Theoretical Basis of the Diatomic Molecules Hönl – London Factors Estimation

A. L. Kusov, N. G. Bikova

Institute of Mechanics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119192, Russia
kusov_al@mail.ru, vyl69@mail.ru

Abstract

Diatomic molecules Hönl – London factors estimation in quantum rotator approach is under the consideration. Description of physical and mathematical essential principles is done in the foundation terms.

Keywords: radiation, atoms, diatomic molecules, group theory, 3j-symbol, Hönl – London factors, molecules rotation.

Radiation probability of diatomic molecule in the Hund's case *a)* equals

$$P_I = 4\pi \frac{t\omega^3}{\hbar c^2}(n_{1k}+1)\left|\langle V|V'\rangle\right|^2(2J+1)\left|\langle \Lambda\Sigma S\Omega|d_{\Omega-\Omega'}|\Lambda'\Sigma S\Omega'\rangle\right|^2\left|\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & \Omega-\Omega' & \Omega' \end{pmatrix}\right|^2$$

$\left|\langle V|V'\rangle\right|^2$ is the Franck – Condon factor

$S_{JJ'} = (2J+1)\left|\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & \Omega-\Omega' & \Omega' \end{pmatrix}\right|^2$ is the Hönl – London factor.

In the Hund's case *b*) Radiation probability equals

$$P_I = 4\pi \frac{t\omega^3}{\hbar c^2}(n_{1k}+1)\left|\langle V|V'\rangle\right|^2(2K+1)\left|\langle \Lambda\Sigma S|d_{\Lambda-\Lambda'}|\Lambda'\Sigma S\rangle\right|^2\left|\begin{pmatrix} K & 1 & K' \\ -\Lambda & \Lambda-\Lambda' & \Lambda' \end{pmatrix}\right|^2$$

УДК 533.92+533.93

Теоретические основы расчёта факторов Хёнля − Лондона двухатомных молекул

Кусов А. Л., Быкова Н. Г.

Научно-исследовательский Институт механики МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва, 119192, Мичуринский проспект, д.1

vyl69@mail.ru

Аннотация

Дано последовательное описание теории излучения применительно к двухатомным молекулам. Приведены математические и физические основы применяемой теории. Основной целью является вывод факторов Хёнля − Лондона из первых принципов.

Ключевые слова: излучение, атомы, двухатомные молекулы, теория групп, 3j-символы, факторы Хёнля − Лондона, факторы Франка − Кондона, вращение молекул.

1. Введение

Для корректного расчёта спектра излучения двухатомных молекул и радиационных свойств высокотемпературного воздуха [1] необходимо знать в частности факторы Хёнля − Лондона и факторы Франка − Кондона. Факторам Франка − Кондона посвящена обширная литература, в то время как факторы Хёнля − Лондона приведены фактически либо в учебниках по квантовой механике, либо в немногих монографиях, посвященных расчёту излучения [2, 3]. В данной работе описана последовательно теория, в результате которой получаются факторы Хёнля − Лондона в приближении квантового волчка. Теория описана с самых основ, что позволяет понять степень точности и строгости, лежащей в её основе.

2. Теория возмущения

Используя теорию возмущений квантовой механики решим задачу о вероятности перехода системы электрон + электромагнитное поле под действием возмущения. Обозначим волновую функцию квантовой системы через $|\ \rangle$, начальное состояние через $|0\rangle$. Будем считать, что $|1\rangle$ это возбуждённое состояние атома или молекулы + отсутствие фотона, $|0\rangle$ − более низкое состояние атома + наличие фотона. Фактически, волновая функция квантовой системы это атом + фотонное поле, т.е. $|\ \rangle = |\text{состояние атома}\rangle|\text{фотонное поле}\rangle$.

В соответствии с представлением Гейзенберга зависящая от времени волновая функция выражается через начальную волновую функцию как [4]

$$|\ \rangle = T|1\rangle, \tag{1}$$

где T – оператор временной эволюции системы, $T(t=0)=1$.

Уравнение Шредингера в представлении Гейзенберга имеет вид [4]

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = HT \tag{2}$$

В теории возмущений оператор Гамильтона раскладывается на два слагаемых: H_0 – гамильтониан невозмущённой системы, V – возмущение

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=\left(H_0+V\right)T \tag{3}$$

Вероятность того, что система из состояния $|1\rangle$ перейдёт в состояние $|0\rangle$ равна

$$P=\left|\langle 0|T|1\rangle\right|^2 \tag{4}$$

Используя представление Дирака для операторов эволюции и возмущения

$$T^*=\exp\left(i\frac{H_0}{\hbar}t\right)T,\quad V^*=\exp\left(i\frac{H_0}{\hbar}t\right)V\exp\left(-i\frac{H_0}{\hbar}t\right) \tag{5}$$

Получим уравнение Шредингера в виде

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}T^*}{\mathrm{d}t}=V^*T^* \tag{6}$$

Разложение в ряд оператора эволюции имеет вид

$$T^*=1+T_1^*+T_2^*+\ldots,\quad \langle 1|T_1^*|1\rangle \ll 1,\quad \langle 1|T_2^*|1\rangle \ll \langle 1|T_1^*|1\rangle \tag{7}$$

Подставляя это разложение в уравнение Шредингера (6) получим

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}T_1^*}{\mathrm{d}t}=V^*,\quad i\hbar\frac{\mathrm{d}T_2^*}{\mathrm{d}t}=V^*T_1^* \tag{8}$$

Решение при малом операторе возмущения V есть

$$T_1^*=-\frac{i}{\hbar}\int_0^t V^*(\tau)\,\mathrm{d}\tau \tag{9}$$

Таким образом для малых возмущений

$$T_1^*\approx 1+T_1^*=1-\frac{i}{\hbar}\int_0^t V^*(\tau)\,\mathrm{d}\tau \tag{10}$$

Вероятность перехода |1>→|0> с излучением фотона равна

$$P=\left|\langle 0|T|1\rangle\right|^2=\left|\langle 0|\exp\left(-i\frac{H}{\hbar}t\right)T^*|1\rangle\right|^2=\left|\langle 0|\exp\left(-i\frac{E_1}{\hbar}t\right)T^*|1\rangle\right|^2=\left|\langle 0|T^*|1\rangle\right|^2 \tag{11}$$

Состояния |0> и |1> удовлетворяют соотношениям

$$H_0|0\rangle=E_0|0\rangle,\quad H_0|1\rangle=E_1|1\rangle \tag{12}$$

Подставляя это соотношение в (11) соотношение для временного оператора (10), получаем

$$\begin{aligned}P&=\left|\langle 0|T^*|1\rangle\right|^2=\left|\langle 0|1+T_1^*|1\rangle\right|^2=\left|\langle 0|T_1^*|1\rangle\right|^2=\left|\langle 0|-\frac{i}{\hbar}\int_0^t V^*(\tau)d\tau|1\rangle\right|^2\\&=\left|\langle 0|\frac{i}{\hbar}\int_0^t\exp\left(i\frac{H_0}{\hbar}\tau\right)V(\tau)\exp\left(-i\frac{H_0}{\hbar}\tau\right)d\tau|1\rangle\right|^2=\frac{1}{\hbar^2}\left|\langle 0|\int_0^t\exp\left(i\frac{\left(E_1-E_0\right)}{\hbar}\tau\right)V(\tau)d\tau|1\rangle\right|^2\\&=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t\exp\left(i\omega\tau\right)\langle 0|V(\tau)|1\rangle d\tau\right|^2,\quad \omega=\frac{\left(E_1-E_0\right)}{\hbar}\end{aligned} \tag{13}$$

При выводе этого соотношения было сделано предположение об ортогональности состояний $\langle 0|1\rangle = 0$. Кроме того, было использовано то, что гамильтониан H_0 не содержит переменных поля, т.к. предполагается отсутствие фотона в H_0, взаимодействие фотона и электронов атома или молекулы появляется только в операторе возмущения V.

В общем случае ортогональность $\langle 0|1\rangle = 0$ может быть не выполнена, но такие случаи едва ли могут встречаться. Векторы $|0\rangle$ и $|1\rangle$ ортогональны как только они относятся к разным неприводимым представлениям группы симметрии H_0 [5, 6].

Таким образом вероятность перехода |0>→|1> есть

$$P = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t e^{i\omega\tau}\langle 0|V|1\rangle d\tau\right|^2 \tag{14}$$

где $\hbar\omega = E_1 - E_0$ − энергия излучаемого фотона.

В случае стационарного возмущения $V = \text{const}$ и $t \to \infty$

$$P = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t e^{i\omega\tau}\langle 0|V|1\rangle d\tau\right|^2 = \left|\frac{1}{\hbar}\langle 0|V|1\rangle\int_0^t e^{i\omega\tau}d\tau\right|^2 = \left|\frac{t}{\hbar}\langle 0|V|1\rangle\frac{\left(e^{i\omega t}-1\right)}{i\omega t}\right|^2 \tag{15}$$

Функция $\Phi(\omega) = \lim\limits_{t\to\infty} t\left|\frac{\left(e^{i\omega t}-1\right)}{i\omega t}\right|^2$ при $t\to\infty$ равна нулю при $\omega\neq 0$, а при $\omega\to 0$ $\Phi(\omega) = t\left|\frac{i\omega t}{i\omega t}\right|^2 = t \to \infty$, что наводит на мысль о том, что $\Phi(\omega) \sim \delta(\omega)$.

Вычислим интеграл

$$\begin{gathered}\int_0^\infty \Phi(\omega)d\omega = \lim_{t\to\infty} t\int_0^\infty\left|\frac{\left(\cos(\omega t)+i\sin(\omega t)-1\right)}{\omega t}\right|^2 d\omega = \lim_{t\to\infty} t\int_0^\infty \frac{\left(\cos(\omega t)-1\right)^2+\sin^2(\omega t)}{\omega^2 t^2}d\omega = \\ 2\lim_{t\to\infty}\int_0^\infty\frac{1-\cos(\omega t)}{\omega^2 t^2}d(\omega t) = 2\int_0^\infty\frac{1-\cos(x)}{x^2}dx = \int_0^\infty\frac{1-\cos(x)}{x^2}dx - \int_0^\infty\frac{1-\cos(-x)}{(-x)^2}d(-x) = \\ \int_{-\infty}^\infty\frac{1-\cos(x)}{x^2}dx = -\int_{-\infty}^\infty\left(1-\cos(x)\right)d\left(\frac{1}{x}\right) = -\left(1-\cos(x)\right)\frac{1}{x}\Big|_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^\infty\frac{\sin(x)}{x}dx = 2\int_0^\infty\frac{\sin(x)}{x}dx = \pi\end{gathered} \tag{16}$$

Таким образом для стационарных возмущений вероятность перехода равна

$$P = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t e^{i\omega\tau}\langle 0|V|1\rangle d\tau\right|^2 = \frac{t}{\hbar^2}\left|\langle 0|V|1\rangle\right|^2\delta(\omega) \tag{17}$$

3 Определение состояние электромагнитного поля

Векторный потенциал электромагнитного поля можно разложить в ряд Фурье

$$\bar{A} = \sum_{\rho=1}^{2}\int \bar{e}_{\rho k}\left(a_{\rho k}e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} + a^*_{\rho k}e^{-i\bar{k}\cdot\bar{r}}\right)d^3k\,, \tag{18}$$

где учтено, что плоская электромагнитная волна имеет два направления поляризации, перпендикулярные волновому вектору $\bar{k}$, величины $a_{\rho k} \sim e^{-i\omega t}$ - некоторые амплитуды.

Энергия поля равна

$$W = \frac{1}{8\pi}\int_V\left(E^2 + H^2\right)d^3r = \frac{1}{4\pi}\int_V E^2 d^3r \tag{19}$$

Напряжённость поля выражается через векторный потенциал как

$$\overline{E} = \nabla \times \overline{A} = \sum_{\rho=1}^{2} \int i\overline{k} \times \overline{e}_{\rho k} \left(a_{\rho k} e^{i\overline{k}\cdot\overline{r}} - a_{\rho k}^{*} e^{-i\overline{k}\cdot\overline{r}} \right) d^3 k \tag{20}$$

Тогда энергия поля равна

$$\begin{gathered} W = \frac{1}{4\pi} \int_V E^2 d^3 r = \\ \frac{1}{4\pi} \int_V \sum_{\rho=1}^{2} \int i\overline{k} \times \overline{e}_{\rho k} \left(a_{\rho k} e^{i\overline{k}\cdot\overline{r}} - a_{\rho k}^{*} e^{-i\overline{k}\cdot\overline{r}} \right) d^3 k \cdot \sum_{p=1}^{2} \int i\overline{k}' \times \overline{e}_{pk'} \left(a_{pk'} e^{i\overline{k}'\cdot\overline{r}} - a_{pk'}^{*} e^{-i\overline{k}'\cdot\overline{r}} \right) d^3 k' d^3 r = \\ -\frac{1}{4\pi} \int_V \sum_{\rho,p=1}^{2} \int\int \overline{k} \times \overline{e}_{\rho k} \cdot \overline{k}' \times \overline{e}_{pk'} \left(a_{\rho k} e^{i\overline{k}\cdot\overline{r}} - a_{\rho k}^{*} e^{-i\overline{k}\cdot\overline{r}} \right) \left(a_{pk'} e^{i\overline{k}'\cdot\overline{r}} - a_{pk'}^{*} e^{-i\overline{k}'\cdot\overline{r}} \right) d^3 k d^3 k' d^3 r = \\ \frac{1}{4\pi} \int_V \sum_{\rho,p=1}^{2} \int\int \overline{k} \times \overline{e}_{\rho k} \cdot \overline{k}' \times \overline{e}_{pk'} \left(a_{\rho k}^{*} a_{pk'} e^{i\left(\overline{k}'-\overline{k}\right)\overline{r}} - a_{\rho k} a_{pk'} e^{i\left(\overline{k}+\overline{k}'\right)\overline{r}} + a_{\rho k} a_{pk'}^{*} e^{i\left(\overline{k}-\overline{k}'\right)\overline{r}} \right. \\ \left. - a_{\rho k}^{*} a_{pk'}^{*} e^{-i\left(\overline{k}+\overline{k}'\right)\overline{r}} \right) d^3 k d^3 k' d^3 r \end{gathered} \tag{21}$$

Учитывая разложение δ-функции $\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} d\omega = \delta(t)$, получим

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\rho,p=1}^{2} \int\int \overline{k} \times \overline{e}_{\rho k} \cdot \overline{k}' \times \overline{e}_{\rho k'} \left[\left(a_{\rho k}^{*} a_{pk'} + a_{\rho k} a_{pk'}^{*} \right) \delta\left(\overline{k} - \overline{k}'\right) - \left(a_{\rho k} a_{pk'} + a_{\rho k}^{*} a_{pk'}^{*} \right) \delta\left(\overline{k}' + \overline{k}\right) \right] d^3 k d^3 k' \tag{22}$$

Учитывая, что

$$\overline{k} \times \overline{e}_{\rho k} \cdot \overline{k}' \times \overline{e}_{pk'} = \left(\overline{k} \cdot \overline{k}'\right)\left(\overline{e}_{\rho k} \cdot \overline{e}_{pk'}\right) - \left(\overline{k} \cdot \overline{e}_{pk'}\right)\left(\overline{k}' \cdot \overline{e}_{\rho k}\right), \tag{23}$$

получаем

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\rho,p=1}^{2} \int k^2 \left(\left(\overline{e}_{\rho k} \cdot \overline{e}_{pk}\right)\left(a_{\rho k}^{*} a_{pk} + a_{\rho k} a_{pk}^{*}\right) + \left(\overline{e}_{\rho k} \cdot \overline{e}_{p,-k}\right)\left(a_{\rho k} a_{p,-k} + a_{\rho k}^{*} a_{p,-k}^{*}\right) \right) d^3 k \tag{24}$$

Сделаем инверсию волнового вектора, т.е. замену переменных в интеграле при этом, знак волнового вектора поменяется

$$\overline{A} = \sum_{\rho=1}^{2} \int \overline{e}_{\rho k} \left(a_{\rho k} e^{i\overline{k}\cdot\overline{r}} + a_{\rho k}^{*} e^{-i\overline{k}\cdot\overline{r}} \right) d^3 k = \sum_{\rho=1}^{2} \int \overline{e}_{\rho,-k} \left(a_{\rho,-k} e^{-i\overline{k}\cdot\overline{r}} + a_{\rho,-k}^{*} e^{i\overline{k}\cdot\overline{r}} \right) d^3 k, \tag{25}$$

Так как векторы поляризации не меняются при инверсии волнового вектора, т.е. $\overline{e}_{\rho k} = \overline{e}_{\rho,-k}$ получаем связь амплитуд для отрицательных волновых векторов

$$a_{\rho,-k} = a_{\rho k}^{*}, \quad a_{\rho,-k}^{*} = a_{\rho k} \tag{26}$$

Тогда энергия поля равна

$$\begin{gathered} W = \sum_{\rho,p=1}^{2} \int k^2 \left(\overline{e}_{\rho k} \cdot \overline{e}_{pk}\right)\left(a_{\rho k}^{*} a_{pk} + a_{\rho k} a_{pk}^{*}\right) d^3 k = \sum_{\rho,p=1}^{2} \int k^2 \delta_{\rho p} \left(a_{\rho k}^{*} a_{pk} + a_{\rho k} a_{pk}^{*}\right) d^3 k = \\ \sum_{\rho=1}^{2} \int k^2 \left(a_{\rho k}^{*} a_{\rho k} + a_{\rho k} a_{\rho k}^{*}\right) d^3 k = 2\sum_{\rho} \int k^2 a_{\rho k} a_{\rho k}^{*} d^3 k = \sum_{\rho=1}^{2} \int W_k d^3 k, \quad W_k = 2k^2 a_{\rho k} a_{\rho k}^{*} \end{gathered} \tag{27}$$

Сразу введём понятие о том, что излучение состоит из дискретных частиц – фотонов, которые могут иметь энергию в непрерывном диапазоне частот. Состояние поля имеет собственный вектор $\left|n_{\rho k}\rho\bar{k}\right\rangle$, где $\boldsymbol{k}$ – волновой вектор фотона; $\rho=\{1,2\}$ – два состояния поляризации фотона; $n_{\rho k}$ – число фотонов с определёнными ρ и k. Будем сокращённо писать собственный вектор как $\left|n_{\rho k}\right\rangle$. Фотон как частица с нулевой массой имеет две проекции спина на направление движения, что соответствует двум состояниям поляризации поля.

Общее состояние поля характеризуется вектором состояния $|\ \rangle$. Энергия одного фотона равна $\hbar\omega=\hbar\dfrac{2\pi}{T}=\dfrac{2\pi c\hbar}{\lambda}=c\hbar k$. Энергия поля фотонов есть

$$W=\sum_{\rho=1}^{2}\int n_{\rho k}\hbar\omega d^{3}k \tag{28}$$

В соответствии с принципами квантовой механики энергия равна среднему значению от оператора энергии H

$$W=\langle\ |H|\ \rangle \tag{29}$$

Единичный оператор I, такой что для любого вектора $I|\ \rangle=|\ \rangle$, для поля из n фотонов должен иметь вид разложения по всем возможным векторам собственных состояний поля фотонов

$$I=\sum_{\rho=1}^{2}\int_{-\infty}^{\infty}\left|n_{\rho k}\right\rangle\left\langle n_{\rho k}\right|d^{3}k \tag{30}$$

Подставим единичные операторы в выражение для энергии поля

$$\begin{gathered}W=\langle\ |IHI|\ \rangle=\langle\ |\sum_{\rho=1}^{2}\int_{-\infty}^{\infty}\left|n_{\rho k}\right\rangle\left\langle n_{\rho k}\right|d^{3}kH\sum_{p=1}^{2}\int_{-\infty}^{\infty}\left|n_{pk'}\right\rangle\left\langle n_{pk'}\right|d^{3}k'|\ \rangle= \\ \sum_{\rho=1}^{2}\sum_{p=1}^{2}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\ \left|n_{\rho k}\right\rangle\left\langle n_{pk'}\right|\ \rangle\left\langle n_{\rho k}\right|H\left|n_{pk'}\right\rangle d^{3}kd^{3}k'\end{gathered} \tag{31}$$

Состояния $\left|n_{\rho k}\right\rangle$ являются собственными векторами оператора энергии, поэтому

$$\left\langle n_{\rho k}\right|H\left|n_{pk'}\right\rangle=\left\langle n_{\rho k}\right|E_{\rho k}\left|n_{pk'}\right\rangle=E_{\rho k}\delta_{\rho p}\delta\left(\bar{k}-\bar{k}'\right)=n_{\rho k}\hbar\omega\delta_{\rho p}\delta\left(\bar{k}-\bar{k}'\right) \tag{32}$$

Подставляя это выражение в предыдущую формулу, получаем

$$\begin{gathered}W=\sum_{\rho=1}^{2}\sum_{p=1}^{2}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\ \left|n_{\rho k}\right\rangle\left\langle n_{pk'}\right|\ \rangle\left\langle n_{\rho k}\right|H\left|n_{pk'}\right\rangle d^{3}kd^{3}k'= \\ \sum_{\rho=1}^{2}\sum_{p=1}^{2}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\ \left|n_{\rho k}\right\rangle\left\langle n_{pk'}\right|\ \rangle n_{\rho k}\hbar\omega\delta_{\rho p}\delta\left(\bar{k}-\bar{k}'\right)d^{3}kd^{3}k'= \\ \sum_{\rho=1}^{2}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\left|n_{\rho k}\right\rangle\left\langle n_{\rho k}\right|\ \rangle n_{\rho k}\hbar\omega d^{3}k=\sum_{\rho=1}^{2}\int_{-\infty}^{\infty}\left|\left\langle n_{\rho k}\right|\ \rangle\right|^{2}n_{\rho k}\hbar\omega d^{3}k\end{gathered} \tag{33}$$

Это выражение должно совпадать с энергией набора фотонов $W=\sum_{\rho}^{2}\int n_{\rho k}\hbar\omega d^{3}k$, что означает

$$\left|\left\langle n_{\rho k}\right|\ \rangle\right| = 1 \Rightarrow \left\langle n_{\rho k}\right|\ \rangle = e^{i\alpha}, \tag{34}$$

где α – фазовые множитель.

Введём оператор уничтожения фотонов по формуле [4, 6]

$$a\left|n_{\rho k}\right\rangle = \sqrt{n_{\rho k}}\left|n_{\rho k}-1\right\rangle \tag{35}$$

Матричный элемент этого элемента равен [4, 6]

$$\left\langle n_{\rho k}-1|a|n_{\rho k}\right\rangle = \left\langle n_{\rho k}-1\right|\sqrt{n_{\rho k}}\left|n_{\rho k}-1\right\rangle = \sqrt{n_{\rho k}} \tag{36}$$

Матричный элемент сопряжённого оператора равен [4, 6]

$$\left\langle n_{\rho k}\right|a^{+}\left|n_{\rho k}-1\right\rangle = \left\langle n_{\rho k}-1|a|n_{\rho k}\right\rangle^{*} = \sqrt{n_{\rho k}} = \sqrt{n_{\rho k}}\left\langle n_{\rho k}|n_{\rho k}\right\rangle \tag{37}$$

Откуда получаем, что

$$a^{+}\left|n_{\rho k}-1\right\rangle = \sqrt{n_{\rho k}}\left|n_{\rho k}\right\rangle \tag{38}$$

Совместное действие операторов a и a^{+} даёт

$$a^{+}a\left|n_{\rho k}\right\rangle = \sqrt{n_{\rho k}}\,a^{+}\left|n_{\rho k}-1\right\rangle = n_{\rho k}\left|n_{\rho k}\right\rangle \Rightarrow a^{+}a = n_{\rho k}I, \tag{39}$$

где I – введенный ранее единичный оператор.

Введём оператор $Q = a^{+}a\hbar\omega = n_{\rho k}I\hbar\omega$ и найдём среднюю энергию поля фотонов

$$\left\langle n_{\rho k}\right|a^{+}a\hbar\omega\left|n_{\rho k}\right\rangle = n_{\rho k}\hbar\omega \tag{40}$$

Введём постулат о том, что оператор энергии электромагнитного поля (набора фотонов) выражается формулой

$$H = \hbar\omega a^{+}a, \tag{41}$$

Тогда средняя энергия выражается в виде

$$\begin{gathered} W = \sum_{\rho=1}^{2}\int_{-\infty}^{\infty}\left|\left\langle n_{\rho k}\right|\ \rangle\right|^{2} n_{\rho k}\hbar\omega d^{3}k = \sum_{\rho=1}^{2}\int_{-\infty}^{\infty}\left|\left\langle n_{\rho k}\right|\ \rangle\right|^{2}\left\langle n_{\rho k}\right|a^{+}a\hbar\omega\left|n_{\rho k}\right\rangle d^{3}k = \\ \sum_{\rho=1}^{2}\int_{-\infty}^{\infty}\left|\left\langle n_{\rho k}\right|\ \rangle\right|^{2}\left\langle n_{\rho k}\right|a^{+}\sum_{p=1}^{2}\sum_{n_{pk'}}\int_{-\infty}^{\infty}\left|n_{pk'}\right\rangle\left\langle n_{pk'}\right|a\hbar\omega\left|n_{\rho k}\right\rangle d^{3}k' d^{3}k \end{gathered} \tag{42}$$

Так как оператор a действует только на количество фотонов, но не спиновую переменную (спиральность) и не на спектральную характеристику, то

$$\left\langle n_{pk'}\right|a\hbar\omega\left|n_{\rho k}\right\rangle = \hbar\omega\delta_{p\rho}\delta\left(\bar{k}'-\bar{k}\right)\left\langle n_{\rho k}\right|a\left|n_{\rho k}\right\rangle, \tag{43}$$

и для энергии получается выражение

$$\begin{gathered} W = \hbar\omega\sum_{\rho=1}^{2}\sum_{n_{\rho k}}\int_{-\infty}^{\infty}\left|\left\langle n_{\rho k}\right|\ \rangle\right|^{2}\left\langle n_{\rho k}\right|a^{+}\left|n_{\rho k}\right\rangle\left\langle n_{\rho k}\right|a\left|n_{\rho k}\right\rangle d^{3}k = \\ \hbar\omega\sum_{\rho=1}^{2}\int_{-\infty}^{\infty}\left|\left\langle n_{\rho k}\right|\ \rangle\right|^{2}\left\langle n_{\rho k}\right|a^{+}\left|n_{\rho k}-1\right\rangle\left\langle n_{\rho k}-1\right|a\left|n_{\rho k}\right\rangle d^{3}k \end{gathered} \tag{44}$$

Полученное ранее классическое выражение имело вид

$$W = 2\sum_{\rho=1}^{2}\int_{-\infty}^{\infty} k^2 a_{\rho k} a_{\rho k}^* d^3k \tag{45}$$

В пределе квантово-механическое решение должно переходить в классическое, следовательно

$$W = \hbar\omega\sum_{\rho=1}^{2}\int_{-\infty}^{\infty}\left|\left\langle n_{\rho k}\right|\ \rangle\right|^2 \left\langle n_{\rho k}\left|a^+\right|n_{\rho k}-1\right\rangle\left\langle n_{\rho k}-1\left|a\right|n_{\rho k}\right\rangle d^3k = 2\sum_{\rho=1}^{2}\int_{-\infty}^{\infty} k^2 a_{\rho k} a_{\rho k}^* d^3k \tag{46}$$

Откуда следует, что

$$\begin{gathered} W = \hbar\omega\left\langle n_{\rho k}\left|a^+\right|n_{\rho k}-1\right\rangle\left\langle n_{\rho k}-1\left|a\right|n_{\rho k}\right\rangle = 2k^2 a_{\rho k} a_{\rho k}^* = 2\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 a_{\rho k} a_{\rho k}^* \\ \left\langle n_{\rho k}\left|a^+\right|n_{\rho k}-1\right\rangle\left\langle n_{\rho k}-1\left|a\right|n_{\rho k}\right\rangle = 2k^2 a_{\rho k} a_{\rho k}^* = \frac{2\omega}{\hbar c^2} a_{\rho k} a_{\rho k}^* \\ \left\langle n_{\rho k}-1\left|a\right|n_{\rho k}\right\rangle = \sqrt{\frac{2\omega}{\hbar c^2}} a_{\rho k}, \quad \left\langle n_{\rho k}\left|a^+\right|n_{\rho k}-1\right\rangle = \sqrt{\frac{2\omega}{\hbar c^2}} a_{\rho k}^* \end{gathered} \tag{47}$$

или

$$a_{\rho k} = \sqrt{\frac{\hbar c^2}{2\omega}}\left\langle n_{\rho k}-1\left|a\right|n_{\rho k}\right\rangle, \quad a_{\rho k}^* = \sqrt{\frac{\hbar c^2}{2\omega}}\left\langle n_{\rho k}\left|a^+\right|n_{\rho k}-1\right\rangle \tag{48}$$

4. Взаимодействие электромагнитного поля с электронами

Рассматривается дипольное электрическое излучение в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра, возникающее вследствие взаимодействия фотонов с электронами атома или молекулы. Другие типы излучения либо имеют более слабую интенсивность, либо лежат в другом спектральном диапазоне.

Гамильтониан взаимодействия электрона с электромагнитным полем имеет вид [12]

$$V = -\frac{e}{m_e c}\,\bar{p}\cdot\bar{A} \tag{49}$$

Ранее векторный потенциал был разложен в ряд Фурье и определены коэффициенты разложения через операторы a и a^+

$$\bar{A} = \sum_{\rho=1}^{2}\int \bar{e}_{\rho k}\left(a_{\rho k} e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} + a_{\rho k}^* e^{-i\bar{k}\cdot\bar{r}}\right) d^3k \tag{18}$$

Введём гамильтониан взаимодействия электрона с полем фотонов, имеющих определённую поляризацию ρ и волновой вектор k

$$\begin{gathered} V = -\frac{e}{m_e c}\,\bar{p}\cdot\bar{e}_{\rho k}\left(a_{\rho k} e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} + a_{\rho k}^* e^{-i\bar{k}\cdot\bar{r}}\right) = \\ -\frac{e}{m_e}\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}}\,\bar{p}\cdot\bar{e}_{\rho k}\left(\left\langle n_{\rho k}-1\left|a\right|n_{\rho k}\right\rangle e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} + \left\langle n_{\rho k}\left|a^+\right|n_{\rho k}-1\right\rangle e^{-i\bar{k}\cdot\bar{r}}\right) \end{gathered} \tag{50}$$

Эту формулу можно трактовать так, что в операторе возмущения присутствуют сразу два члена: первый соответствует поглощению фотона, второй его излучению.

Вероятность излучения фотона и перехода электрона с возбуждённого уровня $\left|1\right\rangle$ на уровень $\left|0\right\rangle$ равна

$$P=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t e^{i\omega\tau}\langle 0|V|1\rangle d\tau\right|^2=\frac{t}{\hbar^2}\left|\langle 0|V|1\rangle\right|^2\delta(\omega)=$$
$$\frac{t}{\hbar^2}\left|\langle 0|-\frac{e}{m_e}\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}}\bar{p}\cdot\bar{e}_{\rho k}\langle n_{\rho k}+1|a^+|n_{\rho k}\rangle e^{-i\bar{k}\cdot\bar{r}}|1\rangle\right|^2\delta(\omega)= \tag{51}$$
$$\frac{te^2}{\hbar m_e^2 2\omega}\left|\langle 0|\bar{p}|1\rangle\cdot\bar{e}_{\rho k}\sqrt{n_{\rho k}+1}e^{-i\bar{k}\cdot\bar{r}}\right|^2\delta(\omega)=\frac{te^2}{\hbar m_e^2 2\omega}\left|\langle 0|\bar{p}|1\rangle\cdot\bar{e}_{\rho k}\right|^2\delta(\omega)(n_{\rho k}+1)$$

Представим оператор импульса в виде

$$\bar{p}=m_e\dot{\bar{r}}=m_e\frac{d\bar{r}}{dt}=\frac{m_e}{i\hbar}(\bar{r}H-H\bar{r}), \tag{52}$$

т.е. используем представление производной оператора по времени $i\hbar\frac{dA}{dt}=(AH-HA)$ [4].

С учётом этого выражения вероятность излучения фотона равна

$$P=\frac{te^2}{\hbar m_e^2 2\omega}\left|\langle 0|\bar{p}|1\rangle\cdot\bar{e}_{\rho k}\right|^2\delta(\omega)(n_{\rho k}+1)=$$
$$\frac{te^2}{\hbar m_e^2 2\omega}\left|\langle 0|\frac{m_e}{i\hbar}(\bar{r}H-H\bar{r})|1\rangle\cdot\bar{e}_{\rho k}\right|^2\delta(\omega)(n_{\rho k}+1)= \tag{53}$$
$$\frac{t\omega}{2\hbar}\left|\langle 0|e\bar{r}|1\rangle\cdot\bar{e}_{\rho k}\right|^2\delta(\omega)(n_{\rho k}+1)$$

Если нет выделенного направления поляризации, проще говоря поле не поляризовано, формулу для вероятности можно упростить

$$P=\frac{t\omega_0}{\hbar}\left|\langle 0|e\bar{r}|1\rangle\cdot\bar{e}_{1k}\right|^2\delta(\omega_0)(n_{1k}+1) \tag{54}$$

Для расчёта полной вероятности во всём пространстве импульсов фотонов это выражение нужно проинтегрировать по фазовому пространству импульсов фотонов d^3k

$$P_I=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{t\omega_0}{\hbar}\left|\langle 0|e\bar{r}|1\rangle\cdot\bar{e}_{1k}\right|^2\delta(\omega_0)(n_{1k}+1)d^3k=$$
$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{4\pi}\frac{t\omega_0}{\hbar}\left|\langle 0|e\bar{r}|1\rangle\cdot\bar{e}_{1k}\right|^2\delta(\omega)(n_{1k}+1)k^2dkd\Omega=\int_{4\pi}\frac{t\omega_0^3}{\hbar c^2}\left|\langle 0|e\bar{r}\cdot\bar{e}_{1k_0}|1\rangle\right|^2(n_{1k_0}+1)d\Omega \tag{55}$$

Здесь $\hbar\omega_0=\frac{2\pi c\hbar}{\lambda_0}=c\hbar k_0$ – энергия испускаемого фотона.

Для атомов со сферической симметрией, принадлежащих группе вращений R_3 каждый компонент суммы можно рассматривать отдельно и все они равны между собой, следовательно

$$P_I=\frac{t\omega^3}{\hbar c^2}(n_{1k}+1)\sum_{i=1}^{3}\left|\langle 0|e\bar{r}\cdot\bar{e}_i'|1\rangle\right|^2\int_{4\pi}(\bar{e}_i'\cdot\bar{e}_{1k})^2d\Omega=$$
$$3\frac{t\omega^3}{\hbar c^2}(n_{1k}+1)\left|\langle 0|e\bar{r}\cdot\bar{e}_1'|1\rangle\right|^2\int_{4\pi}(\bar{e}_1'\cdot\bar{e}_{1k})^2d\Omega= \tag{56}$$
$$3\frac{t\omega^3}{\hbar c^2}(n_{1k}+1)\left|\langle 0|e\bar{r}\cdot\bar{e}_1'|1\rangle\right|^2\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\cos^2\theta\sin\theta d\theta d\varphi=3\frac{t\omega^3}{\hbar c^2}(n_{1k}+1)\left|\langle 0|e\bar{r}\cdot\bar{e}_1'|1\rangle\right|^2\frac{4\pi}{3}$$

Если имеется N электронов, вероятность равна сумме вероятностей для каждого электрона

$$P_I = \frac{t\omega^3}{\hbar c^2}\left(n_{1k}+1\right)\sum_{j=1}^{N}\sum_{i=1}^{3}\left|\left\langle 0\left|e\bar{r}_j\cdot\bar{e}_i'\right|1\right\rangle\right|^2\int_{4\pi}\left(\bar{e}_i'\cdot\bar{e}_{1k}\right)^2 d\Omega = 4\pi\frac{t\omega^3}{\hbar c^2}\left(n_{1k}+1\right)\left|\left\langle 0\left|\bar{d}\cdot\bar{e}_1'\right|1\right\rangle\right|^2 =$$
$$4\pi\frac{t\omega^3}{\hbar c^2}\left(n_{1k}+1\right)\left|\left\langle 0\left|d_z\right|1\right\rangle\right|^2 \qquad (57)$$
$$\bar{d} = \sum_{i=1}^{N} e\bar{r}_i$$

где $\boldsymbol{d}$ – дипольный момент всех электронов в атоме.

5. Циклическая система координат

Прежде чем перейти к вычислению вероятности перехода в двухатомных молекулах необходимо ввести некоторые определения, в частности, циклическую систему координат.

Координаты η_+,η_- и η_0 циклической системы координат вводятся как

$$\begin{aligned}
\eta_+ &= -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(x+iy\right) = -\frac{r\sin\theta}{\sqrt{2}}\left(\cos\varphi + i\sin\varphi\right) = -\frac{r\sin\theta}{\sqrt{2}}e^{i\varphi}\\
\eta_- &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(x-iy\right) = \frac{r\sin\theta}{\sqrt{2}}\left(\cos\varphi - i\sin\varphi\right) = \frac{r\sin\theta}{\sqrt{2}}e^{-i\varphi}\\
\eta_0 &= z = r\cos\theta
\end{aligned}, \qquad (58)$$

где r, θ, φ – сферическая система координат.

Радиус-вектор выражается через эти координаты как

$$\bar{r} = x\bar{e}_x + y\bar{e}_y + z\bar{e}_z = \eta_+\bar{e}_- + \eta_-\bar{e}_+ + \eta_0\bar{e}_0 = \eta_{+1}\bar{e}_{-1} + \eta_{-1}\bar{e}_{+1} + \eta_0\bar{e}_0 = \sum_{q=-1}^{1}\eta_q\bar{e}_{-q} =$$
$$-\frac{1}{\sqrt{2}}\left(x+iy\right)\bar{e}_- + \frac{1}{\sqrt{2}}\left(x-iy\right)\bar{e}_+ + z\bar{e}_0 \qquad (59)$$

Откуда базисные вектора выражаются как

$$\begin{aligned}
&\bar{e}_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\bar{e}_+ - \bar{e}_-\right), \quad \bar{e}_y = -\frac{i}{\sqrt{2}}\left(\bar{e}_+ + \bar{e}_-\right), \quad \bar{e}_z = \bar{e}_0\\
&\bar{e}_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\bar{e}_x + i\bar{e}_y\right), \quad \bar{e}_- = -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\bar{e}_x - i\bar{e}_y\right), \quad \bar{e}_0 = \bar{e}_z
\end{aligned} \qquad (60)$$

т.е. являются комплексными векторами. Скалярное произведение базисных векторов выражается как

$$\bar{e}_-\cdot\bar{e}_- = \bar{e}_+\cdot\bar{e}_+ = 0, \quad \bar{e}_0\cdot\bar{e}_0 = 1, \quad \bar{e}_+\cdot\bar{e}_- = \bar{e}_-\cdot\bar{e}_+ = -1, \quad \bar{e}_0\cdot\bar{e}_+ = \bar{e}_0\cdot\bar{e}_- = 0, \qquad (61)$$

что можно обобщить как

$$\bar{e}_q\cdot\bar{e}_{-q} = \bar{e}_{-q}\cdot\bar{e}_{+q} = \left(-1\right)^q, \quad \bar{e}_q\cdot\bar{e}_q = \delta_{q0} \qquad (62)$$

Скалярное произведение векторов выражается как

$$
\begin{aligned}
&\left(\eta_+\bar{e}_+ + \eta_-\bar{e}_- + \eta_0\bar{e}_0\right)\cdot\left(\xi_+\bar{e}_+ + \xi_-\bar{e}_- + \xi_0\bar{e}_0\right) = -\eta_+\xi_- - \eta_-\xi_+ + \eta_0\xi_0 = \\
&-\eta_{+1}\xi_{-1} - \eta_{-1}\xi_{+1} + \eta_0\xi_0 = \sum_{q=-1}^{1}(-1)^q\eta_q\xi_{-q}
\end{aligned}
\tag{63}
$$

Компоненты вектора выражаются как

$$
\begin{aligned}
&\bar{r}\cdot\bar{e}_p = \sum_{q=-1}^{1}\eta_q\bar{e}_{-q}\cdot\bar{e}_p = \left(\eta_+\bar{e}_+ + \eta_-\bar{e}_- + \eta_0\bar{e}_0\right)\cdot\bar{e}_p \\
&\bar{r}\cdot\bar{e}_+ = -\eta_-, \quad \bar{r}\cdot\bar{e}_- = -\eta_+, \quad \bar{r}\cdot\bar{e}_0 = \eta_0 \Rightarrow \bar{r}\cdot\bar{e}_p = (-1)^p\eta_{-p}
\end{aligned}
\tag{64}
$$

При вращении системы координат вокруг оси O_z вектора $\boldsymbol{e}_+$ и $\boldsymbol{e}_-$ преобразуются как

$$
\begin{cases}
\bar{e}'_x = \bar{e}_y\sin\varphi + \bar{e}_x\cos\varphi \\
\bar{e}'_y = \bar{e}_y\cos\varphi - \bar{e}_x\sin\varphi \\
\bar{e}'_z = \bar{e}_z
\end{cases}
\Rightarrow
\begin{cases}
\bar{e}'_+ = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\bar{e}'_x + i\bar{e}'_y\right) \\
\bar{e}'_- = -\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\bar{e}'_x - i\bar{e}'_y\right) \\
\bar{e}'_0 = \bar{e}'_z
\end{cases}
\Rightarrow
$$

$$
\begin{cases}
\bar{e}'_+ = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\bar{e}_x\cos\varphi + \bar{e}_y\sin\varphi + i\left(\bar{e}_y\cos\varphi - \bar{e}_x\sin\varphi\right)\right) \\
\bar{e}'_- = -\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\bar{e}_x\cos\varphi + \bar{e}_y\sin\varphi - i\left(\bar{e}_y\cos\varphi - \bar{e}_x\sin\varphi\right)\right) \\
\bar{e}'_0 = e'_0
\end{cases}
\Rightarrow
$$

$$
\begin{cases}
\bar{e}'_+ = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\bar{e}_x(\cos\varphi - i\sin\varphi) + i\bar{e}_y(\cos\varphi - i\sin\varphi)\right) \\
\bar{e}'_- = -\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\bar{e}_x(\cos\varphi + i\sin\varphi) - i\bar{e}_y(\cos\varphi + i\sin\varphi)\right) \\
\bar{e}'_0 = e'_0
\end{cases}
\Rightarrow
\begin{cases}
\bar{e}'_+ = \bar{e}_+e^{-i\varphi} \\
\bar{e}'_- = \bar{e}_-e^{i\varphi} \\
\bar{e}'_0 = e'_0
\end{cases}
\tag{65}
$$

Проекции координатных осей $\boldsymbol{e}_x$ и $\boldsymbol{e}_y$ на оси циклической системы координат равны

$$
\begin{aligned}
&\bar{e}_{x+} = \bar{e}_x\cdot\bar{e}_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \bar{e}_{x-} = \bar{e}_x\cdot\bar{e}_- = -\frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \bar{e}_{x0} = \bar{e}_x\cdot\bar{e}_0 = 0 \\
&\bar{e}_{y+} = \bar{e}_y\cdot\bar{e}_+ = -\frac{i}{\sqrt{2}}, \quad \bar{e}_{y-} = \bar{e}_y\cdot\bar{e}_- = -\frac{i}{\sqrt{2}}, \quad \bar{e}_{y0} = \bar{e}_y\cdot\bar{e}_0 = 0 \\
&\bar{e}_{z+} = \bar{e}_{z-} = 0, \quad \bar{e}_{z0} = \bar{e}_z\cdot\bar{e}_0 = 1
\end{aligned}
\tag{66}
$$

Так же для проекций вектора получаем

$$
\eta_+ = -\bar{r}\cdot\bar{e}_+, \quad \eta_- = -\bar{r}\cdot\bar{e}_-, \quad \eta_0 = \bar{r}\cdot\bar{e}_0
\tag{67}
$$

Единичный тензор выразим в виде

$$
\begin{aligned}
&{}^2\bar{I} = \bar{a}_-\otimes\bar{e}_+ + \bar{a}_+\otimes\bar{e}_- + \bar{a}_0\otimes\bar{e}_0 \\
&\bar{e}_+ = {}^2\bar{I}\cdot\bar{e}_+ = -\bar{a}_+, \quad \bar{e}_- = {}^2\bar{I}\cdot\bar{e}_- = -\bar{a}_-, \quad \bar{e}_0 = {}^2\bar{I}\cdot\bar{e}_0 = \bar{a}_0
\end{aligned}
\tag{68}
$$

Откуда получаем, что

$$
{}^2\bar{I} = -\bar{e}_- \otimes \bar{e}_+ - \bar{e}_+ \otimes \bar{e}_- + \bar{e}_0 \otimes \bar{e}_0 = \sum_{q=-1}^{1} (-1)^q \bar{e}_q \otimes \bar{e}_{-q} \tag{69}
$$

Эрмитово сопряжение векторов даёт

$$
\begin{gathered}
\bar{e}_+^+ = -\bar{e}_-, \quad \bar{e}_-^+ = -\bar{e}_+, \quad \bar{e}_0^+ = \bar{e}_0 \\
\eta_+^+ = -\eta_-, \quad \eta_-^+ = -\eta_+, \quad \eta_0^+ = \eta_0
\end{gathered} \tag{70}
$$

Что можно обобщить, как

$$
\bar{e}_q^+ = (-1)^q \bar{e}_{-q}, \quad \eta_q^+ = (-1)^q \eta_{-q} \tag{71}
$$

Сферические функции определяются как

$$
\begin{aligned}
&Y_{lm} = \Theta_{lm} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \\
&Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{1,\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi}, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta
\end{aligned}, \tag{72}
$$

Поэтому проекции вектора равны

$$
\begin{aligned}
&\frac{\bar{r}}{r} = \sin\theta\cos\varphi\bar{e}_x + \sin\theta\sin\varphi\bar{e}_y + \cos\theta\bar{e}_z \\
&r_+ = -\bar{e}_+ \cdot \bar{r} = -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\bar{e}_x + i\bar{e}_y\right)\cdot\bar{r} = -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sin\theta\cos\varphi + i\sin\theta\sin\varphi\right) = -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta e^{i\varphi} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_{1,+1} \\
&r_- = -\bar{e}_- \cdot \bar{r} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\bar{e}_x - i\bar{e}_y\right)\cdot\bar{r} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sin\theta\cos\varphi - i\sin\theta\sin\varphi\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta e^{-i\varphi} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_{1,-1} \\
&\bar{e}_0 \cdot \bar{r} = \cos\theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_{10}
\end{aligned} \tag{73}
$$

Скалярное произведение векторов равно

$$
\begin{aligned}
&\sum_{q=-1}^{1} \eta_q \xi_{-q} = \eta_+\xi_- + \eta_-\xi_+ + \eta_0\xi_0 = \frac{r\sin\theta}{\sqrt{2}} e^{i\varphi} \frac{r_1\sin\theta_1}{\sqrt{2}} e^{-i\varphi_1} + \frac{r\sin\theta}{\sqrt{2}} e^{-i\varphi} \frac{r_1\sin\theta_1}{\sqrt{2}} e^{i\varphi_1} + \\
&r\cos\theta r_1\cos\theta_1 = \frac{rr_1\sin\theta\sin\theta_1}{2}\left(e^{i(\varphi-\varphi_1)} + e^{-i(\varphi-\varphi_1)}\right) + rr_1\cos\theta\cos\theta_1
\end{aligned} \tag{74}
$$

В частности, если выразить координаты через сферические функции

$$
\begin{aligned}
&\sum_{q=-1}^{1} \eta_q \xi_{-q} = rr_1 \frac{4\pi}{3}\left(-Y_{1.1}(\theta,\varphi)Y_{1.-1}(\theta_1,\varphi_1) - Y_{1.-1}(\theta,\varphi)Y_{1.1}(\theta_1,\varphi_1) + Y_{1.0}(\theta,\varphi)Y_{1.0}(\theta_1,\varphi_1)\right) = \\
&rr_1 \frac{4\pi}{3} \sum_{q=-1}^{1} (-1)^q Y_{1.q}(\theta,\varphi) Y_{1.-q}(\theta_1,\varphi_1)
\end{aligned} \tag{75}
$$

Именно в этой системе координат проводят вычисления матричных элементов, т.к. согласно (65) трёхмерное пространство разлагается на три одномерных пространства (три неприводимых представления) группы трёхмерных вращений.

6. Связь матричных элементов в различных системах координат

Для молекул матричные элементы необходимо вычислять в связанной с молекулой системе координат. Хотя согласно (55) необходимо вычислить $\langle 0|e\bar{r}\cdot\bar{e}_{1k_0}|1\rangle$, где $\bar{e}_{1k_0}$ – фиксированный вектор поляризации поля в неподвижной (лабораторной) системе координат. Возникает вопрос о том, как перейти от неподвижной системы координат к связанной с молекулой системе координат. Этот вопрос подробно рассмотрен в [6].

Рассмотрим матричный элемент молекулы типа

$$\langle JM\mu|\bar{d}\cdot\bar{e}_q|J'M'\mu'\rangle, \tag{76}$$

где $\bar{d}$ – вектор дипольного момента; $\bar{e}_q$ – вектор в циклической лабораторной (неподвижной) системе координат. При вращении молекулы возникает момент, по правилам квантовой механики можно одновременно измерить модуль полного момента J и его проекцию на какую-либо ось $J_z = M$ [6, 7]. Оказывается, можно измерить одновременно полный момент, его проекцию на неподвижную ось, а также проекцию момента на подвижную ось молекулы [6, 7]. Оператор момента импульса пропорционален оператору бесконечно малого вращения, т.е. действие оператора $(\bar{J}\cdot\bar{a})\bar{r}$ на радиус-вектор $\bar{r}$ переводит его в вектор, получающийся вращением $\bar{r}$ вокруг постоянного вектора $\bar{a}$. Симметрия молекулы относительно оси означает что поворот вокруг этой оси $\bar{k}$ никак не меняет физическую систему. Рассмотрим два последовательных поворота в пространстве вокруг вектора $\bar{a}$ и вокруг оси молекулы $\bar{k}$. Ввиду симметрии системы последовательность поворотов не имеет значения, а это означает, что

$$(\bar{J}\cdot\bar{a})(\bar{J}\cdot\bar{k})\psi = (\bar{J}\cdot\bar{k})(\bar{J}\cdot\bar{a})\psi, \tag{77}$$

что в свою очередь означает, что так как $\bar{a}$ – произвольный вектор в пространстве, оператор полного момента коммутирует с оператором момента относительно оси симметрии молекулы. Поэтому одновременно измеримы соответствующие наблюдаемые и вектор состояния можно записать в виде $|JM\mu\rangle$, где J – значение модуля момента, M – его проекция на любую ось в пространстве, μ – проекция момента на ось симметрии молекулы.

Набор собственных состояний оператора момента $|JM\rangle$ является полным, т.е. любое состояние системы (её волновую функцию) можно разложить по этим состояниям. Допустим имеется состояние $|JM\rangle$, сделаем поворот системы координат и попробуем найти волновую функцию в новой системе координат. Применяя единичный оператор, имеем

$$\begin{aligned} |JM\rangle &= \sum_{M'=-J}^{J}|JM'\rangle\langle JM'|JM\rangle = \sum_{M'=-J}^{J}D^J_{M'M}|JM'\rangle \\ D^J_{M'M} &= \langle JM'|JM\rangle \end{aligned} \tag{78}$$

Модуль момента сохраняется при вращении системы координат. Функции Вигнера D обладают определёнными свойствами симметрии [6, 7, 8]. Согласно принципам квантовой механики $\left|D^J_{M'M}\right|^2$ есть вероятность того, что волновая функция $|JM\rangle$ в новой системе координат имеет проекцию на новую ось M'.

Попробуем теперь определить волновую функцию волчка, т.е. состояние абсолютно твёрдого тела при его вращении. Вращение задаётся тремя углами Эйлера (α, β, γ). В общем случае волчок имеет три различных главных моментов инерции, гамильтониан имеет вид [6]

$$H = \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{J_\xi^2}{I_A} + \frac{J_\eta^2}{I_B} + \frac{J_\zeta^2}{I_C}\right) \tag{79}$$

Вращающаяся молекула не является абсолютно твёрдым телом. Т.е. волновая функция распадается на две части: одна часть определяет вращение абсолютно твёрдого тела (волчка), вторая определяет внутреннее состояние волчка в связанной с ним системе координат, т.е.

$$|\ \rangle = |\text{вращение твёрдого тела}\rangle|\text{внутреннее состояние молекулы}\rangle \tag{80}$$

Тогда искомая функция $|JM\mu\rangle$ и есть

$$|JM\mu\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}}\left|D^J_{\mu M}\right\rangle|\mu\rangle \tag{81}$$

Напомним, что в соответствии с обозначениями Дирака [4]

$$f(x)|x\rangle \equiv |f(x)\rangle \tag{82}$$

Функция $D^J_{\mu M}(\alpha,\beta,\gamma)$ определяет волновую функцию состояния, в котором имеют определенное значение модуль момента *J*, его проекция на любую ось в пространстве *M* и проекция момента μ на ось симметрии молекулы.

Комплексно сопряжённая функция *D*-функция имеет вид

$$\left|D^J_{\mu M}\right\rangle^+ = \left(D^J_{\mu M}|\ \rangle\right)^+ = \left\langle D^{*J}_{\mu M}\right| = \langle\ |D^{*J}_{\mu M} = (-1)^{\mu-M} D^J_{-\mu,-M}\langle\ | \tag{83}$$

То, что для трёхмерного волчка имеется одновременно две проекции полного момента на фиксированную ось и ось симметрии волчка приводит к тому, что для сферически симметричного волчка с $J_\xi = J_\eta = J_\zeta$ кратность вырождения вращательного уровня энергии равна $g = (2J+1)^2$. Для симметричного волчка $J_\xi = J_\eta$ вырождение частично снимается $g = 2(2J+1)$ и для ассиметричного волчка $g = 2J+1$. Для двухатомной молекулы (и не сильно изгибающейся линейной молекулы) проекция момента на ось молекулы $\mu=0$ и кратность вырождения $g = 2J+1$.

Теперь возьмём вектор и рассмотрим его компоненты в двух системах координат

$$\bar{r} = \sum_{q=-1}^{1}\eta_q\bar{e}_{-q} = \sum_{q'=-1}^{1}\eta'_{q'}\bar{e}_{-q'} \tag{84}$$

Умножим обе части этого равенства на $\bar{e}_p$

$$\sum_{q=-1}^{1}\eta_q\bar{e}_{-q}\cdot\bar{e}_p = \eta_p(-1)^p = \sum_{q'=-1}^{1}\bar{e}_{-q'}\cdot\bar{e}_p\eta'_{q'} \tag{85}$$

Так как компоненты η_q соответствуют трёхмерной группе вращений, как и состояния $|1\mu\rangle$, следовательно, произведения $\bar{e}_{-q}\cdot\bar{e}_p$ соответствуют функциям Вигнера *D*

$$\begin{gathered}(-1)^p\bar{e}_{-q'}\cdot\bar{e}_p = D^1_{q'p}\\ \eta_p = (-1)^p\sum_{q'=-1}^{1}\bar{e}_{-q'}\cdot\bar{e}_p\eta'_{q'} = \sum_{q'=-1}^{1}D^1_{q'p}\eta'_{q'}\end{gathered} \tag{86}$$

Так как функции *D* имеют определённую симметрию, циклическая система координат имеет существенное преимущество.

Вернёмся к вычислению матричных элементов

$$\left\langle JM\mu\left|\bar{d}\cdot\bar{e}_q\right|J'M'\mu'\right\rangle=\left\langle JM\mu\right|\sum_{q'=-1}^{1}d_{q'}\bar{e}_{q'}\cdot\bar{e}_q\left|J'M'\mu'\right\rangle=\left\langle D^{*J}_{\mu M}\left|\left\langle J\mu\right|\sum_{q'=-1}^{1}d_{q'}\bar{e}_{q'}\cdot\bar{e}_q\left|J\mu'\right\rangle\right|D^{J'}_{\mu'M'}\right\rangle=$$
$$\left\langle D^{*J}_{\mu M}\left|\sum_{q'=-1}^{1}D^1_{q'q}\left\langle J\mu\left|d_{q'}\right|J\mu'\right\rangle\right|D^{J'}_{\mu'M'}\right\rangle=\sum_{q'=-1}^{1}(-1)^q\left\langle J\mu\left|d_{q'}\right|J\mu'\right\rangle\left\langle D^{*J}_{\mu M}\left|D^1_{q'q}\right|D^{J'}_{\mu'M'}\right\rangle \tag{87}$$

Для интеграла трёх *D*-функций Вигнера имеет место соотношение [6]

$$\left\langle D^{J_1}_{m_1'm_1}\left|D^{J_2}_{m_2'm_2}\right|D^{J_3}_{m_3'm_3}\right\rangle=\frac{1}{8\pi^2}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}D^{J_1}_{m_1'm_1}(\alpha,\beta,\gamma)D^{J_2}_{m_2'm_2}(\alpha,\beta,\gamma)D^{J_3}_{m_3'm_3}(\alpha,\beta,\gamma)\sin\beta d\beta d\alpha d\gamma=$$
$$\begin{pmatrix}J_1 & J_2 & J_3\\ m_1' & m_2' & m_3'\end{pmatrix}\begin{pmatrix}J_1 & J_2 & J_3\\ m_1 & m_2 & m_3\end{pmatrix} \tag{88}$$

где $\begin{pmatrix}J_1 & J_2 & J_3\\ m_1 & m_2 & m_3\end{pmatrix}$ – 3j-символ.

Таким образом матричный элемент в связанной с молекулой системе координат можно определить как

$$\left\langle JM\mu\left|\bar{d}\cdot\bar{e}_q\right|J'M'\mu'\right\rangle=\left\langle JM\mu\right|\sum_{q'=-1}^{1}d_{q'}\bar{e}_{-q'}\cdot\bar{e}_q\left|J'M'\mu'\right\rangle=$$
$$\frac{1}{8\pi^2}\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}\left\langle D^{*J}_{\mu M}\left|\left\langle J\mu\right|\sum_{q'=-1}^{1}d_{q'}\bar{e}_{-q'}\cdot\bar{e}_q\left|J\mu'\right\rangle\right|D^{J'}_{\mu'M'}\right\rangle=$$
$$\frac{1}{8\pi^2}\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}\left\langle D^{*J}_{\mu M}\left|\sum_{q'=-1}^{1}D^1_{q'q}\left\langle J\mu\left|d_{q'}\right|J\mu'\right\rangle\right|D^{J'}_{\mu'M'}\right\rangle=$$
$$\frac{1}{8\pi^2}\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}\sum_{q'=-1}^{1}\left\langle J\mu\left|d_{q'}\right|J\mu'\right\rangle\left\langle D^{*J}_{\mu M}\left|D^1_{q'q}\right|D^{J'}_{\mu'M'}\right\rangle=$$
$$\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}(-1)^{\mu-M}\sum_{q'=-1}^{1}\left\langle J\mu\left|d_{q'}\right|J\mu'\right\rangle\begin{pmatrix}J & 1 & J'\\ -\mu & q' & \mu'\end{pmatrix}\begin{pmatrix}J & 1 & J'\\ -M & q & M'\end{pmatrix}=$$
$$\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}(-1)^{\mu-M}\sum_{q'=-1}^{1}\left\langle J\mu\left|d_{q'}\right|J\mu'\right\rangle\begin{pmatrix}J & 1 & J'\\ -\mu & q' & \mu'\end{pmatrix}\begin{pmatrix}J & 1 & J'\\ -M & q & M'\end{pmatrix} \tag{89}$$

С учётом того, что 3j-символ не равен нулю только при условии, что

$$\begin{pmatrix}J & 1 & J'\\ -\mu & q' & \mu'\end{pmatrix}\neq 0,\quad \text{если}\quad -\mu+q'+\mu'=0\Rightarrow q'=\mu-\mu', \tag{90}$$

поэтому из суммы остаётся только один член

$$\left\langle JM\mu\left|\bar{d}\cdot\bar{e}_q\right|J'M'\mu'\right\rangle=\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}(-1)^{\mu-M}\left\langle J\mu\left|d_{q'}\right|J\mu'\right\rangle\begin{pmatrix}J & 1 & J'\\ -\mu & q' & \mu'\end{pmatrix}\begin{pmatrix}J & 1 & J'\\ -M & q & M'\end{pmatrix} \tag{91}$$

В соответствии с теоремой Эккарта – Вигнера [5, 9] найдём приведённый матричный элемент

$$
\begin{gathered}
\left\langle JM\mu\left|\bar{d}\cdot\bar{e}_q\right|J'M'\mu'\right\rangle = \\
\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}(-1)^{\mu-M}\left\langle J\mu\left|d_{q'}\right|J\mu'\right\rangle\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\mu & q' & \mu' \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} = \\
(-1)^{J-M}\left(J\mu\left\|\bar{d}\cdot\bar{e}_q\right\|J'\mu'\right)\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix}\Rightarrow \\
\left(J\mu\left\|\bar{d}\cdot\bar{e}_q\right\|J'\mu'\right) = \sqrt{(2J+1)(2J'+1)}(-1)^{\mu-J}\left\langle J\mu\left|d_{q'}\right|J\mu'\right\rangle\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\mu & q' & \mu' \end{pmatrix}
\end{gathered}
\tag{92}
$$

7. Излучение двухатомных молекул

Рассмотрим двухатомную молекулу с уровнями типа *a* по Хунду [10], в этом случае спин-орбитальное взаимодействие намного превышает энергию вращения. Существуют квантовые числа: Λ – проекция полного орбитального момента на ось молекулы, Σ – проекция суммарного спина на ось, полный момент вращения молекулы J с проекцией M на ось молекулы, колебательное число V. В этом случае

$$
\left|0\right\rangle = \left|\Lambda\Sigma\Omega SJMV\right\rangle,\quad \left|1\right\rangle = \left|\Lambda'\Sigma\Omega' SJ'M'V'\right\rangle, \tag{93}
$$

где $\Omega = \Lambda + \Sigma$.

Напомним что $\left|0\right\rangle$ − основной уровень, $\left|1\right\rangle$ −возбуждённый. В приближении Борна − Оппенгеймера наблюдаемые можно разделить

$$
\left|\Lambda\Sigma\Omega SJMV\right\rangle = \left|\Lambda\Sigma S\Omega\right\rangle\left|JM\right\rangle\left|V\right\rangle \tag{94}
$$

При этом полный момент J и его проекция M определены в неподвижной лабораторной системе координат, проекции Λ и Σ определены в связанной с молекулой системе координат.

Вероятность излучения равна

$$
\begin{gathered}
P_I = \frac{t\omega^3}{\hbar c^2}(n_{1k}+1)\int\limits_{4\pi}\left|\left\langle 0\left|\bar{d}\cdot\bar{e}_{1k}\right|1\right\rangle\right|^2 d\Omega = \\
\frac{t\omega^3}{\hbar c^2}(n_{1k}+1)\int\limits_{4\pi}\left|\left\langle V\left|\left\langle JM\left|\left\langle\Lambda\Sigma S\Omega\left|\bar{d}\cdot\bar{e}_{1k}\right|\Lambda'\Sigma S\Omega'\right\rangle\right|J'M'\right\rangle\right|V'\right\rangle\right|^2 d\Omega = \\
\frac{t\omega^3}{\hbar c^2}(n_{1k}+1)\left|\left\langle V\middle|V'\right\rangle\right|^2\int\limits_{4\pi}\left|\left\langle JM\left|\left\langle\Lambda\Sigma S\Omega\left|\bar{d}\cdot\bar{e}_{1k}\right|\Lambda'\Sigma S\Omega'\right\rangle\right|J'M'\right\rangle\right|^2 d\Omega
\end{gathered}
\tag{95}
$$

Величина $q_{VV'} = \left|\left\langle V\middle|V'\right\rangle\right|^2$ есть фактор Франка − Кондона ($\sum\limits_V q_{VV'} = \sum\limits_{V'} q_{VV'} = 1$). Осталось выделить в явном виде фактор Хёнля − Лондона. Для этого необходимо вычислить матричный элемент $\left\langle JM\left|\left\langle\Lambda\Sigma S\Omega\left|\bar{d}\cdot\bar{e}_q\right|\Lambda'\Sigma S\Omega'\right\rangle\right|J'M'\right\rangle$ в связанной с молекулой системе координат.

В соответствии с формулой (91) этот матричный элемент равен [11]

$$
\begin{gathered}
\left\langle JM\left|\left\langle\Lambda\Sigma S\Omega\left|\bar{d}\cdot\bar{e}_q\right|\Lambda'\Sigma S\Omega'\right\rangle\right|J'M'\right\rangle = \\
\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}(-1)^{\Omega-M}\left\langle\Lambda\Sigma S\Omega\left|d_{q'}\right|\Lambda'\Sigma S\Omega'\right\rangle\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & q' & \Omega' \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \\
q' = \Omega - \Omega'
\end{gathered}
\tag{96}
$$

Так как Ω – это фактически проекция полного момента на ось двухатомной молекулы, при этом проекция момента вращения ядер двухатомной молекулы ***R*** на ось молекулы равна нулю.

В вероятность входит квадрат матричного элемента, кроме того, т.к. интересует конечное состояние с определённой энергией, можно просуммировать вероятность по всем квантовым числам M , тогда

$$P_I = \frac{t\omega^3}{\hbar c^2}(n_{1k}+1)\left|\langle V|V'\rangle\right|^2 \int\limits_{4\pi}\left|\langle JM\left|\langle\Lambda\Sigma S\Omega|\bar{d}\cdot\bar{e}_q|\Lambda'\Sigma S\Omega'\rangle\right|J'M'\rangle\right|^2 d\Omega =$$

$$\frac{t\omega^3}{\hbar c^2}(n_{1k}+1)\left|\langle V|V'\rangle\right|^2 \sum_{M'}\int\limits_{4\pi}\left|\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}\langle\Lambda\Sigma S\Omega|d_{\Omega-\Omega'}|\Lambda'\Sigma S\Omega'\rangle\right|^2 \times \tag{97}$$

$$\left|\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & \Omega-\Omega' & \Omega' \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix}\right|^2 d\Omega$$

С учётом соотношения для 3j-символов [11]

$$\sum_M\left|\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix}\right|^2 = \frac{1}{2J'+1} \tag{98}$$

Получаем для вероятности излучения соотношение

$$P_I = 4\pi\frac{t\omega^3}{\hbar c^2}(n_{1k}+1)\left|\langle V|V'\rangle\right|^2(2J+1)\left|\langle\Lambda\Sigma S\Omega|d_{\Omega-\Omega'}|\Lambda'\Sigma S\Omega'\rangle\right|^2\left|\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & \Omega-\Omega' & \Omega' \end{pmatrix}\right|^2 \tag{99}$$

Излучение изотропно в пространстве. Окончательно фактор Хёнля − Лондона выражается через квадрат модуля 3j- символа

$$S_{JJ'} = (2J+1)\left|\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & \Omega-\Omega' & \Omega' \end{pmatrix}\right|^2 \tag{100}$$

Вероятность излучения есть

$$P_I = 4\pi\frac{t\omega^3}{\hbar c^2}(n_{1k}+1)\left|\langle\Lambda\Sigma S\Omega|d_{\Omega-\Omega'}|\Lambda'\Sigma S\Omega'\rangle\right|^2 q_{VV'}S_{JJ'} \tag{101}$$

В [6, 12] приведено соотношение ортогональности 3j-символов

$$\sum_J(2j+1)\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1' & m_2' & -m \end{pmatrix} = \delta_{m_1m'_1}\delta_{m_2m'_2} \tag{102}$$

Если просуммировать выражение (99) по всем квантовым числам *J* более низкого состояния, в которое переходит молекула после излучения, с учётом ортогональности 3j-символов, получаем

$$P_I = 4\pi\frac{t\omega^3}{\hbar c^2}(n_{1k}+1)\left|\langle V|V'\rangle\right|^2\left|\langle\Lambda\Sigma S\Omega|d_{\Omega-\Omega'}|\Lambda'\Sigma S\Omega'\rangle\right|^2\sum_J(2J+1)\left|\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & \Omega-\Omega' & \Omega' \end{pmatrix}\right|^2 = \tag{103}$$

$$4\pi\frac{t\omega^3}{\hbar c^2}(n_{1k}+1)\left|\langle V|V'\rangle\right|^2\left|\langle\Lambda\Sigma S\Omega|d_{\Omega-\Omega'}|\Lambda'\Sigma S\Omega'\rangle\right|^2$$

То есть полная вероятность не зависит ни от *J*, ни от *J′* и [11]

$$\sum_J S_{JJ'} = 1 \tag{104}$$

Для 3j-символа имеет место следующие значения [1, 6]:

$$(-1)^{j-m}\begin{pmatrix} j_1 & j & 1 \\ m & -m-m_3 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{cases} \dfrac{2m}{\sqrt{2j(2j+1)(2j+2)}}, & \text{при } j_1 = j, m_3 = 0 \\ -\sqrt{\dfrac{2(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)}}, & \text{при } j_1 = j+1, m_3 = 0 \\ \sqrt{\dfrac{2(j-m)(j+m+1)}{2j(2j+1)(2j+2)}}, & \text{при } j_1 = j, m_3 = 1 \\ -\sqrt{\dfrac{(j-m)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)}}, & \text{при } j_1 = j+1, m_3 = 1 \end{cases} \tag{105}$$

Кроме того, справедливы перестановочные соотношения

$$\begin{gathered} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \end{gathered} \tag{106}$$

Тогда для факторов Хёнля − Лондона получаем выражения:
При $\Omega - \Omega' = 0$

$$\begin{gathered} S_{JJ'} = (2J+1)\left|\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & 0 & \Omega \end{pmatrix}\right|^2 = (2J+1)\left|\begin{pmatrix} J' & J & 1 \\ \Omega & -\Omega & 0 \end{pmatrix}\right|^2 = \\ \begin{cases} \dfrac{\Omega^2}{J(J+1)} = \dfrac{\Omega'^2}{J'(J'+1)}, & \text{при } J' = J \\ \dfrac{\left((J+1)^2 - \Omega^2\right)}{(J+1)(2J+3)} = \dfrac{\left(J'^2 - \Omega'^2\right)}{J'(2J'+1)}, & \text{при } J' = J+1 \\ \dfrac{\left(J^2 - \Omega^2\right)}{J(2J-1)} = \dfrac{\left((J'+1)^2 - \Omega'^2\right)}{(J'+1)(2J'+1)}, & \text{при } J' = J-1 \end{cases} \end{gathered} \tag{107}$$

Вычислим $S_{JJ'}$ при $\Omega - \Omega' = 0$ и $J' = J - 1$

$$\begin{gathered} S_{JJ'} = (2J+1)\left|\begin{pmatrix} J & 1 & J-1 \\ -\Omega & 0 & \Omega \end{pmatrix}\right|^2 = (2J+1)\left|\begin{pmatrix} (J-1+1) & (J-1) & 1 \\ \Omega & -\Omega & 0 \end{pmatrix}\right|^2 = \\ (2J+1)\frac{2(J-1+\Omega+1)(J-1-\Omega+1)}{(2J-2+2)(2J-2+3)(2J-2+1)} = \frac{\left(J^2 - \Omega^2\right)}{J(2J-1)} \end{gathered} \tag{108}$$

При $\Omega - \Omega' = 1$ получаем

$$S_{JJ'} = (2J+1)\left|\begin{pmatrix} J & J' & 1 \\ -\Omega & \Omega-1 & 1 \end{pmatrix}\right|^2 = (2J+1)\left|\begin{pmatrix} J' & J & 1 \\ \Omega-1 & -\Omega & 1 \end{pmatrix}\right|^2 =$$

$$\begin{cases} \dfrac{(J-\Omega+1)(J+\Omega)}{2J(J+1)} = \dfrac{(J'-\Omega')(J'+\Omega'+1)}{2J'(J'+1)}, & \text{при } J' = J \\ \dfrac{(J-\Omega+1)(J-\Omega+2)}{2(J+1)(2J+3)} = \dfrac{(J'-1-\Omega')(J'-\Omega')}{2J'(2J'+1)}, & \text{при } J' = J+1 \\ \dfrac{(J+\Omega-1)(J+\Omega)}{2J(2J-1)} = \dfrac{(J'+\Omega'+1)(J'+\Omega'+2)}{2(J'+1)(2J'+1)}, & \text{при } J' = J-1 \end{cases} \tag{109}$$

Вычислим $S_{JJ'}$ при $\Omega - \Omega' = 1$ и $J' = J - 1$

$$(2J+1)\left|\begin{pmatrix} J-1 & J-1+1 & 1 \\ \Omega-1 & -\Omega & 1 \end{pmatrix}\right|^2 = (2J+1)\left|\begin{pmatrix} J-1+1 & J-1 & 1 \\ -\Omega & \Omega-1 & 1 \end{pmatrix}\right|^2$$
$$= (2J+1)\frac{(J-1+\Omega)(J-1+\Omega+1)}{(2J-2+1)2(J-1+1)(2J-2+3)} = \frac{(J+\Omega-1)(J+\Omega)}{2J(2J-1)} \tag{110}$$

При $\Omega - \Omega' = -1$ получаем

$$S_{JJ'} = (2J+1)\left|\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & -1 & \Omega+1 \end{pmatrix}\right|^2 = (2J+1)\left|\begin{pmatrix} J' & J & 1 \\ -\Omega-1 & \Omega & 1 \end{pmatrix}\right|^2 =$$

$$\begin{cases} \dfrac{(J+\Omega+1)(J-\Omega)}{2J(J+1)} = \dfrac{(J'+\Omega')(J'-\Omega'+1)}{2J'(J'+1)}, & \text{при J}' = J \\ \dfrac{(J+\Omega+1)(J+\Omega+2)}{2(J+1)(2J+3)} = \dfrac{(J'-1+\Omega')(J'+\Omega')}{2J'(2J'+1)}, & \text{при J}' = J+1 \\ \dfrac{(J-1-\Omega)(J-\Omega)}{2J(2J-1)} = \dfrac{(J'-\Omega'+1)(J'-\Omega'+2)}{2(J'+1)(2J'+1)}, & \text{при J}' = J-1 \end{cases} \tag{111}$$

Вычислим $S_{JJ'}$ при $\Omega - \Omega' = -1$ и $J' = J - 1$

$$S_{JJ'} = (2J+1)\left|\begin{pmatrix} J-1+1 & J-1 & 1 \\ \Omega & -\Omega-1 & 1 \end{pmatrix}\right|^2 = \frac{(J-1-\Omega)(J-\Omega)}{2J(2J-1)} \tag{112}$$

Легко проверить, что нормировка факторов Хёнля − Лондона (104) выполняется по отдельности для (107), (109) и (111) при суммировании по различным *J* для фиксированного значения J'.

Для двухатомной молекулы с уровнями типа *b* по Хунду [10] спин-орбитальное взаимодействие мало по сравнению с энергией вращения. Существуют квантовые числа: Λ – проекция полного орбитального момента на ось молекулы; Σ – проекция суммарного спина на ось, суммарный момент $\overline{K} = \overline{R} + \overline{L}$ с проекцией *m* на ось молекулы и полный момент вращения молекулы *J* с проекцией *M* на ось молекулы, колебательное число *V*. Наличие спина можно учесть как возмущение. В этом случае

$$|0\rangle = |\Lambda SKmV\rangle, \quad |1\rangle = |\Lambda' SK'm'V'\rangle \tag{113}$$

То есть во всех полученных выше формулах необходимо сделать замену $(J,\Omega) \to (K,\Lambda)$ [11].

Зная вероятности излучения и статистические суммы высокотемпературного воздуха [13] можно рассчитать оптические свойства воздушной смеси. Скорости химических реакций и возбуждения электронных уровней велики для оптически разрешённых переходов и часто используют приближение, что сечения химических реакций и возбуждения электронных уровней пропорционально силе осциллятора для оптического перехода [14], т.е. вероятности перехода. Следовательно, определение факторов Хёнля − Лондона и Франка − Кондона важно не только для расчёта излучательных свойств, но и кинетики плазмы.

8. Заключение

Представлены формулы для вычисления факторов Хёнля − Лондона, а также последовательная методика их определения из первых принципов в приближении квантового волчка.

Благодарности и ссылки на гранты

Работа выполнена в соответствии с планом исследований НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 20-08-00343 и № 18-08-00501).

Литература

1. Каменщиков В. А., Пластинин Ю. А., Николаев В. М., Новицкий Л. А., Радиационные свойства газов при высоких температурах. Москва: Машиностроение, 1971.
2. Суржиков С. Т. Оптические свойства газов и плазмы. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004, 576 с.
3. Кузнецова Л. А., Кузьменко Н. Е., Кузяков Ю. Я., Пластинин Ю. А. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. М.: Наука, 1980, 320с.
4. Дирак П. А. М., Принципы квантовой механики. Москва: Наука, 1979.
5. Эллиот Дж, Добер П. Симметрия в физике в 2-х томах. М.: Мир, 1983.
6. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Т. 3. М.: Наука, 1989, 767с.
7. Давыдов А. С. Квантовая механика. М.: Наука, 1973, 704 с.
8. Гибсон У., Поллард Б. Принципы симметрии в физике элементарных частиц. М.: Атомиздат, 1979, 344 с.
9. Вейль Г. Теория групп и квантовая механика. М.: Наука, 1986, 495 с.
10. Ферми Э. Молекулы и кристаллы. М.: Гос. изд.-во иностр. лит.-ры, 1947, 266 с.
11. Берестецкий В. Б., Лившиц Е. М., Питаевский Л. П. Квантовая электродинамика. Т. 4. М.: Наука, 1989, 723 с.
12. Собельман И. И., Введение в теорию атомных спектров. Москва: Физ.-мат. лит., 1963.
13. Голощук В. С., Суржиков С. Т. Расчет статистических сумм атомов и молекул в равновесных условиях в широком диапазоне температур//Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2010. Т. 9. http://chemphys.edu.ru/issues/2010-9/articles/155/
14. Суржиков С.Т. Введение в теорию eRC-моделей аэрофизики высоких скоростей. Электронная кинетика двухатомных молекул//Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2021. Т. 22, вып. 6. http://chemphys.edu.ru/issues/2021-22-6/articles/968/

References

1. Kamenshhikov, V. A., Plastinin, Ju. A., Nikolaev, V. M., Novickij, L. A., *Radiacionnye svojstva gazov pri vysokih temperaturah* (Radiative properties of gases at high temperatures), Moskva: Mashinostroenie, 1971.

2. Surzhikov, S. T., *Opticheskie svojstva gazov i plazmy* (Optical properties of gases and plasma), M.: Izd-vo MGTU im. N. Je. Baumana, 2004, 576 p.
3. Kuznecova, L. A., Kuz'menko, N. E., Kuzjakov, Ju. Ja., Plastinin, Ju. A., *Verojatnosti opticheskih perehodov dvuhatomnyh molekul* (Probabilities of optical transitions of two-atom molecules), M.: Nauka, 1980, 320 p.
4. Dirak, P. A. M., *Principy kvantovoj mehaniki* (The principles of quantum mechanics), Moskva: Nauka, 1979.
5. Jelliot Dzh, Dober P., *Simmetrija v fizike* (Symmetry in Physics) v 2-h tomah, M.: Mir, 1983.
6. Landau, L. D., Livshic, E. M., *Kvantovaja mehanika. Nereljativistskaja teorija* (Quantum Mechanics. Nonrelativistic Theory), Vol. 3. M.: Nauka, 1989, 767 p.
7. Davydov, A. S., *Kvantovaja mehanika* (Quantum mechanics), M.: Nauka, 1973, 704 p.
8. Gibson, U., Pollard, B., *Principy simmetrii v fizike jelementarnyh chastic* (Principles of Symmetry in Elementary Particle Physics), M.: Atomizdat, 1979, 344 p.
9. Vejl', G., *Teorija grupp i kvantovaja mehanika* (Group Theory and Quantum Mechanics), M.: Nauka, 1986, 495 p.
10. Fermi, Je., *Molekuly i kristally* (Molecules and Crystals), M.: Gos. izd.-vo inostr. lit.-ry, 1947, 266 p.
11. Beresteckij, V. B., Livshic, E. M., Pitaevskij, L. P., *Kvantovaja jelektrodinamika* (Quantum electrodynamics), Vol. 4. M.: Nauka, 1989, 723 p.
12. Sobel'man, I. I., *Vvedenie v teoriju atomnyh spektrov* (Introduction to the Theory of Atomic Spectra), Moskva: Fiz.-mat. lit., 1963.
13. Goloshuk, V. S., Surzhikov, S. T., "Calculation of partions funfctions of atoms and molecules in the wide region of temperatures," *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, Vol. 9, 2010. http://chemphys.edu.ru/issues/2010-9/articles/155/
14. Surzhikov, S. T., "Introduction to the theory of the eRC-models of high-speed aerophysics. Electronic kinetics of diatomic molecules," *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, Vol. 22, No. 6, 2021. http://chemphys.edu.ru/issues/2021-22-6/articles/968/

Статья поступила в редакцию 23 марта 2022 г.