

Novi doprinosi teoriji optičkih spektara dvoatomskih molekula



Robert Beuc, Mladen Movre, Goran Gatalica
Institut za fiziku, Bijenička 46, Zagreb



Razrađen je puni kvantnomehanički postupak računanja emisijskih i apsorpcijskih spektara dvoatomskih molekula na visokim temperaturama, zasnovan na metodi Hamiltonijana na Fourierovoj rešetki [1]. Reducirani koeficijent apsorpcije dan je jednačbom:

$$k(E, T) = a(\mu, T, E) \sum_J (2J+1) \sum_{J', J''} \exp\left(-\frac{E_{J', J''}}{k_B T}\right) \left| \langle \Phi_{v', J', \Lambda'} | D(R) | \Phi_{v'', J'', \Lambda''} \rangle \right|^2 g(E - E_{v'})$$

gdje su na jednak način tretirani diskretni i kontinuirani doprinosi spektru, koji su posljedica prijelaza među vezanim, slobodnim i kvazi-vezanim stanjima dvoatomske molekule.

Lam, Gallagher i Hessel [4], analitički sumirajući po angularnom momentu J, dobili su aproksimativni izraz za koeficijent apsorpcije (**LGH aproksimacija**).

$$k(E, T) = a(\mu, T, E) \sum_{J', J''} \exp\left(-\frac{E_{J', J''}}{k_B T}\right) \left| \langle \Phi_{v', 0, \Lambda'} | D(R) | \Phi_{v'', 0, \Lambda''} \rangle \right|^2 \exp\left(-\frac{B_{v''} (E - E_{v''})}{B_{v''} - k_B T}\right) \frac{\Theta\left(\frac{E - E_{v''}}{B_{v''} - k_B T}\right)}{|B_{v''}|}$$

Ova aproksimacija izuzetno dobro opisuje diskretnu strukturu spektra prijelaza iz duboko vezanih vibracijskih stanja, ali lošije opisuje spektar optičkih prijelaza iz slabo vezanih i slobodnih vibracijskih stanja.

Uz analitičke pogodnosti koje nudi klasični Franck-Condonov princip pokazali smo da vrijedi:

$$k(E, T) \approx a(\mu, T, E) \frac{2\mu k_B T}{h^2} \int_{\sigma_{\min}}^{\sigma} d\sigma \exp\left(-\frac{\sigma}{k_B T}\right) \left| \langle \Phi_{v', 0, \Lambda'} | RD(R) | \Phi_{v'', 0, \Lambda''} \rangle \right|^2$$

Koristeći prethodni izraz, te naše ranije rezultate [5] **poluklasična aproksimacija** koeficijenta apsorpcije je u slučaju monotonog diferentnog potencijala prijelaza:

$$k(E, T) = a(\mu, T, E) \frac{\sqrt{2\mu}}{h^2} (k_B T)^{3/2} \frac{R_0^2 D(R_0)^2}{|\Delta V(R_0)|} \exp\left(-\frac{V_{v''}(R_0)}{k_B T}\right)$$

a u slučaju diferentnog potencijala koji ima jedan ekstrem:

$$k(E, T) = a(\mu, T, E) \frac{\sqrt{2\mu}}{h^2} (k_B T)^{3/2} \left[6\sqrt{\pi z} L(z) \left(\frac{R_0^2 D(R_0)^2}{|\Delta V(R_0)|} \exp\left(-\frac{V_{v''}(R_0)}{k_B T}\right) + \frac{R_0^2 D(R_0)^2}{|\Delta V(R_0)|} \exp\left(-\frac{V_{v''}(R_0)}{k_B T}\right) \right) + 3\sqrt{\pi z} (z^{-1} H(z) - L(z)) \left(\frac{R_0 D(R_0)}{|\Delta V(R_0)|} - \frac{R_0 D(R_0)}{|\Delta V(R_0)|} \right)^2 \exp\left(-\frac{V_{v''}(R_0)}{k_B T}\right) \right]$$

Poluklasična aproksimacija ne daje vibracijsku strukturu spektra molekularnih vrpca, ali se izvrsno slaže sa ovojnicom kvantnomehaničke simulacije. Koristeći "dobra" analitička svojstva poluklasičnog računa spektra razvili smo, računski efikasnu "**polukvantnu**" aproksimaciju koeficijenta apsorpcije:

$$k(E, T) = a(\mu, T, E) \frac{2\mu k_B T}{h^2} \sum_{J', J''} \exp\left(-\frac{E_{J', J''}}{k_B T}\right) \left| \langle \Phi_{v', 0, \Lambda'} | RD(R) | \Phi_{v'', 0, \Lambda''} \rangle \right|^2 g(E - E_{v'})$$

Ova aproksimacija se jako dobro slaže sa punim kvantnim računom, pri čemu je od njega u konzumaciji računalnog vremena efikasnija za tri reda veličine. Mana ove metode je u nedovoljno dobrom opisu diskretne strukture molekularnih vrpca.

Da bi iskoristili dobra svojstva LGH i polukvantne aproksimacije predlažemo **hibridnu aproksimaciju** u kojoj se koeficijent apsorpcije izračunava relacijom:

$$k(E, T) = a(\mu, T, E) \left[\frac{2\mu k_B T}{h^2} \sum_{J', J''}^{\text{freq}} \exp\left(-\frac{E_{J', J''}}{k_B T}\right) \left| \langle \Phi_{v', 0, \Lambda'} | RD(R) | \Phi_{v'', 0, \Lambda''} \rangle \right|^2 g(E - E_{v'}) + \sum_{J', J''}^{\text{bound}} \exp\left(-\frac{E_{J', J''}}{k_B T}\right) \left| \langle \Phi_{v', 0, \Lambda'} | D(R) | \Phi_{v'', 0, \Lambda''} \rangle \right|^2 \exp\left(-\frac{B_{v''} (E - E_{v''})}{B_{v''} - k_B T}\right) \frac{\Theta\left(\frac{E - E_{v''}}{B_{v''} - k_B T}\right)}{|B_{v''}|} + \mathfrak{R}(E, T) \right]$$

gdje je:

$$\mathfrak{R}(E, T) = \left[\frac{2\mu k_B T}{h^2} \sum_{J', J''}^{\text{bound}} \exp\left(-\frac{E_{J', J''}}{k_B T}\right) \left| \langle \Phi_{v', 0, \Lambda'} | RD(R) | \Phi_{v'', 0, \Lambda''} \rangle \right|^2 g(E - E_{v'}) - \sum_{J', J''}^{\text{bound}} \exp\left(-\frac{E_{J', J''}}{k_B T}\right) \left| \langle \Phi_{v', 0, \Lambda'} | D(R) | \Phi_{v'', 0, \Lambda''} \rangle \right|^2 \exp\left(-\frac{B_{v''} (E - E_{v''})}{B_{v''} - k_B T}\right) \frac{\Theta\left(\frac{E - E_{v''}}{B_{v''} - k_B T}\right)}{|B_{v''}|} \right] * L(E, T)$$

Rezultati hibridne aproksimacije se odlično slažu sa punim kvantnim računom, a vremenska efikasnost računa je za više od dva reda veličine bolja, što je vrlo pogodno za primjenu u analizi eksperimentalnih rezultata.

Dobiveni teorijski rezultati testirani su usporedbom sa eksperimentalnim spektrima kalijeve molekule [2]. Ustanovljeno je da naš teorijski pristup daje mnogo bolje rezultate od recentnih istraživanja drugih autora [3].

[1] V. Kokoouline et al, Phys. Rev. A **62**, 0022504 (2000)

[2] C.Vadla et al, Eur.Phys.J.D **37**(2006)

[3] F. Talbi et al, Eur.Phys.J.D **50**,141-151(2008)

[4] L. K. Lam et al, J. Chem. Phys., **66**, 3550-3556 (1977)

[5] R. Beuc et al, J. Phys. B: **43**, 215210 (2010).

