс и да ги модифицират, за да добавят известна гъвкавост, те използват серия от полиноми на Чебишев, наречени Разлагане с полиноми на Чебишев (CPE). Тези полиноми са ортогонални, така че се очаква, коефициентите на разложението да бъдат по-малко корелирани, което често е проблем за други аналитични форми. Потенциалът има формата:

$$V_{CPE}(r) = U_{\infty} - \frac{\sum_{k=0}^{N_c} c_k T_k(y_p)}{1 + (r/r_{ref})^n} \quad (3.33)$$

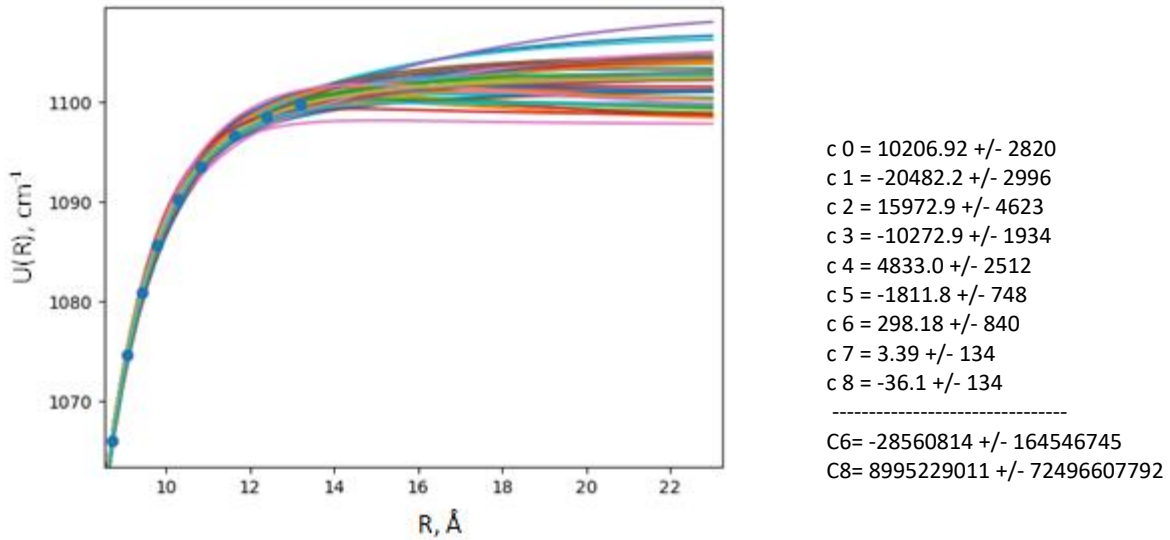
Тук n е положително цяло число. Функциите $T_k(y)$ са полиномите на Чебишев от първи род, а променливата $y_p(r) \in [-1, 1]$ е:

$$y_p(r; r_{min}; r_{ref}) = \frac{r^p - r_{ref}^p}{r^p + r_{ref}^p - 2r_{min}^p} \quad (3.34)$$

p също е малко положително цяло число. Заедно n и p са избрани, за да позволят на $V_{CPE}(r)$ да има желаното поведение на големи разстояния. Параметърът r_{ref} е референтно разстояние, а r_{min} е най-малкото разстояние, свързано с *ab initio* точките от данни, включени в анализа ($r_{ref} > r_{min} \geq 0$). Друга ключова характеристика на този потенциал е, че той има правилна асимптотична форма като $R \rightarrow \infty$. Чрез фиксиране на n и p може да се осигури желаното поведение на дълги разстояния.

Специална характеристика на формата CPE е, че тя е дефинирана по отношение на нейната асимптотична стойност $V_{CPE}(\infty) = U_{\infty}$. Няма ясен параметър, който да отговаря за дълбочината на ямата или енергията на равновесното разстояние, минимума на потенциала.

На фигура 3.7 показваме набор от CPE функции с $p=2$, $n=6$, $r_{min} = 2 \text{ \AA}$ и $r_{ref} = 5.2 \text{ \AA}$. Отново беше извършена симулация Монте-Карло, както в раздел 3.3.3, чрез добавяне на синтетичен шум към емпиричните точки (със стандартно отклонение от 1 cm^{-1}). Оценени са получените параметри на модела и техните неопределености.



Фигура 3.8: Напасване на CPE функция с 9 параметъра към емпирични точки на Ca₂X състоянието [35] (плътни кръгове). $p=2$, $n=6$, $r_{min} = 2 \text{ \AA}$ и $r_{ref} = 5.2 \text{ \AA}$. За повече подробности вижте текста.

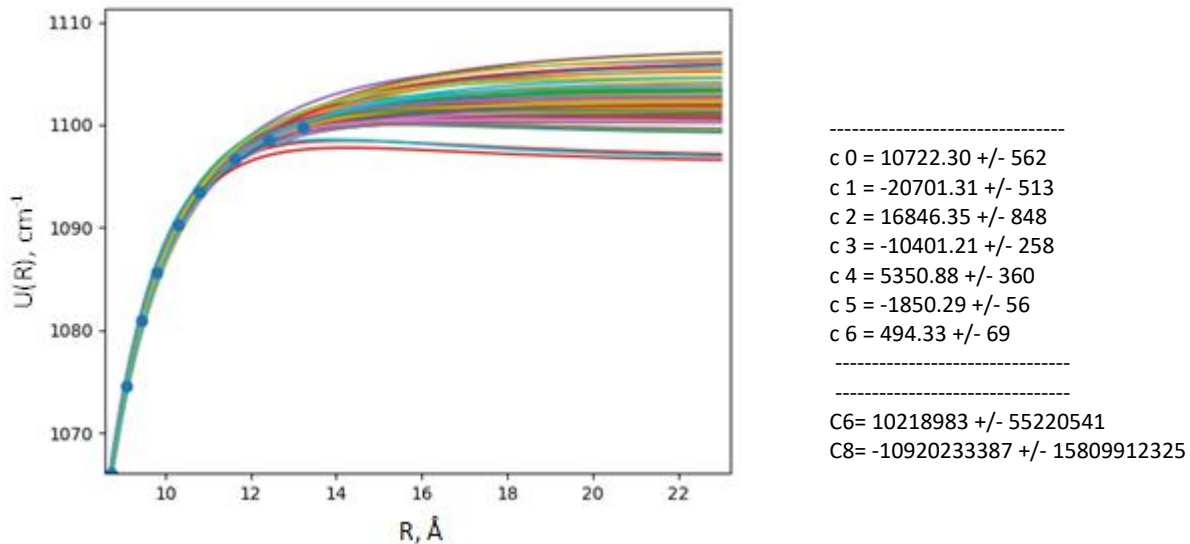
В [38] е показано, че асимптотичното поведение на потенциала CPE може да бъде сведено до разложението с дисперсионни коефициенти и водещите коефициенти може да бъдат изчислени като:

$$C_6^{CPE} = r_{ref}^6 \left[\sum_{k=0}^{N_c} c_k \right] \quad (3.35)$$

$$C_8^{CPE} = -2\Delta r^2 r_{ref}^6 \left[\sum_{k=0}^{N_c} k^2 c_k \right] \quad (3.36)$$

Използвахме тези изрази и изчислихме C_6 и C_8 от намерените стойности на c_k (виж Фигура 3.8). Много е важно да се отбележи, че за конкретния избор на моделна функция (с 9 напасвани c_k коефициента) тяхната неопределеност е огромна! Дисперсните коефициентите изглеждат безсмислени с неопределености, надвишаващи техните стойности.

Много по-разумно напасване е показано на Фигура 3.9, където същата симулация се извършва само със 7 коефициента. Неопределеностите са много по-малки (най-много 10-12% относителна неопределеност). Получените коефициенти на големи разстояния обаче отново не са определени. Средната стойност за C_8 е отрицателна. Някои от напаснатите криви (тази, която отива до най-ниските стойности за D_e) имат бариера (максимум).



Фигура 3. 9: Напасване на СРЕ функция със 7 параметъра към емпирични точки на Ca_2X състоянието [35] (плътни кръгове). $p=2$, $n=6$, $r_{\min} = 2 \text{ \AA}$ и $r_{\text{ref}} = 5.2 \text{ \AA}$. За повече подробности вижте текста.

От настоящите примери можем да заключим, че СРЕ моделът е много лесен за изпълнение, лесен за напасване, но корелациите между параметрите са големи и е необходимо внимание при избора на оптимален набор от параметри. Освен това влиянието на корелираните параметри върху екстраполационните свойства също трябва да бъде допълнително проучено.

Полиномиална форма

От няколкото полиномни разложения ще представим само формата на Е. Tiemann [39].

Разложението е подобно на това при потенциала на Дънам:

$$V(R) = -D + a_0 + a_1\xi + a_2\xi^2 + a_3\xi^3 + \dots \quad (3. 37)$$

с

$$\xi = \xi(R, b) = \frac{R - R_e}{R + bR_e} \quad (3. 38)$$

Но вместо $\left(\frac{R-R_e}{R_e}\right)$, тук се използва по-гъвкава комбинация. Параметърът b обикновено е по-малък от единица и се използва за моделиране на различната стръмност между вътрешната и външната стена на потенциалната яма. Тази форма е достатъчно гъвкава, за да моделира РЕС не много далеч от потенциалния минимум. За да се приложи към големи и малки междуядрени разстояния, обаче, обикновено са необходими големи степени в разложението и реда може да не успее да достигне сходимост. Като решение авторите са използвали три различни аналитични форми, за да покрият целия диапазон на R . За $R < R_i$ потенциалът се определя като:

$$V_i(R) = A_i e^{-B_i(R-R_i)} - D \quad (3.39)$$

или

$$V_i(R) = A + B/R^n \quad (3.40)$$

A , B и D са избрани, за да осигурят плавна връзка с $V(R)$ в $R = R_i$.

За $R > R_0$ се използва обичайното разлагане на големи разстояния:

$$V_0(R) = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} - \frac{C_{12}}{R^{12}} - \frac{C_{14}}{R^{14}} + E_{ex}(R) \quad (3.41)$$

с израз за обменната енергия:

$$E_{ex}(R) = -A_{ex} R^\gamma e^{-B_{ex}R} \quad (3.42)$$

Тук C_{14} или/и C_{12} се използват отново за гладка връзка с $V(R)$ в $R = R_0$.

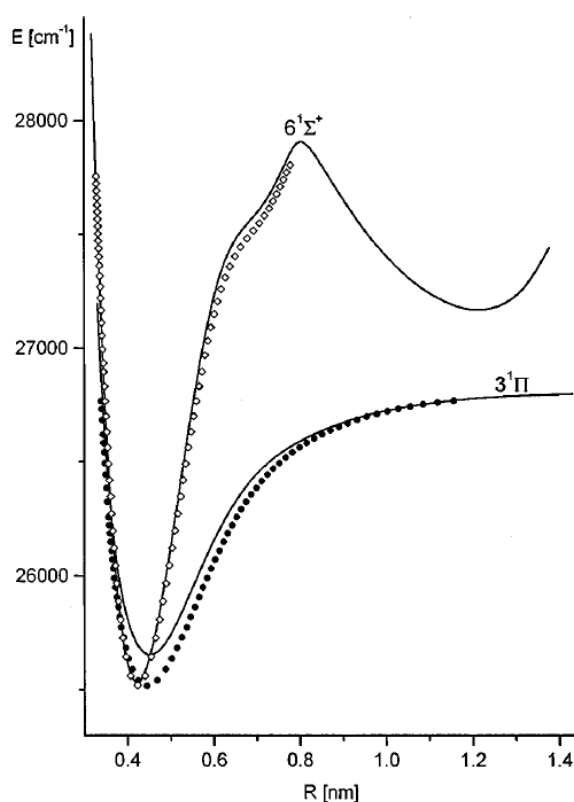
Формите на потенциала в трите региона са до известна степен независими. Параметрите се коригират, за да осигурят само непрекъснат преход, въпреки че е възможно да се използват повече параметри и да се осигури също непрекъснатата първа производна. Така че тази потенциална форма не е напълно диференцируема в точките на връзка.

Предимството на този потенциал са простите аналитични изрази. Асимптотичните региони са моделирани с отделни функции, така че лесно може да се дефинира желано поведение там, без това да влияе на формата на потенциала за $R_i < R < R_0$.

Тази потенциална форма се прилага успешно в много случаи (например [39], [10]). Основният му недостатък обаче е, че в някои случаи има много параметри a_i и поради тяхната корелация процесът на напасване може да стане доста труден.

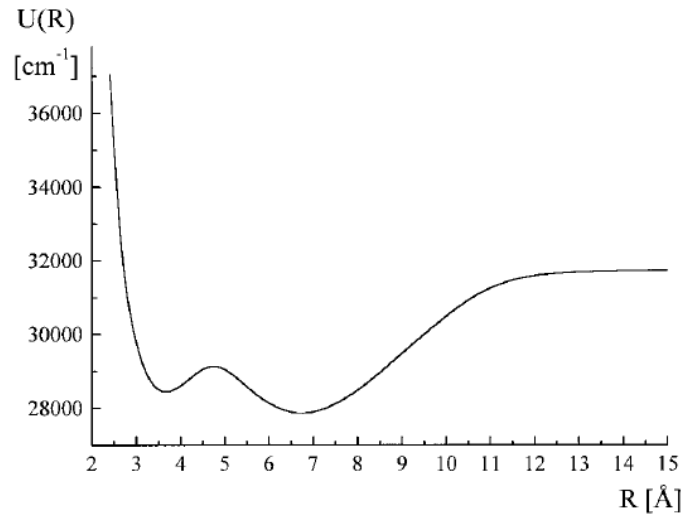
Сплайн точкова форма

Всички аналитични потенциали, представени досега, се оказаха успешни, когато се прилагат към обикновени „подобни на Морз“ потенциали с един минимум. Нито един от тях обаче не може лесно да се приложи за моделиране на потенциали с „екзотични“ форми (двойни минимума, плоски участъци, бариери и т.н.). На фигура 3.10 може да се видят криви на експериментално изследваното състояние с два минимума $6^1\Sigma^+$ в NaK. Вътрешната яма има деформирана външна стена. Въпреки че са получени експериментални данни над бариерата между потенциални ями, не е възможно те да се моделират нито с коефициенти на Дънам, нито с аналитична функция с един минимум.



Фигура 3. 10: Експериментални потенциални криви на електронните състояния на NaK $3^1\Pi$ (пълни кръгове) и $6^1\Sigma^+$ (отворени ромбчета) в сравнение с изчисленията на Magnier (плътни линии) [40].

Друг пример за състояние с два минимума е състоянието $2^1\Sigma_u^+$ в Na_2 (Фигура 3.11), наблюдавано експериментално от Verges [41] и по-късно описано в Ref. [42].

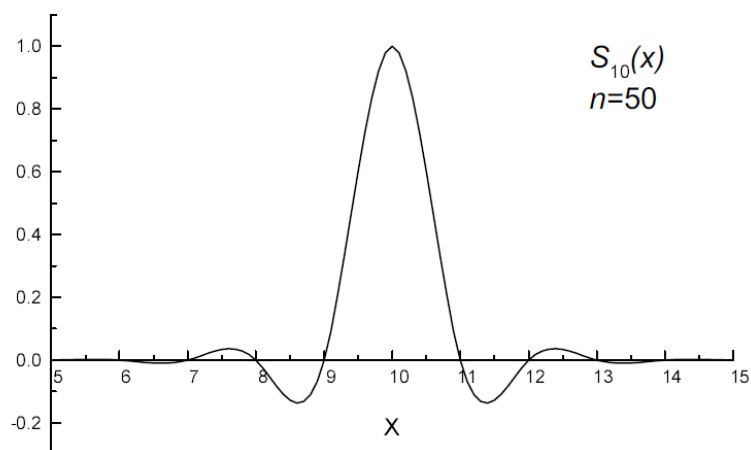


Фигура 3. 11: PEC за състоянието $2^1\Sigma_u^+$ в Na_2 [42]

За да се преодолеят ограничения на аналитичните модели в [43] беше предложена потенциална форма без модел. Потенциалът се определя като набор от точки $[R_i, U_i]$, свързани с кубични сплайн функции. Беше показано, че това е еквивалентно на:

$$U(R) = \sum_{i=1}^n S_i(R)U_i \quad (3.43)$$

Където $S_i(R)$ са гладки съставни функции, които зависят само от позициите на точките на мрежата $\{R_i\}$.



Фигура 3. 12: Функция $S_{10}(R)$, получена за мрежа от 50 равноотдалечени точки [43], [44].

Сплайн функциите са прилагани в много случаи и са доказали, че са гъвкави и лесни за напасване не само за „екзотични“, но и за регулярни потенциални форми. По дефиниция, обаче, те не предлагат никакво асимптотично поведение. Те са диференцируеми само до втората производна и поради голямата гъвкавост могат да доведат до нефизични осцилации. В по-късни публикации беше предложено как да се намалят нежеланите осцилации чрез използване на регуляризация [45].

Възможно е да се осигури желано асимптотично поведение на точковите потенциали по начин, който вече беше обсъден в раздел 3.3.6. Сплайн функцията се прекъсва в R_0 и след това се прикрепя разложението на големи разстояния по непрекъснат начин [9].

Сравнение на съществуващите методи. Предимства и недостатъци

В този раздел бяха представени повечето от съвременните потенциални функции, използвани за моделиране на експериментални наблюдения с висока разделителна способност. В зависимост от приложението всеки от тях има предимства и недостатъци и досега не е открита универсална формула. Ако се търси математически стабилно и гъвкаво представяне, което може да опише всяка, дори неправилна форма – точковите сплайн функции нямат конкуренти. От друга страна всички аналитични потенциали са гладки и диференцируеми, някои от тях предлагат правилно асимптотично поведение.

Трябва да се има предвид, че използването на определена потенциална форма може да зависи и от качеството и състава на експерименталните данни. При изобилие от данни, последните сами по себе си фиксират формата на потенциала и тогава точковите функции обикновено са адекватни. Когато наборът от данни е оскъден, потенциалните криви не са еднозначно определени и при твърде гъвкавите точкови потенциали може да се наблюдават нежелани нефизични осцилации. Тук аналитичните форми са за предпочитане.

Параметрите на точковите потенциали са локални, тъй като те са стойностите на потенциалната функция в мрежата - U_i . Формата на потенциала във всяка точка зависи само от няколко близки параметри на U_i . Това до голяма степен намалява корелацията между потенциалните параметри и прави напасването по-лесно и по-стабилно. При оскъдни набори от данни това предимство се превръща в проблем, тъй като формата на потенциала в региони, лошо описани от експерименталните данни, може да стане до голяма степен произволна. Точно обратното е положението с аналитичния потенциал. Поради корелации процесът на напасване може да е труден, обикновено е необходима добро начално приближение. Въпреки това, формата на намерения РЕС е гладка. Това свойство е от голямо предимство при екстраполиране на потенциалната форма в асимптотични области.

Глава 4 Екстраполационни свойства на MLR потенциала

В тази глава представяме основното изследване, на което се основава дисертацията. Имайки набор от експериментални данни, ние искаме да проучим колко надеждно може да се определи дълбочината на потенциалната яма и водещите дисперсни членове. Разбира се, предполага се, че приближението на Борн-Опенхаймер е валидно (в широкия смисъл на това понятие) и че приближението на една потенциална крива е валиден. За това е разумно да се избере пример без пертурбации и свръхфини взаимодействия.

Като тестов случай избрахме потенциалната крива за основното състояние на калциев димер и експерименталните данни от [10]. Точността на тази потенциална крива и особено на нейната далечна част е потвърдена в серия от допълнителни изследвания – както от традиционната спектроскопия, така и от експериментите със студени удари.

В [10] беше използвана Монте Карло симулация за оценка на неопределеността на D_e , C_6 и C_8 . Точковата форма на потенциала и кубичен сплайн бяха използвани за вътрешната част на потенциала, а за външната: $U(r) = D_e - \frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \dots$. Този подход предлага много гъвкавост, и двата участъка са независими и формата им се определя главно чрез експерименталните данни. В точката на свързване PECs са непрекъснати, но някои от тях не са непременно гладки и по принцип могат да бъдат отхвърлени, затова, както вече беше обсъдено, такъв подход дава горна оценка на неопределеностите.

Формата на MLR потенциала е изцяло аналитична. Той е гладък и не толкова гъвкав колкото точковия. Ако неговото вградено поведение на големи разстояния осигурява по-добри екстраполационни свойства, трябва да получим по-тясно разпространение на фитваните асимптотични параметри, като се имат предвид същите експериментални данни. Правдоподобно е да се смята, че цялото разнообразие от потенциали на MLR ще покрие практически всички физически потенциали, в състояние да опишат експерименталните данни. Въпреки това, ако един негъвкав модел не е правилният, по-компактното разпределение на параметрите в никакъв случай не е доказателство, че оценките са верни. Така че е важно да се провери дали различни конструкции на MLR потенциала, напаснати към различни подгрупи от едни и същи експериментални данни, водят до подобни асимптотични параметри, близки до „истинските“. В [12] данните от Allard et al. [10] бяха използвани за извличане на серия от MLR потенциали и препоръчаният от авторите има същото качество като точковия PEC [10], с много подобна оценка на асимптотичните параметри. Неопределеностите, обаче, са много по-малки. Те са изведени от матрицата на вариациите и ковариациите и не отчитат възможното влияние на конкретната реализация на MLR потенциала (така наречените моделни зависимости). В таблица 2 от същата работа [12] може да се види, че D_e и C_6 за различни „добри“ потенциали не е задължително да са равни в рамките на посочените неопределености. Така че неопределеността на монтираните

параметри сама по себе си не може да се използва като мярка за това колко надеждни са получените параметри.

Като се имат предвид горепосочените съображения, ние планираме да проведем цялостно проучване на функционалната форма на MLR и да проверим какви са нейните екстраполационни свойства, като се има предвид сравнително широк диапазон от фиксирани параметри, които определят функцията. Ако независимо от конкретния избор на фиксирани параметри, имаме компактно разпределение на D_e и C_6 , ще заключим, че екстраполационните свойства са добри. В обратния случай, ако вариацията между D_e и C_6 е значително по-голяма от неопределеността от единичен модел, ще заключим, че самият MLR не може да ограничи параметрите и ще потърсим допълнителни съображения, за да ограничим резултатите от напасването. Такова може да бъде например очакваното съотношение (от теорията) между C_6 и C_8 или нещо подобно.

Разбира се, съставът на експерименталните данни е от решаващо значение. Нереалистично е да се очаква експериментални данни с ниски вибрационни квантови числа ν да доведат до точна стойност за D_e . Естествено е да се очаква, че данните трябва да надхвърлят радиуса на Le Roy, за да се очаква до известна степен надеждна екстраполация. Така че гореспомнатите изследвания трябва да се провеждат с различни подмножества от експериментални данни, като постепенно се ограничават най-високите вибрационни числа.

Методика на изследването

Преди да обясним подробностите на проведеното изследване, е важно отново да споменем накратко целта и основните идеи, които стоят зад него.

MLR потенциалната форма има реалистично вградено поведение на големи разстояния. Приемливо е да се очаква, че когато се прилага към експериментални данни (дори и да не покрива пълните диапазони на ν и J), това ще осигури сравнително добри оценки за енергията на дисоциация и коефициентите на C_m . Когато говорим за екстраполационните свойства на формата MLR, е необходимо да се вземе предвид не единичен потенциал, а целият клас криви, дефинирани от $\{r_{ref}, p, q, N, \beta_i, D_e, C_m, r_e\}$. Така че е важно да се проучи какво е влиянието на предварително фиксираните параметри $\{r_{ref}, p, q, N\}$ върху напасваните D_e и C_m .

Има два начина за оценка на неопределеността на напасваните параметри. Традиционният е чрез матрицата на вариациите и ковариациите [15]. Той е приложим, строго погледнато единствено при линейни фитове. В нелинейни случаи (като този, с който се занимаваме), матрицата на вариациите и ковариациите осигурява разумна оценка само когато точността на експерименталните данни води до много стръмна χ^2 функция и, като следствие, формата на χ^2 може да бъде сравнително добре апроксимирана с параболоид в пространството на параметрите (като в линейния случай) в рамките на оценените неопределености на намерените параметри.

Дори ако матрицата на вариациите и ковариациите осигурява разумна оценка на неопределеността на параметрите, това е оценка за даден модел $\{r_{ref}, p, q, N, \beta_i, D_e, C_m, r_e\}$. Ако се оценят неопределеностите от друг модел $\{r'_{ref}, p', q', N', \beta'_i, D'_e, C'_m, r'_e\}$ възможно е напаснатите в двата случая параметри D_e и C_m да не са равни в рамките на техните изчислени неопределености. Това са така наречените моделни зависимости.

Вторият подход е да не се разчита на квазилинейността на модела и да се използва симулация на Монте Карло на синтетични експериментални данни (както е направено в [9] за основното състояние на Ca_2). Този подход обаче не решава проблема с моделните зависимости на оценените неопределености.

В това проучване използвахме матрицата на вариациите и ковариацията, за да оценим неопределеността на параметрите за всеки намерен РЕС. След това се опитахме да повторим тази процедура за разумно голям набор от предварително фиксирани параметри $\{r_{ref}, p, q, N\}$ и по този начин изследваме ефекта от моделните зависимости. В някои случаи ние директно изследвахме формата на χ^2 по един от параметрите (например $\chi^2(C_6)$) за по-реалистична оценка на неговата неопределеност.

На Фигура 5.1 е показана блоковата диаграма на извършената серия от напасвания.

Първоначално взехме точковия потенциал от [10] в доста тесен диапазон от $r \in [3.1, 10.8] \text{ \AA}$ и намерихме различни първоначални MLR потенциали, използвайки кода **betafit** от [28] при различни комбинации от $4.3 \text{ \AA} \leq r_{ref} \leq 6.7 \text{ \AA}$, $p \in [4, 9]$, $q \in [3, 5]$, $N \in [8, 11]$ (общо близо 300 комбинации).

Всички тези първоначални криви бяха допълнително прецизирани чрез IPA8 код чрез фитване на параметрите β_i , D_e , C_m , r_e така че PEC да възпроизведе всички 3586 експериментални честоти (с $v'' \leq 38$) възможно най-близо до тяхната неопределеност. Като мярка за качеството на модела използвахме безразмерното стандартно отклонение σ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{(n-m)} \sum_{i=1}^n \frac{(E_{vJ}^{exp} - E_{vJ}^{calc})^2}{\sigma_{vJ}^2}} \quad (0.1)$$

Намереният потенциал се счита за добър, ако σ е около 0,62 – 0,64, сравнимо със стойността от предишни проучвания (виж [10], [12]). Всички тези напасвания бяха извършени с помощта на скрипт на Python, чрез който се автоматизира използването на IPA8 кода.

Тези предварителни напасвания показаха, че корелациите между D_e , C_6 и други параметри при MLR формата са силни. За да намалим неопределеността на D_e и C_6 , ние извършихме две допълнителни серии от напасвания, като фиксирахме C_{10} или C_8 и C_{10} .

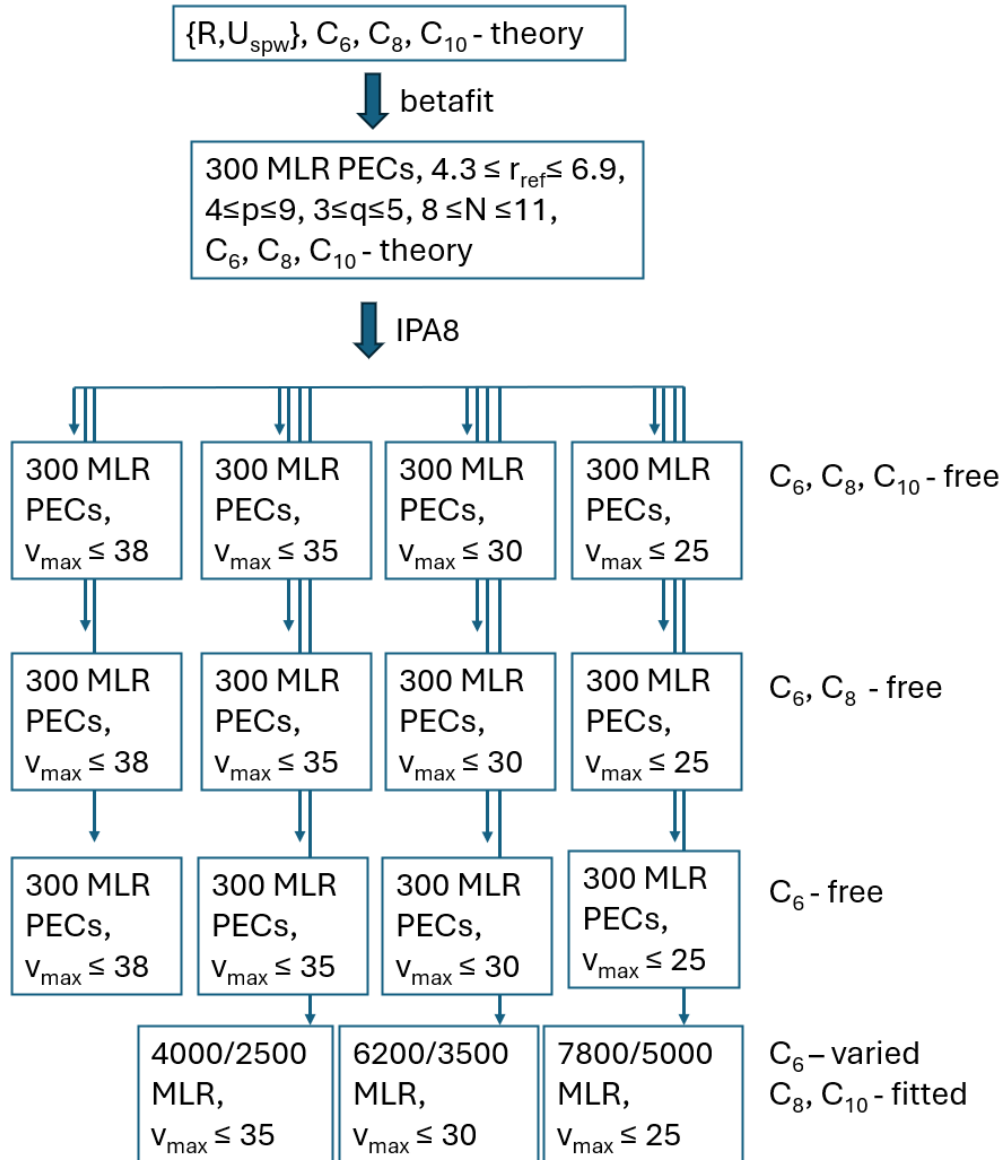
По подобен начин симулацията беше повторена за три намалени набора от данни, а именно с $v'' \leq 25, 30, 35$. При използване на точков потенциал с разширение при големи междуядрени разстояния [10] беше показано, че неопределеността на D_e и C_6 силно зависи от наличието на слабо свързани енергетични нива. Увеличаването на v''_{max} от 35 на 38 значително намали неопределеността на D_e и C_6 .

В резултат на този първи етап от настоящето изследване ние получихме 4 групи потенциали (за всеки набор от данни) и всяка група съдържа 3 подгрупи – една с фитване на всички C_m , една с фитване само на C_6 и C_8 и една с фитване само на C_6 . За всяка от тези PEC бяха събрани намерените параметри и техните неопределености от матрицата на вариациите и ковариациите.

На втория етап проверихме до каква степен неопределеностите, получени на първия етап, са надеждни. Начертахме едномерна проекция на $\chi^2(C_6)$ и я сравнихме с неопределеността от матрицата на вариациите и ковариациите. Тази стъпка беше много по-времеемка. За всеки клас потенциали (дефиниран от r_{ref} , p , q , N) започнахме да променяме C_6 с малки стъпки и всеки път прецизираме потенциала в рамките на 10 – 20 итерации с IPA8. Промяната на C_6 беше спряна, когато σ не можеше да бъде намалена под 1. Този втори етап беше извършен автоматично от компютъра чрез специален скрипт на Python,

управляващ IPA8 и в резултат на това ние събрахме няколко хиляди възможни комбинации от асимптотични параметри. Този етап отнема около 15 – 25 часа изчислително време за съвременен персонален компютър.

За да бъде възможно автоматизираното напасване, изборът на ненулеви сингулярни стойности (при SVD метода, който лежи в основата на процедурата за фитване, част 5.1.1 на дисертацията) се повтаря след всяка итерация, като се отчита промяната на σ . Без автоматичната процедура такива числени експерименти с хиляди фитвани потенциали не са възможни. Наясно сме, че е много трудно да се разработи идеален алгоритъм за фитване без надзор от страна на човек. Следователно не е изключено някои от „некачествените“ фитове да е било възможно да бъдат подобрени чрез по-внимателен подход на напасване с помощта на човек. Надяваме се, че такива случаи са малко и те няма да променят общите резултати от настоящото изследване. През първия етап, когато различните (r_{ref} , p , q , N) криви бяха напасвани ръчно, ние получихме впечатление колко стабилен и гладък е процесът на фитване при разумни начални стойности на параметрите. Въз основа на този опит ние избрахме стъпките за промяна на C_6 във втория етап на анализа, така че напасването да може да конвергира със сравнително малък брой итерации. Обикновено C_6 се променя на стъпки от 0,1% (за $v_{max} = 38$) и 1% (for $v_{max} = 25$).



Фигура 4. 1: Блокова диаграма на процедурата за фитване.

При използване на точков потенциал с аналитично продължение на големи разстояния [10] беше показано, че неопределеностите на D_e и C_6 силно зависят от наличието на слабо свързани енергетични нива. Увеличаването на v''_{max} от 35 на 38 намали значително неопределеностите. Ако екстраполационните свойства на MLR потенциала са добри, може да се очаква да се видят малки вариации на D_e и C_6 дори за по-ниски стойности на v''_{max} . Как може да се случи това, ако класическите точки на обръщане за най-високите наблюдавани нива са под радиуса на Le Roy? Струва ни се, че отговорът може би е в плавното преминаване между MLR и асимптотичната дисперсна форма. По този начин MLR при следни R_e „принуден“ да има правилно поведение в рамките на преходния регион. Така че, когато се напасват данни с $v''_{max} = 25$ или 30, най-вече коефициентите β_i са тези,

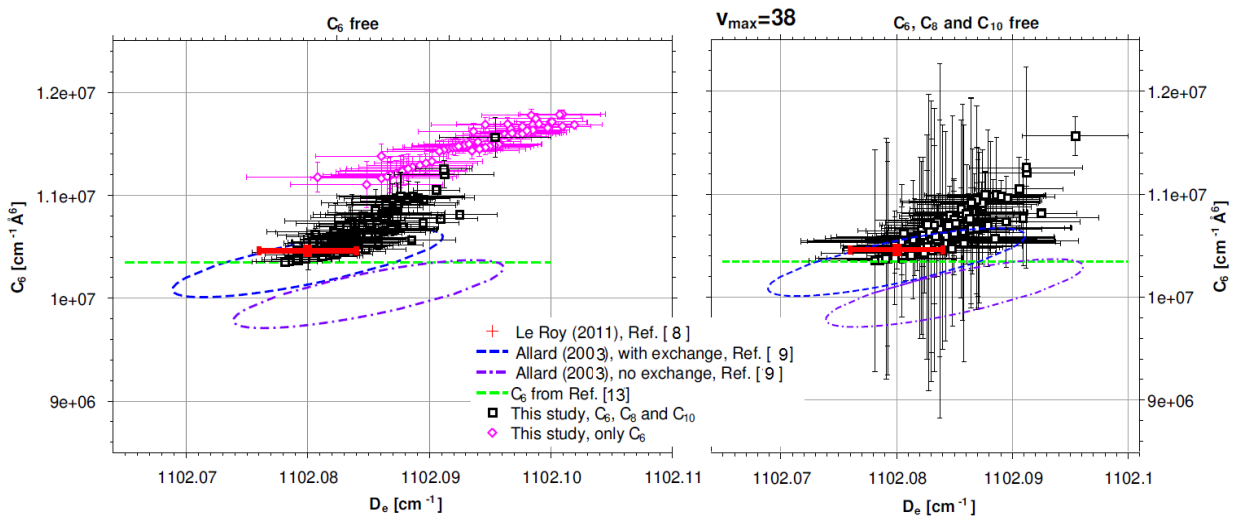
които наистина се напасват, а C_m/γ_m ефективно играе ролята на регуляризация, което ограничава нефизическото поведение на MLR потенциала при междинни R (противно на потенциала на MLJ, който може да има нежелан максимум точно извън обхвата на експерименталните данни [37]).

По време на това проучване ние се опитахме да напаснем експерименталните данни и с MLR модели само с един дисперсен коефициент, C_6 (не е показано на Фигура 4.1), и това се оказва възможно с много подобно качество на фита. В следващия раздел ще сравним стойностите, които сме получили, но заключението е, че C_8 и C_{10} не могат да бъдат определени от настоящия набор от данни. Ако бъдат добавени като параметри, те влияят на намерения коефициент C_6 , но техните стойности могат да бъдат фиксирани в много широк диапазон, без да променят качеството на напасването. Както е показано в следващия раздел, неопределеността на C_6 се променя значително в зависимост от това дали C_8 и C_{10} са били фиксирани или фитвани.

Глава 5 Резултати

В тази глава са представени резултатите от фитовете, описани в предишната глава. За всеки от наборите от данни от (Фигура 5.4 в дисертацията) са избрани само потенциали със $\sigma \leq 0.64$ (качество, сравнимо с най-добрите фитове от литературата). Всички параметри на потенциалите бяха третираны като свободни параметри, включително C_m коефициентите. Ефективно обаче не винаги всички комбинации от параметри са били променяни поради метода SVD, който, чрез избора на сингулярни числа, променя само най-съществените параметри. Постепенно броя на ненулевите сингулярни числа беше увеличаван (като по този начин включихме все повече и повече параметри), докато при последните итерации всички параметри се третират като свободни или достигнем до такива стойности на параметрите, при които фита става нестабилен. В резултат на тази стратегия често стойностите за C_{10} остават практически непроменени, а C_8 се променя много малко. Когато бяха оценени стандартните грешки на напасваните параметри, ние не редактирахме сингулярните числа и оставяхме матрицата на вариациите и ковариациите да се изчисли директно от обратната на матрицата на задачата K_{v_j} (2.7). В някои случаи, само за оценка на неопределеностите, фиксирахме C_8 и/или C_{10} и това, както се очакваше, доведе до по-малки стандартни грешки на D_e и C_6 .

Резултати за пълния набор от данни ($v \leq 38$)



Фигура 5. 1: Разпределение на C_6 и D_e за MLR потенциали ($\sigma \leq 0,64$) с параметри, напасвани към данни с $v_{max} = 38$ (отворени черни квадратчета). С отворени магента диаманти показваме същото разпределение за MLR потенциали само с един LR параметър, C_6 . Вляво, C_8 и C_{10} са фиксирани, а вдясно и трите LR коефициента са напасвани за изчисляване на неопределеността. За сравнение с пунктирани елипси е показана и стойността на неопределеността от [10] с нейната неопределеност (червен кръст).

Фигура 5.1 показва разпределението на възможните C_6 и D_e (отворени черни квадратчета) от фитове на всички експериментални данни ($\nu''_{max} = 38$). Показаните интервали на неопределеност са едно стандартно отклонение. За сравнение са показани и препоръчаните стойности на $C_6 = (1.046 \pm 0.003) \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$ и $D_e = 1102.080 \pm 0.004 \text{ cm}^{-1}$ от най-новото проучване [8], получено при фит на MLR форма към същия набор от данни (с $\nu''_{max} = 38$). Изчислените неопределености от [8] (също показани на Фигура 5.1 като червена точка с интервали на неопределеност) са по-малки от областта, получена в това изследване, и това демонстрира влиянието на избора на фиксираните параметри на MLR модела, така наречените моделни зависимости. Под „област“ имаме предвид областта, покрита от стойностите на намерените параметри и техните неопределености.

В левия прозорец неопределеностите на C_6 и D_e от това изследване са оценени, както в Ref. [8], когато C_8 и C_{10} са фиксирани. Ако се третират като свободни параметри, неопределеностите в C_6 и D_e се увеличават значително – виж десния панел. В същата фигура 5.1 добавихме оценените доверителни интервали от [10]. В тази статия са докладвани две стойности за C_6 . Едно, $C_6 = (1.003 \pm 0.033) \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$ (долната елипса на фигура 5.1), получени с просто продължение на големи разстояния ($U(r) = D_e - \frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \dots$) и още един $C_6 = (1.034 \pm 0.033) \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$ (горна елипса), когато към модела на големи разстояния беше добавен за обменната енергия. За да подчертаем важността на избора на модел, ние проверихме екстраполационните свойства, когато моделът MLR е конструиран само с един дисперсен параметър, C_6 - (отворени пурпурни (магента) диаманти).

И четирите разпределения от Фиг. 5.1 са с подобен размер, но са изместени едно спрямо друго. При много големи междуядрени разстояния всички модели се доближават до една и съща асимптотична форма, $D_e - C_6/r^6$, но начините, по които потенциалът се трансформира за междинните r , са различни и това е тази област, където D_e и C_6 са свързани с останалите параметрите за осигуряване на плавен преход.

След [10] няколко експериментални статии разглеждат подобрени стойности за коефициента C_6 на основното състояние на Ca_2 . Най-новата стойност може да се намери в статията на Е. Rachonow и съавтори [13], където са докладвани резултати от фотоасоциативна спектроскопия с два лазера. Били са наблюдавани някои нови свързани вибрационни нива с $\nu'' = 38 - 40$ и техните енергии бяха определени с много висока точност ($E_{40} = 1.601(1) \text{ MHz}$) и това може да се сравни с оценката за същата енергия от [10] $E_{40} \in [0.1, 2] \text{ MHz}$). Асимптотичната форма на потенциала на състоянието X е била повторно анализирана. Не е отчетено обменното взаимодействие, но е била въведена нова релативистична корекция (retardation) [11] към C_6 . Препоръчаната стойност за C_6 е $1.0348 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$ (отличното съгласие с втората стойност от [10] трябва да е съвпадение), но авторите пишат, че не дават интервали на неопределеността за отделните дисперсни параметри „поради значителна корелация между тези параметри“ (цитат от заглавие на

тяхната таблица II). Извън обхвата на настоящата дисертация е изследването на статистическата тежест на различни компоненти на асимптотичния модел от [13]. Няма да се фокусираме върху малки разлики на коефициентите C_6 , получени от спектроскопски данни, а по-скоро върху цялостните екстраполационни свойства на MLR потенциалите, особено въз основа на ограничени набори от данни.

Основният резултат от тези симулации ($v''_{max} = 38$) е, че въпреки че моделите могат да възпроизведат добре експерименталните наблюдения, стойностите на отчетените параметри могат да се различават от модел към модел поради междупараметричните корелации. За момента бихме заключили, че с ограничен набор от данни не е възможно да се фиксират по уникален начин C_6 и D_e , тъй като техните стойности ще зависят от това дали са отчетени други коефициенти на C_m , обменна енергия или релативистични ефекти на забавяне. Моделните зависимости в настоящия случай на Ca_2 са по-силни отколкото неопределеностите, дължащи се на експерименталните данни.

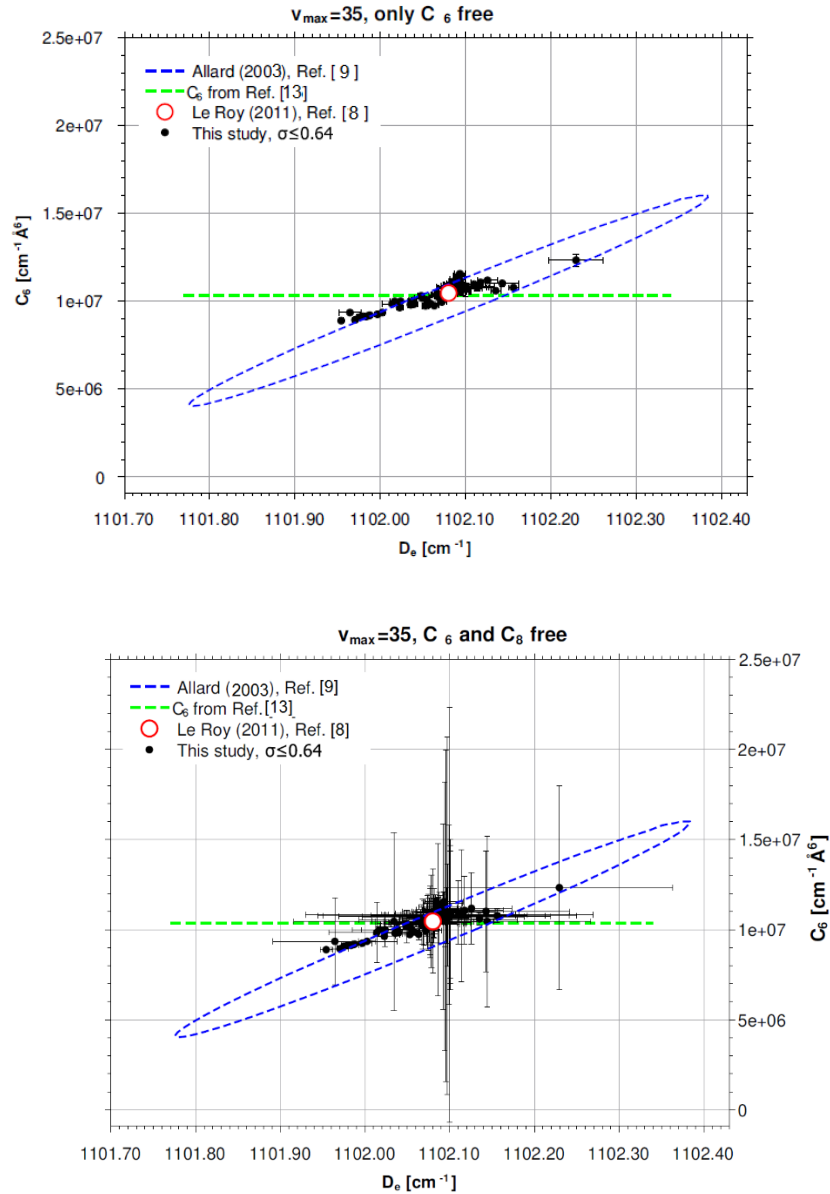
Резултати за $v \leq 35$

На Фигура 5.2 показваме полученото разпределение на D_e и C_6 за $v''_{max} = 35$. Неопределеностите на D_e и C_6 са изчислени за два случая: както C_8 , така и C_{10} бяха третираны като фиксирани параметри (горен панел) и само C_{10} е фиксиран (долен панел).

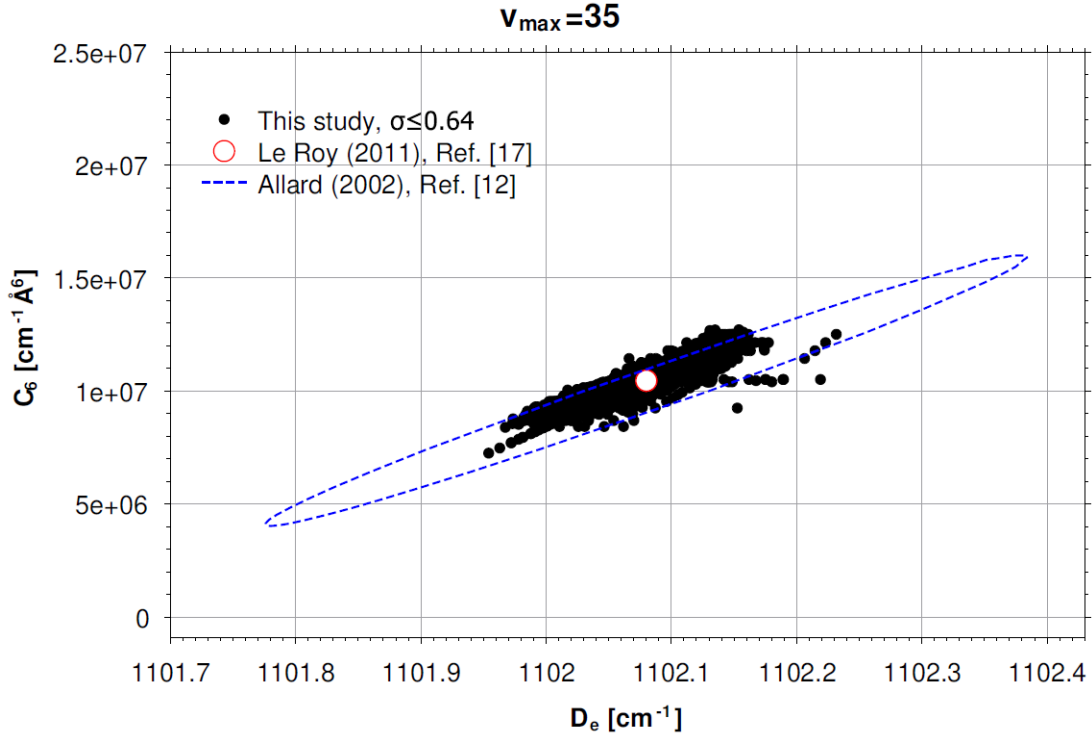
Може да се види, че като се изключат последните три експериментални вибрационни нива, вариацията на D_e се увеличава до около $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ (C_8 и C_{10} фиксирани), почти с порядък по-голям в сравнение с $v''_{max} = 38$. Подобна оценка, Фиг. 5 от работа [10], където сплайн-точковият модел е разширен с $U(r) = D_e - \frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \dots$, също е показана на фигура 5.2 с елипса (синя пунктирна линия). Оценката от [10] трябва да се сравни с оценката от това изследване, когато са свободни параметри са и C_6 , и C_8 (долния панел). Оценката на неопределеността на оптимизираните параметри чрез матрицата на вариациите и ковариациите за MLR потенциалите. (черни квадратчета) е сравнима с тази в [10]. Тъй като неопределеностите на C_6 поне за някои потенциални форми са от порядъка на неговата стойност, може да се съмняваме дали оценката чрез матрицата на дисперсии и ковариации все още е валидна.

Това може да се провери чрез намиране на всички MLR потенциали, които не противоречат на експерименталните данни. Започвайки от около 300 различни MLR потенциала, ние варирахме C_6 , докато σ не можеше да бъде намалено под 1. Общо около 4000 PES бяха намерени, от тях 2500 с $\sigma \leq 0,64$. Този втори етап се извършва автоматично от компютър и отнема 15 – 25 часа изчислително време за съвременен персонален компютър. Намерените D_e и C_6 са показани на Фигура 5. 3. Чрез сравняване на тази фигура с Фигура 5.2 виждаме, че докато оценката за неопределеността на D_e от вариациите се

оказва доста разумна, реалната вариация на C_6 е значително по-малка. Областта на неопределеност от MLR оптимизацията все още е по-малка от тази от точковия модел от [10].

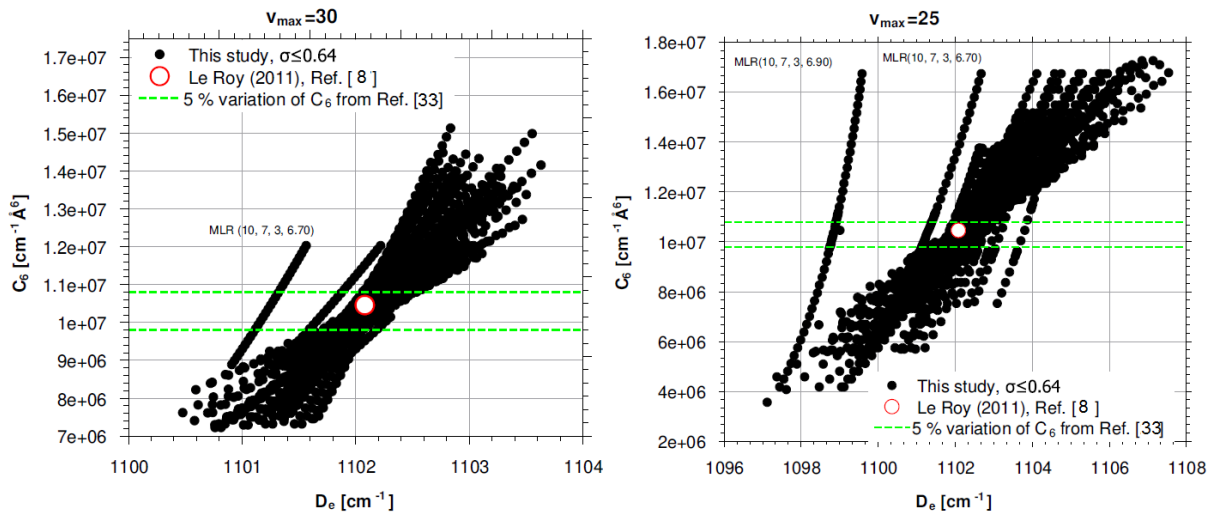


Фигура 5. 2: Разпределение на C_6 и D_e за MLR потенциали ($\sigma \leq 0.64$), оптимизирани до $v''_{max} = 35$. За сравнение с пунктирна елипса е показана границата на неопределеност от [10]. Стойността от работа [8] също са показани в горния панел. C_8 и C_{10} са фиксирани за изчисляване на неопределеностите, в долния панел – само C_{10} .



Фигура 5.3: Разпределение на C_6 и D_e за MLR потенциали ($\sigma \leq 0,64$), оптимизиран до $v''_{max} = 35$, получено чрез фиксиране на C_6 в широк диапазон от стойности и повторно намиране на всички други параметри. С пунктирна елипса е показана неопределеността от [10] Стойността от Ref [8] също е показана.

Резултати за $v \leq 30$ и $v \leq 25$



Фигура 5.4: Разпределение на C_6 и D_e за MLR потенциали ($\sigma \leq 0,64$), оптимизирани до $v''_{max} = 30$ (ляв панел) и $v''_{max} = 25$ (десен панел), получени чрез фиксиране на C_6 в рамките на широк диапазон от стойности и оптимизиране на всички останали параметри. Най-добрата цена от работа [8] също е показана. Някои серии от MLR потенциали са обозначени като MLR (N, p, q, r_{ref}).

С по-намалените набори от данни Фигура 5.4 ($v''_{max} = 25$ и $v''_{max} = 30$) неопределеностите на C_6 след оптимизацията са още по-големи и ние предпочитаме да ги оценим чрез промяна на C_6 , както е направено за $v''_{max} = 35$.

За $v''_{max} = 30$ конструирахме около 6200 PEC, 3500 от тях с $\sigma \leq 0,64$, за $v''_{max} = 25$ броят на оптимизираните криви беше 7800, около 5000 от тях с $\sigma \leq 0,64$. Вариацията на C_6 беше спряна, когато значително надвиши първоначалната си стойност (с около 80 %), въпреки че за някои потенциали $\sigma \leq 0,64$ все още може да бъде достигнато. Очевидно за настоящите ограничени набори от данни стойността на C_6 може да бъде практически произволна. Тук трябва да споменем, че точките на обръщане на $v'' = 25$ са около 7.6 \AA , а за $v'' = 30$ – около 9.0 \AA , като и двете стойности са по-малки от радиуса на Le Roy за основното състояние на Ca_2 (около 9.4 \AA), така че не е изненадващо, че неопределеността на C_6 е толкова голяма. Оценката на D_e обаче е много разумна и е в рамките на около $\pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$ за $v''_{max} = 30$ и $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ за $v''_{max} = 25$, и ние вярваме, че това е основният резултат от настоящото изследване.

Чрез използване на сравнително широк диапазон от MLR параметри N , p , q и r_{ref} и също чрез вариране на C_6 много над очакваната теоретична оценка, всички “добри” потенциали ($\sigma \leq 0.64$) предвиждат доста близки стойности за D_e , което също е много близо до най-известния експериментален резултат. Ако вариацията на C_6 е ограничена до очакваните няколко процента от теоретичната оценка, неопределеността в D_e може да бъде значително намалена. Някои серии от MLR потенциали имат D_e и C_6 , които очевидно се отклоняват от основното разпределение. И за $v''_{max} = 25$, и за $v''_{max} = 30$ това са класове MLR ($(N = 10, p = 7, q = 3, r_{ref} = 6.70)$) и MLR ($(N = 10, p = 7, q = 3, r_{ref} = 6.90)$) (посочено на фигура 5.4). Колкото по-голямо е r_{ref} , толкова по-бавно $y(r)$ клони към 1 с увеличаване на r , така че корелацията с C_6 е по-силна. Като се има предвид $R_e \approx 4.3 \text{ \AA}$ и най-външната повратна точка за $v''_{max} = 25$ около 7.6 \AA прави изборът $r_{ref} = 6.7 \text{ \AA}$ или дори 6.9 \AA нереалистичен, макар и възможен. Следователно на практика може да се игнорират потенциални типове с толкова голям r_{ref} .

Глава 6 Заключение

Екстраполационните свойства на аналитичните потенциали са били разгледани почти веднага след като са били приложени към данни, приближаващи се до диапазона на дисоциация. Първоначалните резултати, използващи по-прости потенциални форми, не са били толкова добри, защото когато функциите станат достатъчно гъвкави, за да паснат на експерименталните данни, екстраполацията също става ненадеждна.

Съгласни сме с работа [8], че потенциалът на MLR може да бъде разумен компромис, когато експерименталните данни се приближават до границата на дисоциация. Някои успешни приложения и настоящото проучване вече потвърждават това, но само опитът, събран в много различни проучвания, ще позволи на изследователите да формират окончателно мнение.

Числените експерименти, представени в тази статия, имат за цел да оценят екстраполационните свойства на MLR потенциалната форма по по-общ начин, в сравнение с [12] и [8]. Единственият критерий за качеството на потенциалната крива е съответствието с наличния набор от експериментални данни. MLR потенциалите могат да бъдат разделени на класове с различни стойности на r_{ref} , p , q и N и. Ние не проучихме всички възможни комбинации от тези параметри, но поставихме някои разумни граници, обсъдени вече в [12] и [8]. Стойността за r_{ref} трябва да е близка до равновесното разстояние, p и q трябва да са малки цели числа и $p + 6$ не трябва да е по-малко от 10 (6 е степента на водещия коефициент на дисперсия C_6 , 10 – степента на последния коефициент, C_{10}). Броят на β членовете беше поддържан малък, около минималният брой, необходим за постигане на добро напасване. Само с тези ограничения ние наблюдавахме, че MLR формата се сближава много близо до най-добрата оценка за енергията на дисоциация, дори когато се екстраполира от относително ниски v'' експериментални данни (енергията на свързване за $v'' = 25$ е приблизително 1010 cm^{-1} , енергията за $v'' = 30$ е 1070 cm^{-1}). Този резултат е неочакван, тъй като такава екстраполация обикновено е много несигурна. Това показва, че потенциалът на MLR може да бъде надежден модел, който може да постигне както експериментална точност, така и добра точност на екстраполация, което е много полезно свойство, когато експерименталните данни не достигат границата на дисоциация.

Самият коефициент C_6 не може да бъде определен толкова надеждно, колкото D_e от ограничен набор от данни, но би било неразумно да се очакват смислени стойности за дисперсните параметри C_n , когато най-външните точки на обръщане на експерименталните данни са доста под радиуса на Le Roy. Там потенциалът значително се отклонява от чистата асимптотична форма, така че промяната в C_n може да бъде компенсирана от параметрите на малки разстояния β_i . Екстраполационните свойства на MLR потенциалите могат да бъдат още подобрени чрез използване на допълнителни ограничения на възможните стойности на C_n . Това също беше обсъдено подробно в оригиналните статии за MLR [12] и [8]. Например,

теоретичните изчисления в много случаи задават вече доста тесни интервали на неопределеност около изчислените коефициенти на дисперсия. В настоящия случай на Ca_2 , допускането на 5% неопределеност в теоретичния C_6 автоматично ще намали неопределеността в D_e от $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ до около $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ за $v''_{max} = 30$.

Интервалите на неопределеност за D_e и C_6 , определени от Фигура 5.2 и Фигура 5.1, са получени при специфичен избор на гранични стойности на σ . Ние не твърдим, че това е крайната неопределеност, свързана с тези дисперсни параметри на основното състояние на Ca_2 . Нашата цел е да покажем, че в голямо подмножество от MLR потенциал е възможно да бъде направено предсказание за енергията на дисоциация на електронното състояние. В комбинация с добра теоретична стойност за C_6 MLR формата предлага разумно асимптотично поведение на потенциалната крива, дори когато експерименталните данни са доста под границата на дисоциация. За относително пълни набори от данни други потенциални модели също могат да се представят добре, но нито един от тях, доколкото ни е известно, няма толкова добри екстраполационни свойства.

Това заключение идва от анализи на едно електронно състояние. За да бъде поубедителен, той трябва да бъде подкрепен с подобни изследвания на различни видове електронни състояния.

За по-нататъшно подобряване на PES в основното състояние на Ca_2 , особено при дълги междуядрени разстояния, ние вярваме, че трябва да се използват само спектроскопски техники с висока разделителна способност, без Доплерово разширение.

Глава 7 Приноси

Научни приноси:

- За първи път систематично са изследвани екстраполационните свойства на потенциала Morse/Long Range. Показано е, че разумни стойности за D_e може да бъдат получени дори когато липсват последните 10-12 енергетични нива.
- Водещият коефициент C_6 не може да бъде намерен така надеждно, както D_e . При големи екстраполации, разумно е да се ползват теоретичните стойности за C_6 . Дори 5% неопределеност при C_6 значително намалява границите на неопределеност на D_e .
- Предложена е методика за намиране на неопределеностите на оптимизираните параметри, произтичаща от избора на модел. За разлика от неопределеностите поради експерименталните грешки на входните данни, в литературата липсва (доколкото ни е известно) систематично изследване на влиянието на избора на модел. Направените тук изследвания и разсъждения, обаче, не бира да се считат за окончателни, очевидно предстои още много работа.

Личните приноси на автора може да се обобщят, както следва:

- Критичен преглед на съществуващи функционални форми, подходящи за моделиране на експериментални данни с висока резделителна способност в двуатомни молекули. Избор на функции с обещаваща екстраполация при големи междуядрени разстояния – това са Morse-Long-Range и Chebishev-Polynomial-Expansion. Само формата MLR беше проучена широко в рамките на дисертацията.
- Активно участие в изграждането на методологията на изследването. Процедурата, представена в дипломната работа, е само завършващ етап от проведените изследвания. Тествани са много идеи, които са отнели стотици часове компютърно време.
- Тестване на новонаписания Fortran код **IPA8** в частта, посветена на функцията MLR. Извеждане на производните на функцията по параметрите.
- Цялата работа по подготовката на потенциалите преди автоматизирания фит: подготовка на първоначалните потенциали с програмата **betafit**, оптимизирането им с **IPA8** кода.
- Активно участие в подготовката на симулациите, събиране на данни, анализ на резултатите.

Статии в списания с импакт фактор:

1. A. Sinanaj and A. Pashov, Extrapolation properties of the Morse-Long Range potential at large internuclear Distances, *J. Mol. Spectrosc.* **396**, 111811 (2023), Q3.
2. A. Sinanaj and A. Pashov, Extrapolation properties of the Chebyshev-Polynomial-Expansion potential, *Acta Physica Polonica A* **146** (2024), Q4, in print

Доклади от конференции:

Sinanaj and A. Pashov, Extrapolation Properties of the Morse/Long-Range Potential *Proceedings of Science, vol. 427 - 11th International Conference of the Balkan Physical Union (BPU11) 2023, SJR.*

Участие в конференции с постери:

1. 1-ва международна научна конференция по математика и физика и техните приложения (1-ва ISCMPA), 03 – 04 ноември 2022 г.), Албания
2. 11-та конференция на Балканския физически съюз (BPU11Congress), от 28 август до 1 септември 2022 г.) Сърбия, Постерно представяне
3. 28-ми колоквиум по молекулярна спектроскопия с висока разделителна способност, 28 август до 1 септември 2023 г. Дижон, Франция. Постерно представяне.

Препратки

- [1] O. Klein, « Zur Berechnung von Potentialkurven für zweiatomige Moleküle mit Hilfe von Spektraltermen », Томове %1 от %2 vol. 76, nos 3-4, Zeitschrift für Physik, (DOI 10.1007/BF01341814), 1932, pp. 226-235.
- [2] R. Rydberg, « Über einige Potentialkurven des Quecksilberhydrids », Zeitschrift für Physik,, Томове %1 от %2 vol. 80, nos 7-8, Zeitschrift für Physik, (DOI 10.1007/BF02057312.), 1933, pp. 514-524.
- [3] J. Hinze и W. Kosman, „Inverse Perturbation Analysis: Improving the Accuracy of the Potential Energy Curves.,“ *J. Mol. Spectrosc*, том 56, pp. 93-103, 1975.
- [4] H. Scheingraber и C. R. Vidal, „Determination of Diatomic Molecular Constants Using An Inverted Perturbation Approach. *J. Mol. Spectrosc.*“ *J. Mol. Spectrosc*, том 65, pp. 46-64, 1977.
- [5] M. R. Doery, E. J. D. Vredenburg, J. G. C. Tempelaars, H. C. W. Beijerinck и B. J. Verhaar, „Long-range diatomic s+p potentials of heavy rare gases,“ *Phys. Rev. A* 57, 3603 – Published 1 May 1998, том 57, № 5, p. 3603, 1998.
- [6] K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett и P. S. Julienne, „Ultracold photoassociation spectroscopy: Long-range molecules and atomic scattering,“ *Rev Mod Phys*, том 78, № 2, p. 483, 2006.
- [7] R. J. Le Roy и R. B. Bernstein, „Dissociation Energy and Long-Range Potential of Diatomic Molecules from Vibrational Spacings of Higher Levels,“ *J Chem Phys*, том 52, № 8, pp. 3869-3879, 1970.
- [8] R. J. Le Roy, „Chapter 6 of Equilibrium Structures of Molecules.,“ в *Equilibrium Molecular Structures*, London, ed. J. Demaison and A. G. Csaszar. Taylor and Francis, 2011, pp. 159-203.
- [9] O. Allard, A. Pashov, H. Knöckel и E. Tiemann, „Experimental study of the Ca₂ 1S+1S asymptote,“ *Phys. Rev. A*, том 66, p. 042503, 2002.
- [10] O. Allard, C. Samuelis, A. Pashov, H. Knöckel и E. Tiemann, „Experimental study of the Ca₂ 1S+1S asymptote,“ *Eur. Phys. J. D.*, том 26, pp. 155-164, 2003.
- [11] R. Moszynski, G. Lach, M. Jaszunski и B. V. Honvault, „Long-range relativistic interactions in the Cowan-Griffin approximation and their QED retardation: Application to helium, calcium, and cadmium dimers,“ *Phys. Rev. A*, том 68, p. 052706, 2003.

- [12] R. J. Le Roy и R. D. E. Henderson, „A new potential function form incorporating extended long-range behaviour: application to ground-state Ca₂,“ *J. Mol Physics*, том 105, pp. 663-677, 2007.
- [13] E. Pachomov, V. P. Dahlke, E. Tiemann, F. Riehle и U. Sterr, „Ground-state properties of Ca₂ from narrow-line two-color photoassociation.,“ *Phys. Rev. A*, том 95, p. 043422, 2017.
- [14] M. Lepers и O. Dulieu, „Long-range interactions between ultracold atoms and molecules.,“ *Physical Chemistry. Chem. Physic*, № arXiv:1703.02833v2 [quant-ph], 9 Apr 2017.
- [15] R. J. Le Roy, *Molecular Spectroscopy*, In: Barrow RN, Long DA, Millen DJ, editors. Specialist periodical report 3, Томове %1 от %2Vol 1,, D. A. L. а. D. J. M. Eds. R. F. Barrow, Ред., London: Chemical Society of London,, 1973, pp. 76-113.
- [16] M. Marinescu и H. R. Sadeghpour, „Long-range potentials for two-species alkali-metal atoms.,“ *Phys. Rev. A*, том 59, pp. 390-404, 1999.
- [17] A. Dalgarno и M. Marinescu, „Dispersion forces and long-range electronic transition dipole moments of alkali-metal dimer excited states.,“ *Phys. Rev. A*, том 52, pp. 311-328, 1995.
- [18] M. Marinescu и A. F. Starace, „Dispersion coefficients for highly excited molecular states of K₂,“ *Phys. Rev. A*, том 56, pp. 4321-4323, 1997.
- [19] M. Marinescu, „Dispersion coefficients for the nP-nP asymptote of homonuclear alkali-metal dimers.,“ *Phys. Rev. A*, том 56, pp. 4764-4773, 1997.
- [20] S. Porsev и A. Derevianko, „High-accuracy relativistic many-body calculations of van der Waals coefficients C₆ for alkaline-earth-metal atoms,“ *Phys. Rev. A*, том 65, p. 020701, 2002 S..
- [21] M. Tamanis, R. Ferber, A. Zaitsevskii, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, H. Chen, J. Qi, H. Wang и W. C. Stwalley, „High resolution spectroscopy and channel-coupling treatment of NaBr,“ *J. Chem. Phys*, том 117, № 17, pp. 7980-7988, 2002.
- [22] I. Havalyova, A. Pashov, P. Kowalczyk, J. Szczepkowski и W. Jastrzebski, „The coupled system in Rb₂,“ *JOURNAL OF QUANTITATIVE SPECTROSCOPY & RADIATIVE TRANSFER*, том 202, pp. 328-334, 2017.
- [23] A. Pashov, P. Kowalczyk, A. Grochola, J. Szczepkowski и W. Jastrzebski, „Coupled-channels analysis of electronic states in rubidium dimer,“ *JOURNAL OF QUANTITATIVE SPECTROSCOPY & RADIATIVE TRANSFER*, том 221, pp. 225-232, 2018.
- [24] J. Szczepkowski, A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzebski, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov и A. Pashov, „The spin-orbit coupling in KCs: Observation and deperturbation.,“ *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, том 239, p. 106650, 2019.

- [25] P. Jasik, P. Łobacz и J. E. Sienkiewicz, „Potential energy curves, transition and permanent dipole moments of K₂Rb”, *Atomic Data and Nuclear Data Tables.*, том 149, p. 101558, 2023.
- [26] M. Krośnicki, M. Strojcecki, T. Urbańczyk, A. Pashov и J. Koperski, „Interatomic potentials of the heavy van der Waals dimer Hg₂: A “test-bed” for theory-to-experiment agreement”, *The Journal Physics Reports*, том 591, pp. 1-31, 2015.
- [27] J. A. Coxon и P. G. Hajigeorgiou, „Isotopic dependence of Born-Oppenheimer breakdown effects in diatomic hydrides: The B₁Σ⁺ and X₁Σ⁺ states of HCl and DCl”, *J. Mol. Spectrosc.*, том 139, pp. 84-106, 1990.
- [28] J. A. Coxon и P. G. Hajigeorgiou, „Isotopic dependence of Born-Oppenheimer breakdown effects in diatomic hydrides”, *J. Mol. Spectrosc.*, том 150, pp. 1-27, 1991.
- [29] J. A. Coxon и P. G. Hajigeorgiou, „ON THE DIRECT DETERMINATION OF ANALYTICAL INTERNUCLEAR POTENTIALS FOR DIATOMIC MOLECULES”, *Can. J. Phys.*, том 94, pp. 40-54, 1992.
- [30] R. J. Le Roy и Y. Huang, „Representing Born–Oppenheimer breakdown radial correction functions for diatomic molecules”, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, том 591, pp. 175-187. 192, 2002.
- [31] Y. Huang и R. J. Le Roy, „Potential Energy, Lambda Doubling and Born-Oppenheimer Breakdown Functions for the B 1Πu 'Barrier' State of Li₂”, *J. Chem. Phys.*, Томове %1 от %2119; 126, 169904, pp. 7398-7416, 2003; erratum ibid 2007.
- [32] R. J. Le Roy, D. R. T. Appadoo, K. Anderson, A. Shayesteh, L. E. Gordon и P. F. Bernath, „Direct fit of spectroscopic data of diatomic molecules”, *J. Chem. Phys.*, том 123, pp. 204304/1-12, 2005.
- [33] R. J. Le Roy, N. S. Dattani, J. A. Coxon, A. J. Ross, P. Crozet и C. Linton, „Accurate Analytic Potentials for Li₂(X 1Σ^{g+}) and Li₂(A 1Σ^{g+}) from 2 to 90 Ångström, and the Radiative Lifetime of Li(2p)”, *J. Chem. Phys.*, том 131, № 20, pp. 204309/1-17, 2009.
- [34] R. J. Le Roy, J. Tao, C. Haugen, R. D. E. Henderson и Y. R. Wu, „unpublished work”, 2010.
- [35] U. Kleinekathofer, K. T. Tang, J. P. Toennies и C. L. Yiu, „Angular momentum coupling in the exchange energy of multielectron systems”, *J. Chem. Phys.*, том 103, pp. 6617-6630, 1995.
- [36] P. G. Hajigeorgiou и R. J. Le Roy, „A “modified Lennard-jones oscillator” model for diatom potential functions”, *J. Chem. Phys.*, том 112, pp. 3949-3957, 2000.
- [37] J. Y. Seto, R. J. Le Roy, J. Vergès и C. Amiot, „Direct potential fit analysis of the X¹Σ^{g+} state of Rb₂. Nothing else will do!”, *J. Chem. Phys.*, том 113, pp. 3067-3076, 2000.

- [38] V. V. Meshkov, A. V. Stolyarov, M. C. Heaven, C. Haugen и R. J. Le Roy, „Direct-potential-fit analyses yield improved empirical potentials for the ground of Be₂,“ *J. Chem. Phys.*, том 140, № 6, p. 064315, 2014.
- [39] C. Samuelis, E. Tiesinga, T. Laue, M. Elbs, H. Knöckel и E. Tiemann, „Cold atomic collisions studied by molecular spectroscopy,“ *J. Phys. Rev. A*, том 63, p. 012710, 2000.
- [40] A. Pashov, I. Jackowska, W. Jastrzebski и P. Kowalczyk, „Polarization labeling spectroscopy in NaK,“ *PHYSICAL REVIEW A*, том 58, № 2, p. 1048, 1998.
- [41] J. Verge’s, C. Effantin, J. d’Incan, D. L. Cooper и R. F. Barrow, *Phys. Rev. Lett.*, том 53, pp. 46-47, 1984.
- [42] A. Pashov, W. Jastrzebski, V. Bednarska, W. Jasniecki и P. Kowalczyk, „Accurate potential curve for the double minimum $2^1 \Sigma_u^+$ state of Na₂,“ *J. Mol. Spectrosc.*, том 203, pp. 264-267, 2000.
- [43] A. Pashov, W. Jastrzebski и P. Kowalczyk, „Construction of potential curves for diatomic molecular states by the IPA method,“ *Comput. Phys. Commun*, том 128, pp. 622-634, 2000.
- [44] A. Pashov, Ph.D. thesis, Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw,, Polish, Warsaw;, 2000.
- [45] A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzebski и A. Pashov, „A regularized inverted perturbation approach method: Potential energy curve in Na₂,“ *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, том 121, № 12, p. 5754–5760, 2004.
- [46] R. J. Le Roy и A. Pashov, „dPotFit: A computer program to fit diatomic molecule spectral data to potential energy functions,“ *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans*, том 186, pp. 210-220, 2017.
- [47] W. H. Press, S. A. Teukolski, W. T. Vetterling и B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77.*, New York, USA: Cambridge University Press, 1992.
- [48] P. F. Bernath, Chapter 9: Spectra of Atoms and Molecules Second Edition, ,, OXFORD UNIVERSITY PRESS, 2005, pp. 341-381.
- [49] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular structure.*, том Vol. 1, Van Nostrand: Spectra of Diatomic Molecules, 1950.