Uniformna aproksimacija jednodimenzionalnih oscilirajućih integrala: primjena na optičke spektre dvoatomskih molekula

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

Oscilirajući integrali pojavljuju se u čitavom nizu fizikalnih problema npr.: atom-atom i atom-površina raspršenja, razni optički fenomeni [1]. Predložena je uniformna aproksimacija integrala, zasnovana na metodi stacionarne faze, pri kojoj se integral s nekoliko sedlenih točaka, zamjenjuje sumom integrala od koji svaki ima samo jednu ili najviše dvije realne sedlene točke, te su lako rješivi. Na ovaj način formalno se smanjuje kodimenzija u kanonskim integralima „elementarnih katastrofa“, kodimenzije veće od 2. Valjanost predložene metode testirana je na primjerima integrala s tri sedlene točke („cusp“ kanonski integral [2]), i četiri sedlene točke („swallow-tail“ kanonski integral [3]).

Potrebno je riješiti karakteristične integrale koji pripadaju općenitoj klasi integrala oblika:

$I(a)=\int_{-\infty}^{\infty} g(u)e^{if(a;u)}du$ gdje je faza u integralu realna: $f(a;u)=\int_0^u W(\bar{a};u')du'+\alpha u$

Neka su točke $u_I^{(j)}\in \mathrm{R}$ j=1,2,…n točke infleksije funkcije $W_i(a,u)$, $\frac{\partial^2 W(\bar{a};u_I^{(j)})}{\partial u^2}=0$
u kojima vrijedi $\frac{\partial W(\bar{a};u_I^{(j)})}{\partial u}\frac{\partial^3 W(\bar{a};u_I^{(j)})}{\partial u^3}\leq 0$
U tim točkama definiramo funkcije:

$$W_j^p(\bar{a};u)=W(\bar{a};u_I^{(j)})+\frac{\partial W(\bar{a};u_I^{(j)})}{\partial u}(u-u_I^{(j)}) \qquad f_j^p(a;u)=\int_0^u W_j^p(\bar{a};u')du'+\alpha u$$

te pomoću njih definiramo funkcije:

$$W_j(\bar{a};u)=\begin{pmatrix} W_{j-1}^p(\bar{a};u), & u<u_{j-1} \\ W(\bar{a};u), & u_{j-1}\leq u<u_j \\ W_j^p(\bar{a};u), & u\geq u_j \end{pmatrix} \qquad f_j(a;u)=\int_0^u W_j(\bar{a};u')du'+\alpha u$$

Funkcije $f_i(a,u)$, $\frac{\partial^n f_j(a;u)}{\partial u^n}$ za n≤3 su glatke $\forall u\in(-\infty,\infty)$ i vrijedi $f_j(a;u_I^{(j)})=f(a;u_I^{(j)})$ $\frac{\partial^n f_j(a;u_I^{(j)})}{\partial u^n}=\frac{\partial^n f(a;u_I^{(}}{\partial u^n}$
Funkcije $W_i(a,u)$ su ili monotone ili imaju jedan ekstrem.
Integral $I(a)$ možemo egzaktno raspisati:

$$I(a)=\sum_{i=1}^{n+1} I_i(a)-\sum_{i=1}^{n} I_i^p(a)$$

$$I_i^p(a)=\int_{-\infty}^{\infty} g(u)e^{if_i^p(a;u)}du=\sqrt{\frac{2\pi i}{\frac{\partial W(\bar{a};u_I^{(j)})}{\partial u}}}g(u_S)e^{if_i^p(a;u_S)}$$

Ako je funkcija $W_i(a,u)$ monotona integral $I_i(a)=\int_{-\infty}^{\infty} g(u)e^{if_i(a;u)}du$ ima jednostavno rješenje:

$$I_j(a)=\sqrt{\frac{2\pi i}{\frac{\partial}{\partial u}W_j(\bar{a};u_s)}}g(u_S)e^{if_j(a;u_S)}$$

a ako funkcija $W_i(a,u)$ ima ekstrem tada je vrijednost integrala dana uniformnom Airy aproksimacijom [3]

$$I_j(a)=\pi\sqrt{2}e^{iA_j}\left\{\left[\frac{g(u_j^{(1)})}{\sqrt{\left|\frac{\partial}{\partial u}W_j(\bar{a};u_j^{(1)})\right|}}+\frac{g(u_j^{(2)})}{\sqrt{\left|\frac{\partial}{\partial u}W_j(\bar{a};u_j^{(2)})\right|}}\right]\sqrt[4]{\zeta_j(a)}Ai(-\zeta_j(a))-i\left[\frac{g(u_j^{(1)})}{\sqrt{\left|\frac{\partial}{\partial u}W_j(\bar{a};u_j^{(1)})\right|}}-\frac{g(u_j^{(2)})}{\sqrt{\left|\frac{\partial}{\partial u}W_j(\bar{a};u_j^{(2)})\right|}}\right]\frac{Ai'(-\zeta_j(a))}{\sqrt[4]{\zeta_j(a)}}\right\}$$

$$2A_j(a)=f_j(a;u_j^{(2)})+f_j(a;u_j^{(1)}) \qquad \sigma\tfrac{4}{3}\zeta_j(a)^{3/2}=f_j(a;u_j^{(2)})-f_j(a;u_j^{(1)}) \qquad \sigma=Sgn\frac{\partial W_j(\bar{a};u_j^{(1)})}{\partial u}$$

Ova metoda je primijenjena pri analizi bitnih karakteristika oblika temperaturno usrednjenih optičkih spektara dvoatomskih molekula, u slučaju kada karakteristični diferentni potencijal optičkog prijelaza ima tri ili više Condonovih točaka. Linearni koeficijent apsorpcije dvoatomske molekule, uz aproksimaciju ΔJ=0, ima kvantno-mehanički zapis [4]:

$$k(\omega,T)=N_aN_b\omega_I\frac{8\pi^3\omega}{3hc}\left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_BT}\right)^{3/2}\frac{2-\delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2-\delta_{0,\Lambda''}}\frac{2S+1}{(2S_a+1)(2S_b+1)}I(\omega,T) \qquad \omega_I=\begin{Bmatrix}1\,(\text{heteronuc lear})\\ \frac{1}{2}\,(\text{homonucle ar})\end{Bmatrix}$$

$$I(\omega,T)=\sum_J(2J+1)\sum_{v'',v'}\exp\left(-\frac{E_{v'',J,\Lambda''}}{k_BT}\right)\left|\left\langle\Phi_{v'',J,\Lambda''}\right|D(R)\left|\Phi_{v',J,\Lambda'}\right\rangle\right|^2\delta(\omega-\omega_{tr})$$

Zamjenom sume po vibracijskim kvantnim brojevima integralom po energijama i sume po angularnim brojevima integralom, te uz WKB aproksimaciju valnih funkcija i standardne aproksimacije semiklasičnog postupka dobivamo [5]:

$$I(\omega,T)=\frac{2mk_BT}{\hbar}\int_{E''_{\min}}^{\infty}e^{-\frac{E}{k_BT}}dE\left|\left\langle\Phi_{E,0,\Lambda''}\right|RD(R)\left|\Phi_{E+\hbar\omega,0,\Lambda'}\right\rangle\right|^2$$

$$\left\langle\Phi_{E,0,\Lambda''}\right|RD(R)\left|\Phi_{E+\hbar\omega,0,\Lambda'}\right\rangle\approx\frac{\sqrt{2m}}{\pi\hbar}\int_0^{\infty}\frac{RD(R)}{\sqrt[4]{(E-V_{\Lambda''}(R))(E+\hbar\omega-V_{\Lambda'}(R))}}\cos(\varphi(E,\omega,R))dR \qquad \varphi(E,\omega,R)=\frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\left(\int_{R''_0}^{R}\sqrt{E-V_{\Lambda''}(R')}dR'-\int_{R'_0}^{R}\sqrt{E+\hbar\omega-V_{\Lambda'}(R')}dR'\right)$$

Ako nas zanima oblik spektra u okolini nekog istaknutog područja u kojem diferentni potencijal $\Delta V(R)=V_{\Lambda'}(R)-V_{\Lambda''}(R)$ ima npr. ekstrem ili infleksiju, uz aproksimaciju $E-V_{\Lambda''}(R)=E+\hbar\omega-V_{\Lambda'}(R)=E-V_{\Lambda''}(R_o)$ fazu $\varphi(E,\omega,R)$ možemo napisati

$$\varphi(E,\omega,R)=\frac{\sqrt{2m}}{2\hbar\sqrt{E-V_{\Lambda''}(R_o)}}\int_{R_o}^{R}\left(\Delta V(R')-\hbar\omega\right)dR'=\frac{\sqrt{2m}}{2\hbar\sqrt{E-V_{\Lambda''}(R_o)}}\left(\sum_{i=1}^{n}\frac{\Delta V^{(i)}(R_o)}{(i+1)!}\left(R-R_0\right)^{i+1}-\hbar\Delta\omega\left(R-R_0\right)\right)$$

$$\Delta V^{(n)}(R_0)=\frac{d^n}{dR^n}\Delta V(R)_{R=R_0} \qquad \hbar\Delta\omega=\hbar\omega-W(R_o)$$

Koeficijent apsorpcije u karakterističnom području ima jednostavan oblik:

$$k(\omega,T)\propto S(\Omega,\Lambda)=\frac{1}{2\pi}\int_0^{\infty}dxe^{-x}\left|\frac{\sqrt{\Lambda}}{\sqrt[4]{x}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{i\frac{\Lambda}{\sqrt{x}}F(a,\Omega,\rho)}d\rho\right|^2 \qquad F(a,\Omega,\rho)=\sum_i^n a_i\rho^{i+1}-\Omega\rho \qquad \Lambda=\Lambda(T)$$

Glavni doprinosi dolaze iz okoline stacionarnih točaka koje su dane uvjetom $\frac{\partial F(a,\Omega,\rho)}{\partial\rho}=0$
koji je zadovoljen ako vrijedi $\sum_i^n(i+1)a_i\rho_s^i=\Omega$

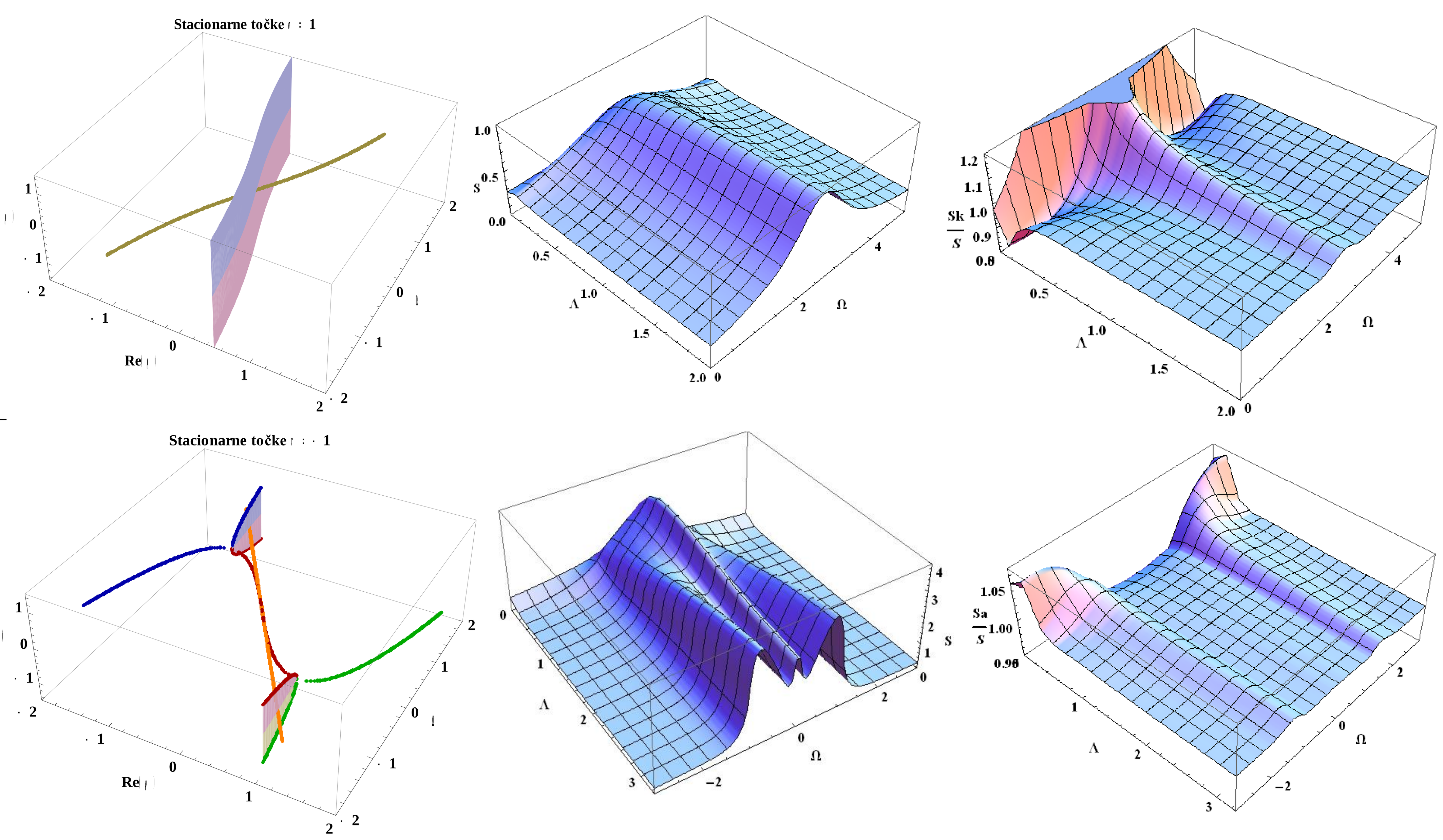
Analizirali smo dva slučaja u kojima karakteristični integrali odgovaraju elementarnim katastrofama.

[1] J.N.L. Connor, C.A. Hobbs, Chemical Physics, Vol. **23**, (Russian) pp.13-19 (2002)
[2] D. Kaminski, SIAM J. Math. Anal. ,Vol. **20**, pp.987-1005 (1989)
[3] J.N.L. Connor, Molecular Physics, Vol. **31**, pp. 33-55. (1976)
[4] H.-K. Chung, K. Kirby, J.F. Babb, Phys. Rev. A **60**, 2002 (1999)
[5] R. Beuc, M. Movre, G. Gatalica, B. Horvatić, u pripremi

Cusp: n = 3, točka R_o je odabrana tako da vrijedi $\Delta V^{(2)}(R_o)=0$. Stacionarne točke i faza su dane:

$$F(\sigma,\Omega,\rho)=\tfrac{1}{8}\rho^4+\sigma\tfrac{3}{4}\rho^2-\Omega\rho \qquad \tfrac{1}{2}\rho_s^3+\tfrac{3}{2}\sigma\rho_s=\Omega$$

$$\sigma=\mathrm{Sign}(\Delta V^{(1)}(R_o)\Delta V^{(3)}(R_o)) \qquad \Omega=\tfrac{3}{2}\mathrm{Sign}(\Delta V^{(3)}(R_o))\sqrt{\frac{\left|\Delta V^{(3)}(R_o)\right|}{2\left|\Delta V^{(1)}(R_o)\right|^3}}\hbar\Delta\omega \qquad \Lambda=\tfrac{4}{3}\sqrt{\frac{m}{2\hbar^2kT}}\frac{\left(\Delta V^{(1)}(R_o)\right)^2}{\left|\Delta V^{(3)}(R_o)\right|}$$



Swallow tail: n = 4, točka R_o odabrana je tako da vrijedi $\Delta V^{(3)}(R_o)=0$. Faza i stacionarne točke i dani su:

$$F(\sigma,\beta,\Omega,\rho)=\tfrac{1}{5}\rho^5+\tfrac{2\sigma}{3}\rho^3+\tfrac{\beta}{2}\rho^2-\Omega t \qquad \rho^4+2\sigma\rho^2+\beta\rho=\Omega$$

$$\sigma=Sgn\left(\Delta V^{(2)}(R_o)\Delta V^{(4)}(R_o)\right) \qquad \beta=4\mathrm{Sign}\left(\Delta V^{(4)}(R_o)\right)\Delta V^{(1)}(R_o)\sqrt{\frac{\left|\Delta V^{(4)}(R_o)\right|}{6\left|\Delta V^{(2)}(R_o)\right|^3}} \qquad \Omega=\tfrac{2}{3}\mathrm{Sign}\left(\Delta V^{(4)}(R_o)\right)\frac{\left|\Delta V^{(4)}(R_o)\right|}{\left|\Delta V^{(2)}(R_o)\right|^2}\hbar\Delta\omega \qquad \Lambda=\left(\frac{27}{4}\frac{m}{\hbar^2kT}\frac{\left|\Delta V^{(2)}(R_o)\right|^5}{\left|\Delta V^{(4)}(R_o)\right|^3}\right)^{1/2}$$