

УДК 539.192,539.194

АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ МОМЕНТОВ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПО ИХ ВЕРОЯТНОСТЯМ

В. М. Каслин, И. И. Тугов¹

Дано аналитическое решение обратной задачи спектроскопии колебательных переходов двухатомных молекул на базисе волновых функций осциллятора Морзе. Рассмотрен пример определения функции дипольного момента перехода по интенсивностям нескольких линий колебательно-вращательных спектров молекулы, измеренных экспериментально. Аналогичный подход, основанный на простых выражениях для матричных элементов, может быть использован для рассмотрения оптимальных условий генерации СО-лазера на электронных переходах.

Продолжающееся несколько десятилетий быстрое развитие когерентной и нелинейной оптики и исследований взаимодействия лазерного излучения с веществом заставило по-новому взглянуть на целый комплекс проблем атомной и молекулярной физики, которые уже давно казались канонизированными. Возросла роль моделей, допускающих наиболее простые решения задач на собственные значения и функции гамильтонианов, соответствующих различным конкретным проблемам. Такие решения, при условии простоты их использования и ясности интерпретации, могут не только давать качественное описание сложных нелинейных явлений. При необходимости количественного описания

¹ Научный центр волновых исследований. Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН. 117942, Россия, Москва, ул. Вавилова, 38.

нелинейных процессов, например, многофотонных [1], они играют роль базиса для более глубокого и точного теоретического рассмотрения таких задач.

Трудно переоценить роль, которую играет известная модель осциллятора Морзе в молекулярной физике. Обобщенный потенциал Морзе, введенный Денхемом в 1932 г. [2], в настоящее время успешно конкурирует с известными численными методами при решении радиального уравнения Шредингера для ядерных частей волновых функций двухатомных молекул. Использование экспоненциального представления для электронных факторов переходов [1], например, для функции дипольного момента $M(r)$ молекулы, оказалось адекватным представлением $M(r)$ для осциллятора Морзе [3] в отличие от обычно использовавшегося представления $M(r)$ рядом Тейлора по $(r-r_e)$ -межъядерному расстоянию. Функция $M(r)$ является матричным элементом оператора перехода в поле излучения, вычисленным по электронным частям волновых функций молекулы в приближении Борна-Оппенгеймера. r_e – равновесное межъядерное расстояние.

Вопрос об определении потенциальных функций и функции оператора электронного момента перехода из экспериментально полученного распределения интенсивности электронных и колебательных переходов в течение многих лет продолжает оставаться актуальным для спектроскопии двухатомных молекул (см., напр., работу [4]).

Ранее нами были развиты аналитические методы вычисления базисных матричных элементов (МЭ), знание которых необходимо при решении задач количественной спектроскопии двухатомных молекул. При этом МЭ оператора перехода по отношению к электронным волновым функциям, т.е. электронные моменты переходов, предполагались известными величинами, параметрически зависящими от расстояния между ядрами. В принципе, такие функции могут быть рассчитаны теоретически. Классическим примером такого расчета является определение электронного момента $1s\sigma - 2p\sigma$ -перехода в H_2^+ [5]. Ввиду сложности точного вычисления электронных волновых функций такой подход реализован только для простых двухатомных молекул.

В этой связи практический интерес представляет решение задачи определения функции момента перехода на основании значений ее радиальных МЭ по отношению к колебательным частям соответствующих волновых функций. Такие МЭ могут быть получены из известных экспериментальных данных по вероятностям переходов. Подобный полуэмпирический метод используется для представления функций дипольных моментов молекул $M_n(r)$ в виде полиномов от $(r - r_e)$. Пример, рассмотренный ниже, также относится к определению функции $M(r)$.

Благодаря наличию простых аналитических выражений для колебательных МЭ излагаемый подход является достаточно общим и позволяет находить электронные моменты любых переходов, если только известны экспериментальные значения интенсивностей для нескольких переходов их электронно-колебательных полос. Для осциллятора Морзе возможно точное аналитическое решение обратной задачи, которое приводит к выражению для функции дипольного момента в виде экспоненциального представления. Такой же вид имеет решение обратной задачи для реальной двухатомной молекулы [3].

Радиальные МЭ функции дипольного момента колебательно-вращательных переходов двухатомной молекулы определяются как $(R_{J'J})_{v'v} = \langle v'J'|M(r)|vJ\rangle$, где волновые функции $|vJ\rangle = \chi_{vJ}(r)$ являются собственными функциями радиального уравнения Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_J(r) \right] \chi(r) = E \cdot \chi(r).$$

Здесь μ – приведенная масса, $V_J(r)$ – эффективный межъядерный потенциал в приближении Борна–Оппенгеймера, который с необходимой точностью аппроксимируется потенциалом Морзе–Денхема [2] (обобщенный потенциал Морзе), то есть степенным рядом по экспонентам от r . Обычный потенциал Морзе

$$V(r) = D[e^{-2\alpha(r-r_e)} - 2e^{-\alpha(r-r_e)}]$$

является первым членом ряда Морзе–Денхема и используется или как простой модельный потенциал, в подавляющем большинстве случаев, или же как базисный потенциал в методе возмущенного осциллятора Морзе [3] при необходимости более точных расчетов.

Определим коэффициенты $(s+1)$ -членного экспоненциального представления функции дипольного момента

$$M(r) = \sum_{i=0}^s M_i e^{-\alpha(r-r_e)\kappa_i} \quad (1)$$

из системы $(s+1)$ уравнений, сопоставив теоретические и экспериментальные значения МЭ:

$$\sum_{i=0}^s M_i \langle v'J'|e^{-\alpha(r-r_e)\kappa_i}|vJ\rangle = \langle v'J'|M(r)|vJ\rangle. \quad (2)$$

Если использовать столбец радиальных МЭ, полученных из экспериментальных данных,

$$R_{v,0} = \langle v0|M(r)|00\rangle \quad (v = 0, 1, \dots, s), \quad (3)$$

то решение системы уравнений (2) при $\kappa = -1$ имеет вид:

$$M_i = \frac{\left(\beta - \frac{1}{2}\right)^{-1/2}}{i!(2\beta)^i} \sum_{v \geq i}^s \frac{(-1)^v (1 - 2\beta + v)_i}{(v - i)!} R_{v,0} \sqrt{v! \left(\beta - v - \frac{1}{2}\right) (2\beta - v)_v}. \quad (4)$$

Параметр $\beta = (2\mu D)^{1/2} / \alpha \hbar$. Для вычисления МЭ в левых частях формулы (2) использована формула (31) работы [1]. Для радиальных МЭ колебательных переходов между состояниями осциллятора Морзе параметр t в этой формуле равен 1 ($t = 1$), и при $\kappa = -1$ имеем, пренебрегая в первом приближении зависимостью радиальных частей волновых функций от вращения,

$$\langle v' | e^{\alpha(r-r_e)^i} | v \rangle = (-1)^{v'} (2\beta)^i [(2\beta - 2v - 1)(2\beta - 2v' - 1)(2\beta - v')_{v'-v} / (v!v'!)]^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \sum_{l=0}^v \frac{(-v)_l}{l!} (2\beta - 2v + l)_{v-v'-1-i} (-v + l - i)_{v'},$$

где $(a)_l = \Gamma(a + l) / \Gamma(a)$ – символ Похгаммера, $(a)_{-l} = (-1)^l / (1 - a)_l$; предполагается, что $2\beta - v - v' - i > 1$. Нетрудно убедиться, что при $\kappa = -1$ представление (1) с коэффициентами (4)

$$M(r) = \sum_{i=0}^s M_i e^{\alpha(r-r_e)^i} \quad (5)$$

является разложением Тришки-Салвена функции дипольного момента по собственным функциям осциллятора Морзе [6]:

$$M(r) = \sum_{i=0}^s R_{i,0} \frac{\chi_i(r)}{\chi_0(r)}. \quad (6)$$

Функция $M(r)$ (5) при больших значениях r расходится, в то время как дипольный момент молекул с гомеоплярной связью, для которых в качестве базисных функций используются собственные функции осциллятора Морзе, должен асимптотически стремиться к нулю. Для того чтобы получить для $M(r)$ выражение, обладающее правильным пределом при $r \rightarrow \infty$, представим в некоторой окрестности точки r_e экспоненты в формуле (5) в виде рядов по степеням $(1 - e^{-\alpha(r-r_e)})$. Ограничившись учетом первых $(s + 1)$ членов этих разложений в результате простых преобразований, получим представление

$$M(r) = \sum_{k=0}^s m_k (1 - e^{-\alpha(r-r_e)})^k; \quad (7)$$

коэффициенты которого m_k выражаются через коэффициенты (4) разложения (5):

$$m_k = \frac{1}{k!} \sum_{i=0}^s M_i(i)_k \quad (k = 0, 1, \dots, s), \quad (8)$$

где $(i)_k = i - (i + 1) \dots (i + k - 1)$ – символ Похгаммера.

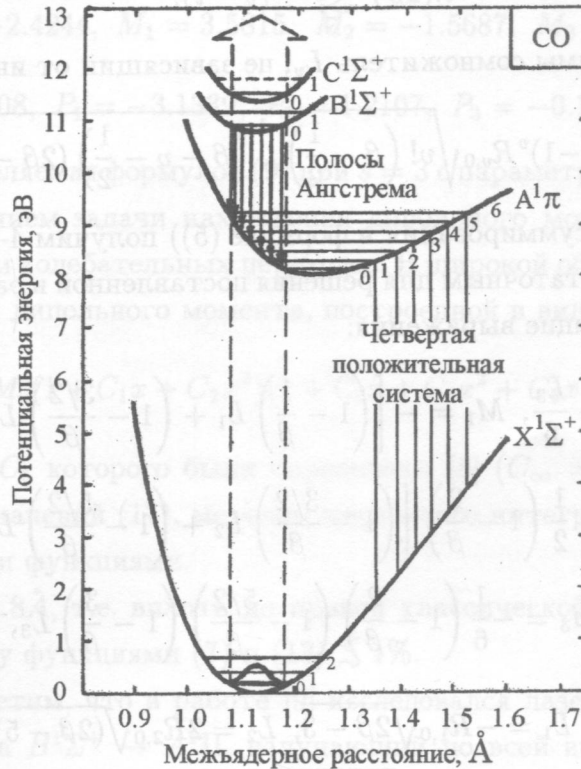


Рис. 1. Схема уровней в молекуле CO.

Заметим, что $M_0 = m_0 = M(r_e)$, где r_e – равновесное расстояние между ядрами. Необходимыми и достаточными условиями правильной асимптотики представления (7) $\lim_{r \rightarrow \infty} M(r) = 0$ являются следующие $\lim_{n \rightarrow \infty} m_n = 0$ и $\sum_n m_n = 0$. Перепишем формулу (7) в виде:

$$M(r) = \sum_{j=0}^s P_j e^{-\alpha(r-r_e)j}. \quad (9)$$

Коэффициенты $P_j^{(s)} = (-1)^j \sum_{n=0}^s C_n^j m_n$ ($j = 0, 1, \dots, s$), где $C_n^m = \frac{(n)_m}{m!}$ – биномиальные коэффициенты и при $m > n$ $C_n^m = 0$, выражаются через коэффициенты (4) разложения (5)

$$P_0 = M_0 + \frac{1}{s!} \sum_{i=1}^s M_i(i+1)_s,$$

$$P_j = \frac{(-1)^j}{j!(s-j)!} \sum_{i=1}^s M_i \frac{(i)_{s+1}}{i+j}, \quad 1 \leq j \leq s. \quad (10)$$

Для удобства вычислений представим коэффициенты M_i в формуле (4) в виде

$$M_i = \frac{1}{i!(2\beta)^i} \sum_{v \geq i}^s \frac{(1-2\beta+v)_i}{(v-i)!} \cdot L_v, \quad (11)$$

выделив под знаком суммы множитель L_v , не зависящий от индекса i

$$L_v = (-1)^v R_{v,0} \sqrt{v! \left(\beta - \frac{1}{2}\right)^{-1} \left(\beta - v - \frac{1}{2}\right) (2\beta - v)_v}. \quad (12)$$

В случае $s = 3$ (предел суммирования в формуле (5)) получим 4-х членное разложение, которое оказывается достаточным для решения поставленной в работе задачи. Формулы (11) и (12) дают следующие выражения:

$$\begin{aligned} M_0 &= L_0 + L_1 + \frac{L_2}{2} + \frac{L_3}{6}, \quad M_1 = - \left[\left(1 - \frac{1}{\beta}\right) L_1 + \left(1 - \frac{3/2}{\beta}\right) L_2 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2}{\beta}\right) L_3 \right], \\ M_2 &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2}{\beta}\right) \left[\left(1 - \frac{3/2}{\beta}\right) L_2 + \left(1 - \frac{5/2}{\beta}\right) L_3 \right], \\ M_3 &= -\frac{1}{6} \left(1 - \frac{2}{\beta}\right) \left(1 - \frac{5/2}{\beta}\right) \left(1 - \frac{3}{\beta}\right) L_3, \end{aligned} \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} L_0 &= R_{0,0}; \quad L_1 = -R_{1,0} \sqrt{2\beta - 3}; \quad L_2 = 2R_{2,0} \sqrt{(2\beta - 5)(\beta - 1)}, \\ L_3 &= -4R_{3,0} \sqrt{3 \left(\beta - \frac{7}{2}\right) \left(\beta - \frac{3}{2}\right) (\beta - 1)}. \end{aligned} \quad (14)$$

Приведем, наконец, выражения для коэффициентов P_j в формуле (9) при $s = 3$:

$$\begin{aligned} P_0 &= M_0 + 4M_1 + 10M_2 + 20M_3; \quad P_1 = -(6M_1 + 20M_2 + 45M_3); \\ P_2 &= 4M_1 + 15M_2 + 36M_3; \quad P_3 = -(M_1 + 4M_2 + 10M_3). \end{aligned} \quad (15)$$

В качестве примера найдем функцию дипольного момента для основного электронного состояния $X^1\Sigma^+$ молекулы CO (рис. 1). Параметры потенциала Морзе выбираются из условий правильного описания истинного межъядерного потенциала вблизи равновесного расстояния. Используя спектроскопические данные из работы [7], получим следующие значения параметров (при $J = 0$):

$$r_e = 1.12832 \text{ \AA}, \quad \alpha = 2.3904 \text{ \AA}^{-1}, \quad \beta = 77.220. \quad (16)$$

Подставляя в формулу (14) измеренные значения [8] колебательных МЭ (3)

$$R_{0,0} = -0.1098; R_{1,0} = 0.1055; R_{2,0} = -6.53 \cdot 10^{-3}, R_{4,0} = 4.24 \cdot 10^{-4} (\text{Дебай}), \quad (17)$$

найдем коэффициенты (13) и (15) четырехчленных разложений (5) и (9), соответственно

$$M_0 = -2.4244, M_1 = 3.5815, M_2 = -1.5687, M_3 = 0.28931; \quad (18)$$

$$P_0 = 2.0008, P_1 = -3.1339, P_2 = 1.2107, P_3 = -0.1998 (\text{Дебай}). \quad (19)$$

Функция $M(r)$, определяемая формулой (9) при $s = 3$ с параметрами (16) и (19), является аналитическим решением задачи нахождения дипольного момента СО по известным матричным элементам колебательных переходов. В широкой области r она практически совпадает с функцией дипольного момента, построенной в виде паде-аппроксиманта

$$M_p(r) = M_0(1 + C_1x + C_2x^2)(1 + C_3x + C_4x^2 + C_5x^3 + C_\infty x^6)^{-1}, \quad (20)$$

коэффициенты C_1, \dots, C_5 которого были определены [8] ($C_\infty = 0, 1$), исходя из тех же экспериментальных значений (17), методом численного интегрирования с точными радиальными волновыми функциями.

При $0.9 \text{ \AA} \lesssim r \lesssim 1.8 \text{ \AA}$, т.е. вплоть до правой классической точки поворота уровня $v = 30$, отличие между функциями (7) и (13) $\lesssim 1\%$.

В заключение заметим, что в работе [9] исследовался лазер на полосах Ангстрема электронного перехода $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$, излучающий по всей видимой области спектра (от 725 до 451 нм). Генерация наблюдалась в импульсно-периодическом режиме. Представляет большой интерес с точки зрения различных прикладных задач осуществить непрерывный режим на этих переходах. Чтобы такой режим заработал, необходима быстрая релаксация по колебательным уровням А-состояния. Представляет также интерес получение генерации на электронно-колебательных полосах четвертой положительной системы СО ($A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$), оканчивающейся на высоких колебательных уровнях основного электронного состояния молекулы и излучающей в области вакуумного ультрафиолета от 207 до 161 нм. Сосредоточение за счет колебательной релаксации всей населенности А-состояния на его нижнем колебательном уровне с $v = 0$ должно способствовать созданию высоких значений инверсии на переходах с этого уровня на серию высоколежащих колебательных уровней Х-состояния. Вопросы колебательной релаксации высоковозбужденных молекул СО в активной среде СО-лазера на ИК-переходах в основном электронном состоянии $X^1\Sigma^+$ рассматривались в работе [10]. Возбужденные

электронные состояния CO также могут быть описаны потенциалом Морзе. Поэтому рассмотренный нами метод решения обратной задачи, основанный на простых выражениях для колебательных матричных элементов, может быть использован для определения оптимальных условий колебательной релаксации и в возбужденных электронных состояниях.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] F. V. Bunkin, I. I. Tugov, Phys. Rev. A **8**, 601 (1973).
- [2] J. L. Dunham, Phys. Rev. **41**, 721 (1932).
- [3] И. И. Тугов, В. П. Чернявский, J. Mol. Spectrosc. **99**, 302 (1983).
- [4] В. С. Иванов, В. Б. Совков, Молек. Спектр. **89**(4), 555 (2000).
- [5] D. R. Bates, J. Chem. Phys. **19**, 1122 (1951).
- [6] J. Trischka, H. Salwen, J. Chem. Phys. **31**, 218 (1959).
- [7] J. F. Ogilvie, J. Mol. Spectrosc. **69**, 169 (1978).
- [8] A. M. Kirschner, R. J. Le Roy, J. F. Ogilvie et al., J. Mol. Spectrosc. **65**, 306 (1977).
- [9] М. Д. Баранов, В. М. Каслин, Г. Г. Петраш, ЖЭТФ **57**, 375 (1969).
- [10] Г. М. Григорьян, И. В. Кочетов, Квантовая электроника **38**(3), 222 (2008).

Поступила в редакцию 20 мая 2008 г.