Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет

Кафедра физической химии

Теоретическое описание спектров столкновительно-индуцированного поглощения

Москва
2017

Содержание

1 Общетеоретическое введение

1.1 Временная теория возмущений

Рассмотрим вариант теории возмущений, полагая, что невозмущенный гамильтониан не зависит от времени, а возмущение зависит. Возмущенный гамильтониан может быть разложен по степеням параметра возмущения λ:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)}(t) + \lambda^2\hat{H}^{(2)}(t) + \ldots$$

Используя формализм временной теории возмущений, аппроксимируем решение $\Psi(\mathbf{r}, t)$ временного уравнения Шредингера:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}(t)\Psi$$

В произвольный момент t функция $\Psi(\mathbf{r}, t)$ может быть разложена в полном базисе собственных функций $\psi_m^{(0)}(\mathbf{r})$ невозмущенного гамильтониана $\hat{H}^{(0)}$:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_m b_m(t)\psi_m^{(0)}(\mathbf{r})$$

Переобозначим коэффициенты разложения для упрощения дальнейших выкладок $b_m(t) = a_m(t)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_m^{(0)}t\right)$:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_m a_m(t)\psi_m^{(0)}(\mathbf{r})\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_m^{(0)}t\right)$$

Подставляя данное разложение во временное уравнение Шредингера, получаем (используем бракет нотацию $\psi_m^{(0)} = |m^{(0)}\rangle$):

$$i\hbar\sum_m \frac{da_m(t)}{dt}|m^{(0)}\rangle\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_m^{(0)}t\right) = \sum_m a_m(t)\lambda\hat{V}(t)|m^{(0)}\rangle\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_m^{(0)}t\right)$$

Умножаем слева обе части на бра-вектор $\langle k^{(0)}|$ и используем ортонормированность собственных функций невозмущенного гамильтониана:

$$i\hbar\frac{da_k(t)}{dt}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)}t\right) = \sum_m a_m(t)\lambda\langle k^{(0)}|\hat{V}(t)|n^{(0)}\rangle\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_m^{(0)}t\right)$$

При дальнейших преобразованиях будем использовать вариант теории возмущения первого порядка, возмущение будем считать линейным по параметру разложения λ: $\hat{H}(t) = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)}(t)$. Разрешаем уравнения относительно производных коэффициентов $a_k(t)$:

$$\frac{da_k(t)}{dt} = -\frac{i\lambda}{\hbar}\sum_m a_m(t)H_{mk}^{(1)}(t)\exp(i\omega_{mk}t),$$

где были введены обозначения резонансной частоты $\omega_{mk} = \frac{1}{\hbar}\left(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}\right)$ и матричного элемента $H_{mk}^{(1)}(t) = \langle m^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|k^{(0)}\rangle$.

Интегрируя дифференциальные уравнения, получаем

$$a_k(t) - a_k(0) = -\frac{i\lambda}{\hbar}\sum_m \int\limits_0^t a_m(t')H^{(1)}_{mk}(t')\exp\left(i\omega_{mk}t'\right)dt' \tag{1}$$

Разложим коэффициенты $a_k(t)$ в ряд по степеням параметра возмущения λ:

$$a_k(t) = a_k^{(0)}(t) + \lambda a_k^{(1)}(t) + \lambda^2 a_k^{(2)}(t) + \ldots \tag{2}$$

Имеем ввиду, что параметр возмущения λ никак не связан со временем t. Считаем, что в момент времени t система не возмущена и мы все о ней знаем, для коэффициентов $a_k(t)$ это имеет следующее значение:

$$a_k(0) = a_k^{(0)}(0)$$

Дополнительно положим

$$a_m^{(0)}(0) = \delta_{mj}, \tag{3}$$

имея ввиду, что в момент времени $t = 0$ система находится исключительно в состоянии $|j^{(0)}\rangle$. Подставляя разложение 2 в уравнения 1, получим

$$a_k^{(0)}(t) - a_k^{(0)}(0) = 0$$
$$a_k^{(1)}(t) - a_k^{(1)}(0) = -\frac{i}{\hbar}\sum_m \int\limits_0^t a_m^{(0)}(t')H^{(1)}_{mk}(t')\exp(i\omega_{mk}t')dt'$$
$$a_k^{(2)}(t) - a_k^{(2)}(0) = -\frac{i}{\hbar}\sum_m \int\limits_0^t a_m^{(1)}(t')H^{(1)}_{mk}(t')\exp(i\omega_{mk}t')dt'$$
$$\ldots$$

Полученные уравнения являются рекурсивными и позволяют найти значения коэффициентов более высокого порядка разложения $a_k^{(s+1)}(t)$ при наличии коэффициентов предыдущего уровня $a_k^{(s)}(t)$. Используя дополнительное предположение 3 о невозмущенном состоянии, преобразуем выражение для коэффициентов разложения первого порядка $a_k^{(1)}(t)$:

$$a_k^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\sum_m \int\limits_0^t a_m^{(0)}(t')H^{(1)}_{mk}(t')\exp\left(i\omega_{mk}t'\right)dt' = -\frac{i}{\hbar}\int\limits_0^t H^{(1)}_{jk}(t')\exp\left(i\omega_{jk}t'\right)dt' \tag{4}$$

Вероятность найти систему в состоянии $|k^{(0)}\rangle$ в момент времени t определяется квадратом модуля коэффициента $a_k(t)$:

$$P_k(t) = |a_k(t)|^2 = |a_k^{(0)}(t) + \lambda a_k^{(1)} + \lambda^2 a_k^{(2)}(t) + \ldots|^2$$

Полагая $H^{(1)}_{jk}$ в 4 не зависящим от t:

$$a_k^{(1)}(t) = -\frac{H^{(1)}_{jk}}{\hbar}\frac{\exp\left(i\omega_{jk}t\right) - 1}{\omega_{jk}}, \quad k \neq j$$

Определим для этого случая вероятность нахождения частицы в состоянии $|k\rangle$ в момент времени t:

$$P_k = |a_k^{(1)}|^2 = |H_{jk}^{(1)}|^2 \frac{1}{\omega_{jk}^2 \hbar^2} |\exp{(i\omega_{jk}t)} - 1|^2$$

$$\begin{aligned} Re\,\{\exp{(i\omega_{jk}t)}\} &= \cos{(\omega_{jk}t)} - 1 \\ Im\,\{\exp{(i\omega_{jk}t)}\} &= \sin{(\omega_{jk}t)} \end{aligned} \quad \Longrightarrow \quad |\exp{(i\omega_{jk}t)} - 1|^2 = 2 - 2\cos{(\omega_{jk}t)} = 4\sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_{jk}t\right)$$

$$P_k = 4|H_{jk}^{(1)}|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_{jk}t\right)}{\left(\omega_{jk}\hbar\right)^2}$$

Функция $\dfrac{\sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_{jk}t\right)}{\left(\omega_{jk}\hbar\right)^2}$ от ω_{jk} – ядро Фейера (Fejer kernel) – представляет собой периодическую функцию с центральным пиком и осциллирующим “хвостом“, высота центрального пика растет как t^2, а ширина уменьшается как $1/t$. Таким образом, наиболее вероятные переходы в состояния $|k\rangle$, которые лежат под центральным пиком:

$$|E_k - E_j| < \frac{2\pi\hbar}{t}$$

Дополнительно полагая, что состояния распределены непрерывным образом вокруг $|k\rangle$, определим вероятность перехода в некоторую группу состояний вокруг $|k\rangle$. Обозначим плотность состояния вокруг $|k\rangle$ за $\rho(E_k)$, будем считать $|H_{jk}^{(1)}|^2$ слабо зависящей от k (вынесем из под интеграла по E_k):

$$P_k = \frac{1}{\hbar^2}|H_{jk}^{(1)}|^2 \int^{*} \rho(E_k) \left(\frac{\sin{(\omega_{jk}t/2)}}{\omega_{jk}/2}\right)^2 dE_k \approx \frac{1}{\hbar^2}|H_{jk}^{(1)}|^2 \rho(E_k) \int\limits_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\sin(\omega_{jk}t/2)}{\omega_{jk}/2}\right)^2 dE_k =$$

$$= \frac{t^2}{\hbar}|H_{jk}^{(1)}|^2 \rho(E_k) \int\limits_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\sin{(\omega_{jk}\,t/2)}}{\omega_{jk}\,t/2}\right) d\omega_{jk} = \left[x = \frac{\omega_{jk}t}{2}\right] = \frac{2t}{\hbar}|H_{jk}^{(1)}|^2 \rho(E_k) \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx =$$

$$= \frac{2\pi t}{\hbar}|H_{jk}^{(1)}|^2 \rho(E_k),$$

где $*$ в первом интеграле означает интегрирование по близким к E_k энергиям (при больших t центральный пик ядра Фейера сужается и его интеграл становится практически равен интегралу от $-\infty$ до $+\infty$). Полученное выражение известно как *Золотое правило Ферми.*

1.2 Поглощение излучения молекулярной системой

Рассмотрим систему N взаимодействующих молекул в квантовом состоянии $|j\rangle$. Обозначим гамильтониан системы частицы $\hat{H}_0$. Пусть система подвергается воздействию электрического поля частоты ω, которое вызывает переход в рассматриваемой системе в состояние $|k\rangle$, если частота (близка?) к $\left(E_k - E_j\right)/\hbar$.

$$\mathbf{E}(t) = E_0\,\boldsymbol{\varepsilon}\cos\omega t = \frac{E_0\,\boldsymbol{\varepsilon}}{2}\left(\exp{(i\omega t)} + \exp{(-i\omega t)}\right),$$

где E_0 – амплитуда волны, $\boldsymbol{\varepsilon}$ – единичный вектор вдоль направления распространения волны. Будем считать, что длина волны рассматриваемого поля λ много больше размеров молекул, с которыми оно взаимодействует, поэтому в локальной окрестности молекул поле можно считать однородным (и рассматривать лишь его изменение во времени, но не в пространстве).

Энергия взаимодействия молекулярной системы с электрическим полем в дипольном приближении равна

$$\lambda V(t) = -E_0 (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) \cos \omega t = -\frac{E_0}{2} (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) (\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)),$$

где $\mathbf{M}$ – суммарный дипольный момент системы.

Запишем матричный элемент H_{jk} и используем его для нахождения коэффициента $a_k^{(1)}$:

$$H_{jk}^{(1)} = -\frac{E_0}{2} \langle j| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} |k\rangle \Big[\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t) \Big]$$

$$i\hbar \frac{da_k^{(1)}}{dt} = H_{jk}^{(1)} \exp(i\omega_{jk} t) = -\frac{E_0}{2} \langle j| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} |k\rangle \Big[\exp(i(\omega_{jk} + \omega) t) + \exp(i(\omega_{jk} - \omega) t) \Big]$$

$$a_k^{(1)} = -\frac{E_0}{2\hbar} \langle j| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} |k\rangle \left[\frac{\exp(i(\omega_{jk} + \omega) t) - 1}{(\omega_{jk} + \omega)} + \frac{\exp(i(\omega_{jk} - \omega) t) - 1}{(\omega_{jk} - \omega)} \right]$$

$$|a_k^{(1)}|^2 = \frac{E_0^2}{4\hbar^2} |\langle j| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} |k\rangle|^2 \left[\frac{|\exp(i(\omega_{jk} + \omega) t) - 1|^2}{(\omega_{jk} + \omega)} + \frac{|\exp(i(\omega_{jk} - \omega) t) - 1|^2}{(\omega_{jk} - \omega)} + \right.$$

$$\left. + \frac{|\exp(i(\omega_{jk} + \omega) t) - 1| |\exp(i(\omega_{jk} - \omega) t) - 1|}{(\omega_{jk} + \omega)(\omega_{jk} - \omega)} \right] =$$

$$= \frac{E_0^2}{\hbar^2} \left[\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}(\omega_{jk} + \omega) t\right)}{(\omega_{jk} + \omega)^2} + \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}(\omega_{jk} - \omega) t\right)}{(\omega_{jk} - \omega)^2} + \frac{8 \cos(\omega t) \sin\left(\frac{1}{2}(\omega_{jk} + \omega) t\right) \sin\left(\frac{1}{2}(\omega_{jk} - \omega) t\right)}{(\omega_{jk} + \omega)(\omega_{jk} - \omega)} \right]$$

$$P_{j \to k} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar^2} |\langle j| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} |k\rangle|^2 \Big[\delta(\omega_{jk} - \omega) + \delta(\omega_{jk} + \omega) \Big] \tag{5}$$

1.3 Спектральная функция и автокорреляция дипольного момента

Используя выражение 5 получим скорость излучения энергии системой (скорость потому что вероятность $P_{j\to k}$ в выражении 5 нормирована на единицу времени). Умножая вероятность $P_{j\to k}$ на $\hbar\omega_{jk}$, получаем скорость поглощения энергии системой в переходах $j \to k$; просуммировав по всем состояниям $|k\rangle$, получаем скорость поглощения в переходах с уровня $|j\rangle$. И, наконец, просуммировав по начальным состояниям $|j\rangle$ с соответствующими весами ρ_j – вероятностью нахождения системы в состоянии $|j\rangle$, получим суммарную скорость поглощения:

$$-\dot{E}_{rad} = \sum_j \sum_k \rho_j \hbar \omega_{jk} P_{j\to k} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_j \sum_k \omega_{jk} \rho_j |\langle j| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} |k\rangle|^2 \Big[\delta(\omega_{jk} - \omega) + \delta(\omega_{jk} + \omega) \Big] \tag{6}$$

Раскрыв скобку в 6, отдельно рассмотрим вторую сумму (первая замена возможна, поскольку оба суммирования производятся по всем квантовым состояниям системы, индексы неразличимы):

$$\frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_j \sum_k \omega_{jk} \rho_j |\langle j| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} |k\rangle|^2 \delta(\omega_{jk} + \omega) = [j \leftrightarrow k] = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_j \sum_k \omega_{kj} \rho_k |\langle k| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} |j\rangle|^2 \delta(\omega_{kj} + \omega) =$$

$$= [\omega_{kj} = -\omega_{jk}, \delta(\omega - \omega_{jk}) = \delta(\omega_{jk} - \omega)] = -\frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_j \sum_k \omega_{jk} \rho_k |\langle j| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} |k\rangle|^2 \delta(\omega_{jk} - \omega)$$

Подставляя полученный результат в 6, получаем:

$$-\dot{E}_{rad} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_{j,k} \omega_{jk} \left(\rho_j - \rho_k\right) |\left\langle j \right| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \left| k \right\rangle|^2 \delta\left(\omega_{jk} - \omega\right)$$

Применим Больцмановскую статистику предполагая, что система изначально находится в состоянии теплового равновесия:

$$\rho_k = \rho_j \exp\left(-\beta\hbar\omega_{jk}\right)$$

$$-\dot{E}_{rad} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_{j,k} \omega_{jk}\rho_j \left(1 - \exp\left(-\beta\hbar\omega_{jk}\right)\right) |\left\langle j \right| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \left| k \right\rangle|^2 \delta\left(\omega_{jk} - \omega\right) = \tag{7}$$

$$= \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \left(1 - \exp\left(-\beta\hbar\omega\right)\right) \omega \sum_{j,k} \rho_j |\left\langle j \right| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \left| k \right\rangle|^2 \delta\left(\omega_{jk} - \omega\right) \tag{8}$$

Переход от 7 к 8 обосновывается тем, что дельта-функционал $\delta\left(\omega_{jk} - \omega\right)$ отсечет все значения ω кроме ω_{jk}.

Вектор Пойнтинга определяет поток энергии, переносимый волной (S – модуль вектора Пойнтинга):

$$S = \frac{c}{8\pi} n E_0^2,$$

где n – показатель преломления среды. Показатель поглощения среды $\alpha(\omega)$ определим как отношение энергии, поглощенной средой, и энергии, переносимой полем:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2}{\hbar c n} \omega \left(1 - \exp\left(-\beta\hbar\omega\right)\right) \sum_{j,k} \rho_j |\left\langle j \right| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \left| k \right\rangle|^2 \delta\left(\omega_{jk} - \omega\right)$$

“Удобно определить“ (?) спектральную функцию (absorption lineshape) $J(\omega)$ следующим образом

$$J(\omega) = \frac{3\hbar c n \alpha(\omega)}{4\pi^2\omega\left(1 - \exp\left(-\beta\hbar\omega\right)\right)} = 3 \sum_{j,k} \rho_j |\left\langle j \right| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \left| k \right\rangle|^2 \delta\left(\omega_{jk} - \omega\right) \tag{9}$$

В дальнейшем рассуждении применяется представление Гейзенберга квантовой механики, в котором эволюция системы заложена в операторах, а не в состояниях, которые остаются постоянными. Эволюция оператора, как в Шредингеровском представлении эволюция состояния, описывается оператором эволюции $U(t)$:

$$A(t) = U^*(t) A(0) U(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right) A(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)$$

В выражении 9 подставим дельта-функционал как преобразование Фурье экспоненты:

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\left(i\omega t\right) dt$$

$$J(\omega) = \frac{3}{2\pi} \sum_{j,k} \rho_j \left\langle j \right| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \left| k \right\rangle \left\langle k \right| \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \left| j \right\rangle \int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\left(i\left(\frac{E_k - E_j}{\hbar} - \omega\right) t\right) dt$$

Соберем под интегралом Гейзенберговское представление оператора дипольного момента:

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_j t\right)|j\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)|j\rangle, \quad \exp\left(\frac{i}{\hbar}E_k t\right)\langle k| = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)\langle k|$$

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}\left(E_k - E_j\right)t\right)\langle k|\,\mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\,|j\rangle = \langle k|\,\boldsymbol{\varepsilon}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)\mathbf{M}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)|j\rangle = \langle k|\,\mathbf{M}(t)\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\,|j\rangle$$

$$J(\omega) = \frac{3}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\sum_{j,k}\rho_j\,\langle j|\,\mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\,|k\rangle\,\langle k|\,\mathbf{M}(t)\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\,|j\rangle\exp\left(-i\omega t\right)dt \tag{10}$$

Заметим, что в подынтгреальном выражении сумма по k дает единичный проектор:

$$\sum_k |k\rangle\,\langle k| = 1$$

$$J(\omega) = \frac{3}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\sum_{j}\rho_j\,\langle j|\,\mathbf{M}(0)\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\mathbf{M}(t)\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\,|j\rangle\exp\left(-i\omega t\right)dt$$

Сумма в подынтегральном выражении является средним по ансамблю значением оператора $\mathbf{M}(0)\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\mathbf{M}(t)\cdot\boldsymbol{\varepsilon}$, далее будем обозначать его $\langle\mathbf{M}(0)\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\mathbf{M}(t)\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\rangle$. Считая среду изотропной, опустим единичные векторы $\boldsymbol{\varepsilon}$. Таким образом, спектральная функция $J(\omega)$ является преобразованием Фурье автокорреляционной функции дипольного момента (автокорреляции оператора дипольного момента).

$$J(\omega) = \frac{3}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\langle\mathbf{M}(0)\mathbf{M}(t)\rangle\exp\left(-i\omega t\right)dt$$

Корреляционная теорема и спектральная функция

$$f\bigstar g = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\bar{f}(\tau)g(t+\tau)d\tau = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\left[\int\limits_{-\infty}^{\infty}\bar{F}(\omega)\exp(-i\omega\tau)\frac{d\omega}{2\pi}\right]\left[\int\limits_{-\infty}^{\infty}G(\omega')\exp\left(i\omega'(t+\tau)\right)\frac{d\omega'}{2\pi}\right]d\tau =$$

$$= \int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\bar{F}(\omega)G(\omega')\exp\left(i\omega' t\right)\left[\int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp\left(i\tau(\omega'-\omega)\right)\frac{d\tau}{2\pi}\right]\frac{d\omega}{2\pi}\frac{d\omega'}{2\pi} = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\bar{F}(\omega)G(\omega')\exp\left(i\omega' t\right)\delta\left(\omega-\omega'\right)\frac{d\omega}{2\pi}d$$

$$= \int\limits_{-\infty}^{\infty}\bar{F}(\omega)G(\omega)\exp\left(i\omega t\right)\frac{d\omega}{2\pi} = F^{-1}\left[\bar{F}(\omega)G(\omega)\right]$$

$$F\left[f\bigstar g\right] = \bar{F}(\omega)G(\omega)$$

Обозначим $C(t)$ автокорреляцию дипольного момента:

$$C(t) = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\boldsymbol{\mu}(\tau)\boldsymbol{\mu}(t+\tau)d\tau = \sum_{\alpha=x,y,z}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\mu_\alpha(\tau)\mu_\alpha(t+\tau)d\tau = C_x(t)+C_y(t)+C_z(t)$$

Рассмотрим преобразование Фурье от автокорреляционной функции дипольного момента:

$$F[C(t)] = \int\limits_{-\infty}^{\infty} C(t) \exp\left(-i\omega t\right) dt = \sum_{\alpha=x,y,z} \int\limits_{-\infty}^{\infty} C_\alpha(t) \exp\left(-i\omega t\right) dt = \sum_{\alpha=x,y,z} \left| \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mu_\alpha(t) \exp\left(-i\omega t\right) dt \right|^2$$

Заметим, что этот результат можно представить как комплексный скалярный квадрат вектора $\mathbf{F}$, определенного следующим образом:

$$\mathbf{F}(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \boldsymbol{\mu}(t) \exp\left(-i\omega t\right) dt = \begin{bmatrix} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mu_x(t) \exp\left(-i\omega t\right) dt \\ \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mu_y(t) \exp\left(-i\omega t\right) dt \\ \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mu_z(t) \exp\left(-i\omega t\right) dt \end{bmatrix}, \quad \mathbf{F}^*(\omega) = \begin{bmatrix} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mu_x(t) \exp\left(+i\omega t\right) dt \\ \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mu_y(t) \exp\left(+i\omega t\right) dt \\ \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mu_z(t) \exp\left(+i\omega t\right) dt \end{bmatrix}$$

$$F[C(t)] = \int\limits_{-\infty}^{\infty} C(t) \exp\left(-i\omega\right) dt = \sum_{\alpha} F_\alpha^* F_\alpha = (\mathbf{F}, \mathbf{F})_{\mathbb{C}^n}$$

1.4 Некоторые выводы из теории временных функций корреляции

Рассмотрим корреляционную функцию:

$$C(t) = \langle \mathcal{A}(0) \mathcal{B}(t) \rangle$$

Угловые скобки означают здесь усреднение по фазовому пространству равновесного ансамбля. Поскольку имеем дело с равновесным ансамблем, то усреднение отвечает следующему свойству:

$$\langle \mathcal{A}(0) \mathcal{B}(t) \rangle = \langle \mathcal{A}(s) \mathcal{B}(t+s) \rangle$$

Такое усреднение называется *стационарным* [McQuarrie, 1976]. В таком случае мы можем выбрать $s = -t$:

$$\langle \mathcal{A}(0) \mathcal{B}(t) \rangle = \langle \mathcal{A}(-t) \mathcal{B}(0) \rangle$$

Также нам пригодится разложение в ряд автокорреляционной функции:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{A}(0) \mathcal{A}(t) \rangle &= \left\langle \mathcal{A}(0) \left[\mathcal{A}(0) + t \dot{\mathcal{A}}(0) + \frac{t^2}{2!} \ddot{\mathcal{A}}(0) + \ldots \right] \right\rangle = \\ &= \langle \mathcal{A}(0) \mathcal{A}(0) \rangle + t \langle \mathcal{A}(0) \dot{\mathcal{A}}(t) \rangle + \frac{t^2}{2!} \langle \mathcal{A}(0) \ddot{\mathcal{A}}(t) \rangle + \ldots \end{aligned}$$

Далее заметим, что

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{A}(0) \ddot{\mathcal{A}}(t) \rangle &= \left[\frac{d^2}{dt^2} \langle \mathcal{A}(0) \mathcal{A}(t) \rangle \right]_{t=0} = \left[\frac{d}{dt} \langle \mathcal{A}(0) \dot{\mathcal{A}}(t) \rangle \right]_{t=0} = \\ &= \left[\frac{d}{dt} \langle \mathcal{A}(-t) \dot{\mathcal{A}}(0) \rangle \right]_{t=0} = -\langle \dot{\mathcal{A}}(0) \dot{\mathcal{A}}(0) \rangle \end{aligned}$$

а также

$$\langle \mathcal{A}(0)\dot{\mathcal{A}}(t)\rangle = \frac{1}{2}\Big\langle \frac{d}{dt}A^2(t)\Big\rangle_{t=0} = 0$$

поскольку скорость изменения какой-либо величины равна 0 при равновесии. В результате:

$$\langle \mathcal{A}(0)\mathcal{A}(t)\rangle = \langle \mathcal{A}(0)\mathcal{A}(0)\rangle - \frac{t^2}{2!}\langle \dot{\mathcal{A}}(0)\dot{\mathcal{A}}(0)\rangle + \dots$$

Этот вывод понадобится нам в дальнейшем. Попутно отметим, что

$$\langle \dot{\mathcal{A}}(0)\mathcal{A}(t)\rangle = \langle \dot{\mathcal{A}}(-t)\mathcal{A}(0)\rangle = -\frac{d}{dt}\langle \mathcal{A}(-t)\mathcal{A}(0)\rangle = -\frac{d}{dt}\langle \mathcal{A}(0)\mathcal{A}(t)\rangle$$

2 Теория спектральных моментов

2.1 Спектральные моменты. Эксперимент

Для характеристики спектров столкновительно-индуцированного поглощения часто применяются величины, называемые спектральными моментами. В общем виде выражение для $n-$го спектрального момента записывается следующим образом:

$$M_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n J(\omega) d\omega \tag{11}$$

Пользуясь выражением для коэффициента поглощения, выраженного через спектральную функцию (справедливое в дипольном приближении(**??**))

$$\alpha(\omega) = \frac{(2\pi)^3 N_a^2}{3\hbar} \rho_1 \rho_2 \omega \Big[1 - exp(-\frac{hc\omega}{kT})\Big] J(\omega)$$

мы можем записать выражения для нулевого и первого (второго) спектральных моментов через коэффициент поглощения:

$$\begin{gathered}\gamma_0 = \frac{1}{\rho_1\rho_2} \int_0^{+\infty} \coth(\frac{hc\omega}{2kT}) \alpha(\omega) \frac{d\omega}{\omega} \\ \gamma_1 = \frac{1}{\rho_1\rho_2} \int_0^{+\infty} \alpha(\omega) d\omega\end{gathered} \tag{12}$$

Подробнее о выводах этих формул в квантовом и классическом случае см. файл *mom_ quan_ class.pdf*

2.2 Спектральные моменты. Теория

Как мы знаем, спектральная функция задается через преобразование Фурье от автокорреляционной функции диполя:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(t) e^{-i\omega t} \frac{dt}{2\pi}$$

Применяя обратное преобразование Фурье и пользуясь формулой (11), мы можем записать:

$$C(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) e^{i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sum_n \frac{1}{n!} (it)^n M_n \tag{13}$$

Данный переход следует из разложения экспоненты в ряд Тейлора:

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) e^{i\omega t} \frac{dt}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) \Big(1 + (it)\omega + \frac{1}{2}(it)^2\omega^2 + \dots\Big) d\omega = \\ = \frac{1}{2\pi} \sum_n \frac{1}{n!} (it)^n \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) \omega^n d\omega\end{aligned}$$

Таким образом, знание всего набора спектральных моментов эквивалентно знанию спектрального профиля. Однако на практике моменты выше 2-го обычно не определяют.

Из формулы (13) следует, что в теории общее выражение для n-го спектрального момента записывается следующим образом:

$$M_n = V(2\pi c)^{-n} i^{-n} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left\langle \vec{\mu}(0) \cdot \frac{d^n}{dt^n}\vec{\mu}(t) \right\rangle \Big|_{t=0} \tag{14}$$

Учитывая написанное в первом разделе, имеем, что в классическом пределе для спектральных моментов:

$$\begin{gathered} M_{2n} = V(2\pi c)^{-2n} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left\langle \left| \frac{d^n}{dt^n}\vec{\mu}(t) \right|^2 \right\rangle \Big|_{t=0} \\ M_{2n+1} = 0 \end{gathered} \tag{15}$$

В случае второго момента в формуле (15) первая производная может быть представлена через скобку Пуассона с классической функцией Гамильтона для рассматриваемой системы

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = [\vec{\mu}, H] = \sum_j \left\{ \frac{\partial\vec{\mu}}{\partial q_j}\frac{\partial H}{\partial p_j} - \frac{\partial\vec{\mu}}{\partial p_j}\frac{\partial H}{\partial q_j} \right\}$$

Таким образом, выражение для второго спектрального момента будет записано следующим образом:

$$M_2 = \frac{\int \dot{\vec{\mu}}^2 e^{-H(\mathbf{p},\mathbf{q})/kT} d\mathbf{p} d\mathbf{q}}{\int e^{-H(\mathbf{p},\mathbf{q})/kT} d\mathbf{p} d\mathbf{q}} \tag{16}$$

где интегрирование происходит по всем возможным начальным состояниям системы, то есть по всему фазовому пространству. Квадрат производной вектора дипольного момента в ЛСК может быть записан следующим образом:

$$(\dot{\vec{\mu}}^{\text{ЛСК}})^2 = (\vec{\Pi}_q)^2 + 2\vec{\Pi}_q[\frac{\partial T}{\partial J} \times \vec{M}_q] + M_q^+ \mathbf{I}_J M_q$$

где T - кинетическая энергия рассматриваемой системы в МСК,

$$\vec{M}_q \equiv \begin{pmatrix} \mu_X \\ \mu_Y \\ \mu_Z \end{pmatrix}$$

$$\vec{\Pi}_q \equiv \begin{pmatrix} [\mu_X, T]_q \\ [\mu_Y, T]_q \\ [\mu_Z, T]_q \end{pmatrix}$$

Покажем, что это действительно так.

2.3 Выражение для квадарата производной дипольного момента

Запишем вектор дипольного момента в подвижной (молекулярной) системе координат (МСК):

$$\vec{\mu} = \mu_X \vec{n}_X + \mu_Y \vec{n}_Y + \mu_Z \vec{n}_Z$$

Его производная по времени:

$$\dot{\vec{\mu}} = \dot{\mu_X}\vec{n}_X + \mu_X\dot{\vec{n}}_X + \dot{\mu_Y}\vec{n}_Y + \mu_Y\dot{\vec{n}}_Y + \dot{\mu_Z}\vec{n}_Z + \mu_Z\dot{\vec{n}}_Z \tag{17}$$

Используем следующие обозначения:

$$H = H(\vec{q}, \vec{p}, \vec{J}),\ J_\alpha = J_\alpha(\vec{e}, \vec{p}_e),\ \vec{e} = \{\phi, \theta, \psi\},\ \vec{p}_e = \{p_\phi, p_\theta, p_\psi\},\ \alpha = X, Y, Z$$

H - гамильтониан системы, $\vec{J}$ - вектор полного момента импульса в проекции на МСК, $\vec{e}$ - совокупность углов Эйлера $\vec{p}_e$ - совокупность сопряженных к ним импульсов, прописными буквами обозначаются оси МСК, строчными - оси ЛСК

Производная по времени от некоторого свойства системы может быть выражена через скобку Пуассона:

$$\dot{\vec{\mu}} = [\mu_X, T]_q \vec{n}_X + \mu_X [\vec{n}_X, T]_e + [\mu_Y, T]_q \vec{n}_Y + \mu_Y [\vec{n}_Y, T]_e + [\mu_Z, T]_q \vec{n}_Z + \mu_Z [\vec{n}_Z, T]_e$$

Индексы q и e возле скобок Пуассона указывают по каким переменным берется дифференцирование (компоненты вектора $\vec{\mu}$ в МСК зависят только от внутренних переменных, а орты МСК зависят только от углов Эйлера). Мы имеем право писать только кинетическую энергию T из функции Гамильтона, поскольку $\vec{\mu}$ и $\vec{n}$ не зависят от сопряженных импульсов, в результате чего производная функции Гамильтона будет вычисляться только по импульсам, и потенциальная энергия в выражение не войдет

Переход от ЛСК к МСК (ЛСК $\to$ МСК) осуществляется с помощью ортогональной матрицы поворота $\mathbb{S}$:

$$\begin{bmatrix} \vec{n}_X \\ \vec{n}_Y \\ \vec{n}_Z \end{bmatrix} = \mathbb{S} \begin{bmatrix} \vec{n}_x \\ \vec{n}_y \\ \vec{n}_z \end{bmatrix} \tag{18}$$

Перейдем в (17) из МСК в ЛСК:

$$[\mu_X, T]_q \vec{n}_X = [\mu_X, T]_q (S_{11} \vec{n}_x + S_{12} \vec{n}_y + S_{13} \vec{n}_z)$$

$$[\mu_Y, T]_q \vec{n}_Y = [\mu_Y, T]_q (S_{21} \vec{n}_x + S_{22} \vec{n}_y + S_{23} \vec{n}_z)$$
$$[\mu_Z, T]_q \vec{n}_Z = [\mu_Z, T]_q (S_{31} \vec{n}_x + S_{32} \vec{n}_y + S_{33} \vec{n}_z)$$

$$\mu_X [\vec{n}_X, T]_e = \mu_X ([S_{11}, T]_e \vec{n}_x + [S_{12}, T]_e \vec{n}_y + [S_{13}, T]_e \vec{n}_z)$$
$$\mu_Y [\vec{n}_Y, T]_e = \mu_Y ([S_{21}, T]_e \vec{n}_x + [S_{22}, T]_e \vec{n}_y + [S_{23}, T]_e \vec{n}_z)$$
$$\mu_Z [\vec{n}_Z, T]_e = \mu_Z ([S_{31}, T]_e \vec{n}_x + [S_{32}, T]_e \vec{n}_y + [S_{33}, T]_e \vec{n}_z)$$

Тогда производная вектора дипольного момента по времени выразится следующим образом:

$$\begin{aligned}\dot{\vec{\mu}} = \Big\{&[\mu_X, T]_q S_{11} + [\mu_Y, T]_q S_{21} + [\mu_Z, T]_q S_{31} + \\ &+[S_{11}, T]_e \mu_X + [S_{21}, T]_e \mu_Y + [S_{31}, T]_e \mu_Z\Big\}\vec{n}_x + \\ &+\Big\{[\mu_X, T]_q S_{12} + [\mu_Y, T]_q S_{22} + [\mu_Z, T]_q S_{32} + \\ &+[S_{12}, T]_e \mu_X + [S_{22}, T]_e \mu_Y + [S_{32}, T]_e \mu_Z\Big\}\vec{n}_y + \\ &+\Big\{[\mu_X, T]_q S_{13} + [\mu_Y, T]_q S_{23} + [\mu_Z, T]_q S_{33} + \\ &+[S_{13}, T]_e \mu_X + [S_{23}, T]_e \mu_Y + [S_{33}, T]_e \mu_Z\Big\}\vec{n}_z\end{aligned} \tag{19}$$

Запишем производную в краткой форме:

$$\dot{\vec{\mu}} = \Big\{\ \dots\ \Big\}_x \vec{n}_x + \Big\{\ \dots\ \Big\}_y \vec{n}_y + \Big\{\ \dots\ \Big\}_z \vec{n}_z$$

Тогда её квадрат будет выражен следующим образом:

$$\dot{\vec{\mu}}^2 = \Big\{\ \dots\ \Big\}_x^2 + \Big\{\ \dots\ \Big\}_y^2 + \Big\{\ \dots\ \Big\}_z^2$$

Выделим в (19) слагаемые, отвечающие дифференцированию только по внутренним переменным и только по углам Эйлера. Запишем их в матричной форме:

$$\begin{aligned}\mathbb{S}^+ \vec{\Pi}_q = &\Big\{[\mu_X, T]_q S_{11} + [\mu_Y, T]_q S_{21} + [\mu_Z, T]_q S_{31}\Big\}\vec{n}_x + \\ &+\Big\{[\mu_X, T]_q S_{12} + [\mu_Y, T]_q S_{22} + [\mu_Z, T]_q S_{32}\Big\}\vec{n}_y + \\ &+\Big\{[\mu_X, T]_q S_{13} + [\mu_Y, T]_q S_{23} + [\mu_Z, T]_q S_{33}\Big\}\vec{n}_z\end{aligned}$$

знак «+» над вектором означает транспонирование, а вектор $\vec{\Pi}_q$ имеет следующий вид:

$$\vec{\Pi}_q \equiv \begin{pmatrix} [\mu_X, T]_q \\ [\mu_Y, T]_q \\ [\mu_Z, T]_q \end{pmatrix}$$

аналогично с дифференцированием по углам Эйлера:

$$\begin{aligned}\left[\mathbb{S}^+, T\right]_e \vec{M}_q = &\Big\{[S_{11}, T]_e \mu_X + [S_{21}, T]_e \mu_Y + [S_{31}, T]_e \mu_Z\Big\}\vec{n}_x + \\ &+\Big\{[S_{12}, T]_e \mu_X + [S_{22}, T]_e \mu_Y + [S_{32}, T]_e \mu_Z\Big\}\vec{n}_y + \\ &+\Big\{[S_{13}, T]_e \mu_X + [S_{23}, T]_e \mu_Y + [S_{33}, T]_e \mu_Z\Big\}\vec{n}_z\end{aligned}$$

где вектор $\vec{M}_q$ имеет следующий вид:

$$\vec{M}_q \equiv \begin{pmatrix} \mu_X \\ \mu_Y \\ \mu_Z \end{pmatrix}$$

Распишем скобку Пуассона с матрицей $\mathbb{S}^+$:

$$[\mathbb{S}^+, T]_e = \frac{\partial \mathbb{S}^+}{\partial \varphi}\frac{\partial T}{\partial p_\varphi} + \frac{\partial \mathbb{S}^+}{\partial \theta}\frac{\partial T}{\partial p_\theta} + \frac{\partial \mathbb{S}^+}{\partial \psi}\frac{\partial T}{\partial p_\psi} = \mathbb{S}^+_\varphi \frac{\partial T}{\partial p_\varphi} + \mathbb{S}^+_\theta \frac{\partial T}{\partial p_\theta} + \mathbb{S}^+_\psi \frac{\partial T}{\partial p_\psi} \tag{20}$$

$$\begin{aligned} \mathbb{S}^+_\varphi &= \frac{\partial \mathbb{S}^+}{\partial \varphi} \\ \mathbb{S}^+_\theta &= \frac{\partial \mathbb{S}^+}{\partial \theta} \\ \mathbb{S}^+_\psi &= \frac{\partial \mathbb{S}^+}{\partial \psi} \end{aligned} \tag{21}$$

Выразим производные кинетической энергии по эйлеровым импульсам через производные по компонентам момента импульса в МСК

$$\frac{\partial T}{\partial p_\varphi} = \frac{\partial T}{\partial J_X}\frac{\partial J_X}{\partial p_\varphi} + \frac{\partial T}{\partial J_Y}\frac{\partial J_Y}{\partial p_\varphi} + \frac{\partial T}{\partial J_Z}\frac{\partial J_Z}{\partial p_\varphi}$$

Возвращаясь к (20), введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \mathbb{S}^+_\varphi \frac{\partial T}{\partial p_\varphi} &= \left(\mathbb{S}^+_\varphi \frac{\partial J_X}{\partial p_\varphi}\right)\frac{\partial T}{\partial J_X} + \left(\mathbb{S}^+_\varphi \frac{\partial J_Y}{\partial p_\varphi}\right)\frac{\partial T}{\partial J_Y} + \left(\mathbb{S}^+_\varphi \frac{\partial J_Z}{\partial p_\varphi}\right)\frac{\partial T}{\partial J_Z} = \\ &= \mathbb{S}^+_{\varphi X}\frac{\partial T}{\partial J_X} + \mathbb{S}^+_{\varphi Y}\frac{\partial T}{\partial J_Y} + \mathbb{S}^+_{\varphi Z}\frac{\partial T}{\partial J_Z} \end{aligned} \tag{22}$$

Аналогично с производными по другим эйлеровым импульсам:

$$\mathbb{S}^+_\theta \frac{\partial T}{\partial p_\varphi} = \mathbb{S}^+_{\theta X}\frac{\partial T}{\partial J_X} + \mathbb{S}^+_{\theta Y}\frac{\partial T}{\partial J_Y} + \mathbb{S}^+_{\theta Z}\frac{\partial T}{\partial J_Z} \tag{23}$$

$$\mathbb{S}^+_\psi \frac{\partial T}{\partial p_\varphi} = \mathbb{S}^+_{\psi X}\frac{\partial T}{\partial J_X} + \mathbb{S}^+_{\psi Y}\frac{\partial T}{\partial J_Y} + \mathbb{S}^+_{\psi Z}\frac{\partial T}{\partial J_Z} \tag{24}$$

Компоненты момента импульса в МСК связаны с эйлеровыми импульсами следующей матрицей:

$$\begin{pmatrix} J_X \\ J_Y \\ J_Z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\sin(\psi)}{\sin(\theta)} & \cos(\psi) & -\frac{\cos(\theta)\sin(\psi)}{\sin(\theta)} \\ \frac{\cos(\psi)}{\sin(\theta)} & -\sin(\psi) & -\frac{\cos(\theta)\cos(\psi)}{\sin(\theta)} \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} p_\varphi \\ p_\theta \\ p_\psi \end{pmatrix}$$

В результате члены $\mathbb{S}_{e\,\alpha}$ примут следующий вид:

$$\begin{matrix} \mathbb{S}^+_{\varphi X} = \frac{\sin\psi}{\sin\theta}\mathbb{S}^+_\varphi & \mathbb{S}^+_{\varphi Y} = \frac{\cos\psi}{\sin\theta}\mathbb{S}^+_\varphi & \mathbb{S}^+_{\varphi Z} = \mathbf{0} \\ \mathbb{S}^+_{\theta X} = \cos\psi\,\mathbb{S}^+_\theta & \mathbb{S}^+_{\theta Y} = -\sin\psi\,\mathbb{S}^+_\theta & \mathbb{S}^+_{\theta Z} = \mathbf{0} \\ \mathbb{S}^+_{\psi X} = -\sin\psi\cot\theta\,\mathbb{S}^+_\psi & \mathbb{S}^+_{\psi Y} = -\cos\psi\cot\theta\,\mathbb{S}^+_\psi & \mathbb{S}^+_{\psi Z} = \mathbb{S}^+_\psi \end{matrix} \tag{25}$$

Возвращаясь к (20) и принимая во внимание соотношения (22)-(24), получаем:

$$\begin{aligned}\left[\mathbb{S}^{+}, T\right]_e = \left(\mathbb{S}^{+}_{\varphi X} + \mathbb{S}^{+}_{\theta X} + \mathbb{S}^{+}_{\psi X}\right)\frac{\partial T}{\partial J_X} + \\ + \left(\mathbb{S}^{+}_{\varphi Y} + \mathbb{S}^{+}_{\theta Y} + \mathbb{S}^{+}_{\psi Y}\right)\frac{\partial T}{\partial J_Y} + \\ + \left(\mathbb{S}^{+}_{\varphi Z} + \mathbb{S}^{+}_{\theta Z} + \mathbb{S}^{+}_{\psi Z}\right)\frac{\partial T}{\partial J_Z} = \\ \mathbb{S}^{+}_X \frac{\partial T}{\partial J_X} + \mathbb{S}^{+}_Y \frac{\partial T}{\partial J_Y} + \mathbb{S}^{+}_Z \frac{\partial T}{\partial J_Z} = \mathbb{W}\end{aligned} \tag{26}$$

В результате всех преобразований производная вектора дипольного момента выражается следующим образом:

$$\dot{\vec{\mu}} = \mathbb{S}^{+}\vec{\Pi}_q + \mathbb{W}\vec{M}_q$$

Квадрат вектора дпольного момента:

$$\begin{aligned}\dot{\vec{\mu}}^2 = \dot{\vec{\mu}}^{+}\dot{\vec{\mu}} = \left(\mathbb{S}^{+}\vec{\Pi}_q + \mathbb{W}\vec{M}_q\right)^{+}\left(\mathbb{S}^{+}\vec{\Pi}_q + \mathbb{W}\vec{M}_q\right) = \\ = \left(\vec{\Pi}_q^{+}\mathbb{S} + \vec{M}_q^{+}\mathbb{W}^{+}\right)^{+}\left(\mathbb{S}^{+}\vec{\Pi}_q + \mathbb{W}\vec{M}_q\right) = \\ = \vec{\Pi}_q^{+}\mathbb{S}\mathbb{S}^{+}\vec{\Pi}_q + \vec{\Pi}_q^{+}\mathbb{S}\mathbb{W}\vec{M}_q + \vec{M}_q^{+}\mathbb{W}^{+}\mathbb{S}^{+}\vec{\Pi}_q + \vec{M}_q^{+}\mathbb{W}^{+}\mathbb{W}\vec{M}_q\end{aligned} \tag{27}$$

Подводя итоги: Квадрат производной вектора дипольного момента от времени:

$$\dot{\vec{\mu}}^2 = \vec{\Pi}_q^{+}\mathbb{S}\mathbb{S}^{+}\vec{\Pi}_q + \vec{\Pi}_q^{+}\mathbb{S}\mathbb{W}\vec{M}_q + \vec{M}_q^{+}\mathbb{W}^{+}\mathbb{S}^{+}\vec{\Pi}_q + \vec{M}_q^{+}\mathbb{W}^{+}\mathbb{W}\vec{M}_q \tag{28}$$

$$\vec{\Pi}_q \equiv \begin{pmatrix}[\mu_X, T]_q \\ [\mu_Y, T]_q \\ [\mu_Z, T]_q\end{pmatrix}$$

$$\vec{M}_q \equiv \begin{pmatrix}\mu_X \\ \mu_Y \\ \mu_Z\end{pmatrix}$$

Произведения матриц, входящие в выражение (28) расписываются следующим образом:

$$\begin{aligned}\mathbb{S}\mathbb{S}^{+} = 1 \\ \mathbb{S}\mathbb{W} = \mathbb{S}\mathbb{S}^{+}_X\frac{\partial T}{\partial J_X} + \mathbb{S}\mathbb{S}^{+}_Y\frac{\partial T}{\partial J_Y} + \mathbb{S}\mathbb{S}^{+}_Z\frac{\partial T}{\partial J_Z} \\ \mathbb{W}^{+}\mathbb{S}^{+} = \mathbb{S}_X\mathbb{S}^{+}\frac{\partial T}{\partial J_X} + \mathbb{S}_Y\mathbb{S}^{+}\frac{\partial T}{\partial J_Y} + \mathbb{S}_Z\mathbb{S}^{+}\frac{\partial T}{\partial J_Z} \\ \mathbb{W}^{+}\mathbb{W} = \mathbb{S}_X\mathbb{S}^{+}_X\left(\frac{\partial T}{\partial J_X}\right)^2 + \mathbb{S}_Y\mathbb{S}^{+}_Y\left(\frac{\partial T}{\partial J_Y}\right)^2 + \mathbb{S}_Z\mathbb{S}^{+}_Z\left(\frac{\partial T}{\partial J_Z}\right)^2 + \\ + \left(\mathbb{S}_X\mathbb{S}^{+}_Y + \mathbb{S}_Y\mathbb{S}^{+}_X\right)\frac{\partial T}{\partial J_X}\frac{\partial T}{\partial J_Y} + \\ + \left(\mathbb{S}_X\mathbb{S}^{+}_Z + \mathbb{S}_Z\mathbb{S}^{+}_X\right)\frac{\partial T}{\partial J_X}\frac{\partial T}{\partial J_Z} + \\ \left(\mathbb{S}_Y\mathbb{S}^{+}_Z + \mathbb{S}_Z\mathbb{S}^{+}_Y\right)\frac{\partial T}{\partial J_Y}\frac{\partial T}{\partial J_Z}\end{aligned} \tag{29}$$

где согласно уравнению (26):

$$\mathbb{S}^+_X = \mathbb{S}^+_{\varphi X} + \mathbb{S}^+_{\theta X} + \mathbb{S}^+_{\psi X}$$

$$\mathbb{S}^+_Y = \mathbb{S}^+_{\varphi Y} + \mathbb{S}^+_{\theta Y} + \mathbb{S}^+_{\psi Y}$$

$$\mathbb{S}^+_Z = \mathbb{S}^+_{\varphi Z} + \mathbb{S}^+_{\theta Z} + \mathbb{S}^+_{\psi Z}$$

где члены вида $\mathbb{S}^+_{e\alpha}$ определены в (25), а члены вида $\mathbb{S}^+_e$ – в (21):

2.4 Вывод выражений для квадарата производной дипольного момента с использованием тензорной нотации

Запишем вектор дипольного момента в МСК и его производную по времени в нотации Эйнштейна, N_α – орты МСК:

$$\mu = \mu^\alpha N_\alpha, \quad \dot{\mu} = \dot{\mu}^\alpha N_\alpha + \mu^\alpha \dot{N}_\alpha$$

Матрица $\mathbb{S}$ связывает координаты вектора в разных базисах: $N_\alpha = \mathbb{S}^\beta_\alpha n_\beta$. Производные ортов подвижной системы могут быть представлены с использованием скобки Пуссона по эйлеровым углам и импульсам:

$$\dot{N}_\alpha = \{N_\alpha, \mathcal{H}\}$$

Производная вектора дипольного момента преобразуется к виду:

$$\dot{\mu} = \dot{\mu}^\alpha \mathbb{S}^\beta_\alpha n_\beta + \mu^\alpha \left\{\mathbb{S}^\beta_\alpha, \mathcal{H}\right\} n_\beta$$

Несложно заметить, что матричный аналог первого слагаемого есть:

$$\dot{\mu}^\alpha S^\beta_\alpha n_\beta = \mathbb{S}^\top \begin{bmatrix} \dot{\mu}_X \\ \dot{\mu}_Y \\ \dot{\mu}_Z \end{bmatrix}$$

Второе слагаемое может быть представлено в следующем виде:

$$\left\{\mathbb{S}^\beta_\alpha, \mathcal{H}\right\} = \left(\partial_k \mathbb{S}^\beta_\alpha\right)\left(\partial^l \mathcal{H}\right) J^k_l,$$

где под ∂ понимается следующий дифференциальный оператор, действующий в фазовом пространстве:

$$\partial = \begin{bmatrix} \dfrac{\partial}{\partial \mathbf{e}} \\ \dfrac{\partial}{\partial \mathbf{p}_e} \end{bmatrix}$$

Несложно сообразить, что тензор J^k_l имеет следующее матричное представление (в виде блочной матрицы):

$$J^k_l = \begin{bmatrix} 0 & \mathbb{E} \\ -\mathbb{E} & 0 \end{bmatrix}$$

Осуществим переход к дифференциальному оператору, содержащему производные по компонентам углового момента:

$$\widetilde{\partial} = \begin{bmatrix} \dfrac{\partial}{\partial \mathbf{e}} \\ \dfrac{\partial}{\partial \mathbf{J}} \end{bmatrix} = \mathbb{U}\,\partial = \begin{bmatrix} \mathbb{E} & 0 \\ 0 & \mathbb{G} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dfrac{\partial}{\partial \mathbf{e}} \\ \dfrac{\partial}{\partial \mathbf{p}_e} \end{bmatrix}$$

Осуществим замену дифференциального оператора в выражении для скобки Пуассона:

$$\left\{\mathbb{S}_\alpha^\beta, \mathcal{H}\right\} = \left(\partial_k \mathbb{S}_\alpha^\beta\right)\left(\partial^l \mathcal{H}\right) J_l^k = \left(\partial_k \mathbb{S}_\alpha^\beta\right)\left(\mathbb{U}_m^l \widetilde{\partial}^m \mathcal{H}\right) J_l^k = \left(\partial_k \mathbb{S}_\alpha^\beta\right)\left(\widetilde{\partial}^m \mathcal{H}\right) \widetilde{J}_m^k, \quad \widetilde{J}_m^k = \mathbb{U}_m^l J_l^k$$

Матричное представление тензора $\widetilde{J}_m^k$ выглядит следующим образом:

$$\widetilde{J}_m^k = \begin{bmatrix} 0 & \mathbb{E} \\ -\mathbb{E} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbb{E} & 0 \\ 0 & \mathbb{G} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \mathbb{G} \\ -\mathbb{E} & 0 \end{bmatrix}$$

Приходим к следующему выражению для скобки Пуассона:

$$\left\{\mathbb{S}_\alpha^\beta, \mathcal{H}\right\} = \left(\frac{\partial \mathbb{S}_\alpha^\beta}{\partial \mathbf{e}}\right)^\top \mathbb{G}\,\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{J}}, \quad \mathbb{G} = \frac{1}{\sin\theta} \begin{bmatrix} \sin\psi & \cos\psi\sin\theta & -\cos\theta\sin\psi \\ \cos\psi & \sin\psi\sin\theta & -\cos\theta\cos\psi \\ 0 & 0 & \sin\theta \end{bmatrix}$$

Подставляя полученный результат в выражение для производной дипольного момента и переходя к матричной нотации:

$$\dot{\mu} = \mathbb{S}^\top \begin{bmatrix} \dot{\mu_X} \\ \dot{\mu_Y} \\ \dot{\mu_Z} \end{bmatrix} + \mathbb{W} \begin{bmatrix} \mu_X \\ \mu_Y \\ \mu_Z \end{bmatrix}, \quad \mathbb{W} = \begin{bmatrix} \dfrac{\partial \mathbb{S}^\top}{\partial \varphi} & \dfrac{\partial \mathbb{S}^\top}{\partial \theta} & \dfrac{\partial \mathbb{S}^\top}{\partial \psi} \end{bmatrix} \mathbb{G}^\top \begin{bmatrix} \dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_x} \\ \dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_y} \\ \dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial J_z} \end{bmatrix}$$

(матрица $\mathbb{W}$ получается как результат произведения матричного вектора, обычной матрицы и обычного вектора)

2.5 Вывод выражений для второго момента в частном случае Ar-CO_2

Рассмтрим, как можно получить аналитические выражения для второго спектрального момента пары Ar-CO_2. Второй спектральный момент по определению представляет из себя следующее выражение:

$$M_2 = \frac{\int \frac{\mathrm{d}\vec{\mu}}{\mathrm{d}t} e^{-H/kT} \mathrm{d}q_1 \dots \mathrm{d}q_n \mathrm{d}p_1 \dots \mathrm{d}p_n}{\int e^{-H/kT} \mathrm{d}q_1 \dots \mathrm{d}q_n \mathrm{d}p_1 \dots \mathrm{d}p_n}$$

Производную дипольного момента от времени можно представить через скобку Пуассона:

$$\frac{\mathrm{d}\vec{\mu}_L}{\mathrm{d}t} = [\vec{\mu}, H] = \left(\frac{\partial\vec{\mu}_L}{\partial R}\frac{\partial H}{\partial p_R} + \frac{\partial\vec{\mu}_L}{\partial\Theta}\frac{\partial H}{\partial p_\Theta} + \frac{\partial\vec{\mu}_L}{\partial\theta}\frac{\partial H}{\partial p_\theta} + \frac{\partial\vec{\mu}_L}{\partial\psi}\frac{\partial H}{\partial p_\psi} + \frac{\partial\vec{\mu}_L}{\partial\phi}\frac{\partial H}{\partial p_\phi}\right)$$

где $\vec{\mu}_L$ обозначает вектор дипольного момента в лабораторной системе координат. Нам удобнее работать в молекулярной системе координат, поэтому для перевода вектора из молекулярной в лабораторную систему координат мы воспользуемся матрицей углов Эйлера.

$$\mathbb{S} = \begin{pmatrix} \cos\psi\cos\phi - \cos\theta\sin\psi\sin\phi & \cos\psi\sin\phi + \cos\theta\sin\psi\cos\phi & \sin\theta\sin\psi \\ -\sin\psi\cos\phi - \cos\theta\cos\psi\sin\phi & -\sin\psi\sin\phi + \cos\theta\cos\psi\cos\phi & -\sin\theta\cos\phi \\ \sin\theta\sin\psi & \sin\theta\cos\psi & \cos\theta \end{pmatrix}$$

Вектор дипольного момента в лабораторной системе выражается через вектор в молекулярной системе следующим образом:

$$\mu_L = \mathbb{S}^{-1}\mu_M$$

Если в явном виде расписать предыдущее равенство, учитывая, что в силу симметрии системы μ_Y отсутствует, то получим следующие выражения:

$$\mu_x = (\cos\psi\cos\phi - \cos\theta\sin\psi\sin\phi)\mu_X + \sin\theta\sin\phi\mu_Z$$
$$\mu_y = (\cos\psi\sin\phi + \cos\theta\sin\psi\cos\phi)\mu_X - \sin\theta\cos\phi\mu_Z$$
$$\mu_z = (\sin\theta\sin\psi)\mu_X + \cos\theta\mu_Z$$

Эйлеровы импульсы связаны с проекциями момента импульса в молекулярной системе координат при помощи следующей матрицы:

$$\vec{p}_{Eu} = \begin{pmatrix} \sin\theta\sin\psi & \cos\psi & 0 \\ \sin\theta\cos\psi & -\sin\psi & 0 \\ \cos\theta & 0 & 1 \end{pmatrix}\vec{J} \tag{30}$$

Представим вектор дипольного момента через проекции в лабораторной системе координат:

$$\mu_L = \vec{i}\mu_x + \vec{j}\mu_y + \vec{k}\mu_z$$

а также его производную по времени:

$$\frac{\mathrm{d}\vec{\mu}}{\mathrm{d}t} = \vec{i}\left(\frac{\partial\mu_x}{\partial R}\frac{\partial H}{\partial p_R} + \dots\right) + \vec{j}\left(\frac{\partial\mu_y}{\partial R}\frac{\partial H}{\partial p_R} + \dots\right) + \vec{k}\left(\frac{\partial\mu_z}{\partial R}\frac{\partial H}{\partial p_R} + \dots\right)$$

квадрат производной по времени примет следующий вид:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\vec{\mu}}{\mathrm{d}t}\right)^2 = \left(\frac{\partial\mu_x}{\partial R}\frac{\partial H}{\partial p_R} + \dots\right)^2 + \left(\frac{\partial\mu_y}{\partial R}\frac{\partial H}{\partial p_R} + \dots\right)^2 + \left(\frac{\partial\mu_z}{\partial R}\frac{\partial H}{\partial p_R} + \dots\right)^2 \tag{31}$$

Внутри каждой скобки содержатся производные Гамильтониана по всем импульсам. Перейдем от производных по Эйлеровым импульсам к производным по компонентам углового момента:

$$\frac{\partial H}{\partial p_\theta} = \frac{\partial H}{\partial J_X}\frac{\partial J_X}{\partial p_\theta} + \frac{\partial H}{\partial J_Y}\frac{\partial J_Y}{\partial p_\theta} + \frac{\partial H}{\partial J_Z}\frac{\partial J_Z}{\partial p_\theta}$$

Теперь если мы вычислим производные углового момента по эйлеровым импульсам исходя из формулы (30), то получим следующие выражения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial p_\theta} &= \frac{\partial H}{\partial J_X}\cos\psi + \frac{\partial H}{\partial J_Y}(-\sin\psi) \\ \frac{\partial H}{\partial p_\psi} &= \frac{\partial H}{\partial J_X}\left(\frac{-\cos\theta\sin\psi}{\sin\theta}\right) - \frac{\partial H}{\partial J_Y}\left(\frac{\cos\theta\cos\psi}{\sin\theta}\right) + \frac{\partial H}{\partial J_Z} \\ \frac{\partial H}{\partial p_\phi} &= \frac{\partial H}{\partial J_X}\frac{\sin\psi}{\sin\theta} - \frac{\partial H}{\partial J_Y}\frac{\cos\psi}{\sin\theta} \end{aligned} \tag{32}$$

Нетрудно проверить, что кинетическая энергия для Ar-CO_2 может быть представлен в следующем виде

$$H = kT(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 + x_5^2)$$

$$\begin{cases} x_1 = \frac{p_R}{\sqrt{2\mu_2 kT}} \\ x_2 = \frac{p_\Theta}{\sqrt{2\mu_1 l^2 kT}} \\ x_3 = \frac{p_\Theta - J_Y}{\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}} \\ x_4 = \frac{J_X + J_Z\cot\Theta}{\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}} \\ x_5 = \frac{J_Z}{\sqrt{2\mu_1 l^2 \sin^2\Theta kT}} \end{cases} \qquad \begin{cases} \frac{\partial H}{\partial p_R} = \frac{2x_1}{\sqrt{2\mu_2 kT}} \\ \frac{\partial H}{\partial p_\Theta} = \frac{2x_2}{\sqrt{2\mu_1 l^2 kT}} + \frac{2x_3}{\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}} \\ \frac{\partial H}{\partial J_X} = \frac{2x_4}{\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}} \\ \frac{\partial H}{\partial J_Y} = \frac{-2x_3}{\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}} \\ \frac{\partial H}{\partial J_Z} = \frac{2x_5}{\sqrt{2\mu_1 l^2 \sin^2\Theta kT}} + \frac{2x_4\cot\Theta}{\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}} \end{cases} \tag{33}$$

Для краткости обозначим:

$$\begin{cases} A = \sqrt{2\mu_2 kT} \\ B = \sqrt{2\mu_2 R^2 kT} \\ C = \sqrt{2\mu_1 l^2 kT} \\ D = \sqrt{2\mu_1 l^2 \sin^2\Theta kT} \end{cases}$$

Якобиан перехода от $\{p_R, p_\Theta, J_X, J_Y, J_Z\}$ к $\{x_1, x_2, x_3, x_4, x_5\}$ $[Jac] = A \cdot B^2 \cdot C \cdot D$

Числитель выражения для дипольного момента таким образом оказывается следующим:

$$M_2 = A \cdot B^2 \cdot C \cdot D \int \frac{\mathrm{d}\vec{\mu}}{\mathrm{d}t} e^{-(x_1^2+x_2^2+x_3^2+x_4^2+x_5^2)} \mathrm{d}x_1 \mathrm{d}x_2 \mathrm{d}x_3 \mathrm{d}x_4 \mathrm{d}x_5 \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\psi \mathrm{d}\phi \tag{34}$$

Подставив в (31) выражения для дипольного момента в ЛСК через его компоненты в МСК и углы Эйлера, а также (32), получаем следующее выражение:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\vec{\mu}}{\mathrm{d}t}\right)^2 = \left(\frac{\partial\mu_Z}{\partial R}\right)^2\left(\frac{\partial H}{\partial p_R}\right)^2 + \mu_Z^2\left(\frac{\partial H}{\partial J_Y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\mu_X}{\partial R}\right)^2\left(\frac{\partial H}{\partial p_R}\right)^2 + \mu_X^2\left(\frac{\partial H}{\partial J_Z}\right)^2 +$$
$$\mu_X^2\left(\frac{\partial H}{\partial J_Y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\mu_Z}{\partial\Theta}\right)^2\left(\frac{\partial H}{\partial p_\Theta}\right)^2 + \left(\frac{\partial\mu_X}{\partial\Theta}\right)^2\left(\frac{\partial H}{\partial p_\Theta}\right)^2 + \mu_Z^2\left(\frac{\partial H}{\partial J_X}\right)^2 -$$
$$-2\left(\frac{\partial\mu_Z}{\partial R}\right)\mu_X\frac{\partial H}{\partial J_Y}\frac{\partial H}{\partial p_R} - 2\left(\frac{\partial\mu_Z}{\partial\Theta}\right)\mu_X\frac{\partial H}{\partial J_Y}\frac{\partial H}{\partial p_R} -$$
$$-2\left(\frac{\partial\mu_Z}{\partial\Theta}\right)\mu_X\frac{\partial H}{\partial J_Y}\frac{\partial H}{\partial p_\Theta} - 2\mu_X\mu_Z\frac{\partial H}{\partial J_X}\frac{\partial H}{\partial J_Z} + 2\left(\frac{\partial\mu_X}{\partial R}\right)\mu_Z\frac{\partial H}{\partial J_Y}\frac{\partial H}{\partial p_R} +$$
$$+2\left(\frac{\partial\mu_X}{\partial\Theta}\right)\mu_X\frac{\partial H}{\partial J_Y}\frac{\partial H}{\partial p_\Theta} + 2\left(\frac{\partial\mu_Z}{\partial R}\right)\frac{\partial\mu_Z}{\partial\Theta}\frac{\partial H}{\partial p_\Theta}\frac{\partial H}{\partial p_R} +$$
$$+2\left(\frac{\partial\mu_X}{\partial R}\right)\frac{\partial\mu_X}{\partial\Theta}\frac{\partial H}{\partial p_\Theta}\frac{\partial H}{\partial p_R}$$

Интересно отметить, что в него не вошел ни один из углов Эйлера, они взаимно сократились в ходе преобразований

Теперь подставляем уже полученные производные гамильтониана (33). Получаем сумму нескольких членов, из которых мы выпишем только два для демонстрации дальнейших преобразований:

$$\frac{4\mu_Z^2x_4^2}{B^2} - \frac{8\frac{\partial\mu_X}{R}\mu_Z x_3 x_1}{BA}$$

Подставляем в (34), опуская якобиан для наглядности:

$$M_2 = \int\left(\frac{4\mu_Z^2x_4^2}{B^2} - \frac{8\frac{\partial\mu_X}{R}\mu_Z x_3 x_1}{BA}\right)e^{-(x_1^2+x_2^2+x_3^2+x_4^2+x_5^2)}\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\mathrm{d}x_3\mathrm{d}x_4\mathrm{d}x_5\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\psi\mathrm{d}\phi$$

Переходим к повторным интегралам:

$$M_2 = -\frac{8\frac{\partial\mu_X}{\partial R}}{BA}\mu_Z\int x_1e^{-x_1^2}\mathrm{d}x_1\int e^{-x_2^2}\mathrm{d}x_2\int x_3e^{-x_3^2}\mathrm{d}x_3\int e^{-x_4^2}\mathrm{d}x_4\int e^{-x_5^2}\mathrm{d}x_5\int\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\psi\mathrm{d}\phi +$$
$$+\frac{4\mu_Z^2}{B^2}\int e^{-x_1^2}\mathrm{d}x_1\int e^{-x_2^2}\mathrm{d}x_2\int e^{-x_3^2}\mathrm{d}x_3\int x_4^2e^{-x_4^2}\mathrm{d}x_4\int e^{-x_5^2}\mathrm{d}x_5\int\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\psi\mathrm{d}\phi$$

Для вычисления такого рода интегралов пользуемся известной формулой:

$$\int_0^\infty x^ne^{-ax^2}\mathrm{d}x = \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{2a^{\frac{n+1}{2}}}$$

В результате приходим к следующему конечному выражению:

$$\mathbf{M_2} = 4\,\frac{AB^2C\pi^{5/2}\left(\mu_X\left(R,\Theta\right)\right)^2}{\left(D\right)\beta^{7/2}\mathrm{e}^{\beta\,V\left(R,\Theta\right)}} + 4\,\frac{AB^2\left(D\right)\pi^{5/2}\left(\frac{\partial}{\partial\Theta}\mu_X\left(R,\Theta\right)\right)^2}{C\beta^{7/2}\mathrm{e}^{\beta\,V\left(R,\Theta\right)}} +$$
$$+4\,\frac{AB^2\left(D\right)\pi^{5/2}\left(\frac{\partial}{\partial\Theta}\mu_Z\left(R,\Theta\right)\right)^2}{C\beta^{7/2}\mathrm{e}^{\beta\,V\left(R,\Theta\right)}} + 8\,\frac{AC\left(D\right)\pi^{5/2}\left(\mu_Z\left(R,\Theta\right)\right)^2}{\beta^{7/2}\mathrm{e}^{\beta\,V\left(R,\Theta\right)}} + 4\,\frac{AC\left(D\right)\pi^{5/2}\left(\frac{\partial}{\partial\Theta}\mu_Z\left(R,\Theta\right)\right)^2}{\beta^{7/2}\mathrm{e}^{\beta\,V\left(R,\Theta\right)}} -$$
$$-8\,\frac{AC\left(D\right)\pi^{5/2}\left(\frac{\partial}{\partial\Theta}\mu_X\left(R,\Theta\right)\right)\mu_Z\left(R,\Theta\right)}{\beta^{7/2}\mathrm{e}^{\beta\,V\left(R,\Theta\right)}} + 8\,\frac{AC\left(D\right)\pi^{5/2}\left(\frac{\partial}{\partial\Theta}\mu_Z\left(R,\Theta\right)\right)\mu_X\left(R,\Theta\right)}{\beta^{7/2}\mathrm{e}^{\beta\,V\left(R,\Theta\right)}} +$$
$$+4\,\frac{AC\left(D\right)\pi^{5/2}\left(\mu_X\left(R,\Theta\right)\right)^2}{\beta^{7/2}\mathrm{e}^{\beta\,V\left(R,\Theta\right)}} + 4\,\frac{AC\left(D\right)\pi^{5/2}\left(\frac{\partial}{\partial\Theta}\mu_X\left(R,\Theta\right)\right)^2}{\beta^{7/2}\mathrm{e}^{\beta\,V\left(R,\Theta\right)}} -$$
$$-8\,\frac{AC\left(D\right)\pi^{5/2}\mu_X\left(R,\Theta\right)\mu_Z\left(R,\Theta\right)\cos\left(\Theta\right)}{\beta^{7/2}\mathrm{e}^{\beta\,V\left(R,\Theta\right)}\sin\left(\Theta\right)} + 4\,\frac{AC\left(D\right)\pi^{5/2}\left(\mu_X\left(R,\Theta\right)\right)^2\left(\cos\left(\Theta\right)\right)^2}{\beta^{7/2}\mathrm{e}^{\beta\,V\left(R,\Theta\right)}\left(\sin\left(\Theta\right)\right)^2} +$$
$$+4\,\frac{B^2C\left(D\right)\pi^{5/2}\left(\frac{\partial}{\partial R}\mu_Z\left(R,\Theta\right)\right)^2}{A\beta^{7/2}\mathrm{e}^{\beta\,V\left(R,\Theta\right)}} + 4\,\frac{B^2C\left(D\right)\pi^{5/2}\left(\frac{\partial}{\partial R}\mu_X\left(R,\Theta\right)\right)^2}{A\beta^{7/2}\mathrm{e}^{\beta\,V\left(R,\Theta\right)}}$$

2.6 Размерности спектральных моментов

Кроме того, интересный вопрос представляют из себя размерности спектральных моментов. Рассмотрим его на примере пары Ar-CO_2

Исходные формулы

$$\gamma_n = \frac{4\pi^2}{3\hbar c}M_n \tag{35}$$

В классическом случае спектральные моменты с нечетным n становятся равными 0, а четные обращаются в:

$$M_{2n} = (2\pi c)^{-2n}V\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left.\left\langle\left|\frac{d^n}{dt^n}\vec{\mu}(t)\right|^2\right\rangle\right|_{t=0} \tag{36}$$

Коэффициент преобразования размерностей нулевого момента Переходя от производной по времени в уравнении (36) к зависимости от координат и угла, получаем:

$$M_0 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4\pi}{2}\int_0^\infty(\mu(R,\theta))^2e^{\frac{-V(R,\theta)}{kT}}R^2sin(\theta)\mathrm{d}R\mathrm{d}\theta \tag{37}$$

Размерности величин, входящих в подинтегральное выражение уравнения (37):

$$\boxed{\begin{gathered}\dim[\mu(R,\theta)] = [I\cdot T\cdot L]\\ \dim[R] = [L]\\ \dim[\mathrm{d}R] = [L]\end{gathered}}$$

Поэтому $\dim[\int \ldots \mathrm{d}R\mathrm{d}\theta] = [I^2 \cdot T^2 \cdot L^5]$, причем $\dim[I \cdot T] = [\text{заряд}]$

Также необходимо учесть, что мы производим усреднение по фазовому пространству для одной пары частиц, притом что в нашей реальной системе их значительно больше. Это необходим учесть, домножив интеграл на произведение $n_A n_B$ количеств каждой из частиц нашей пары в исследуемом объеме. Это можно представить как $\rho_A\rho_B \cdot n_o^2$, где n_0 – константа Лошмидта.

Поскольку в подинтегральном выражении все величины выражены в атомных единицах, для перевода значения нашего нулевого спектрального момента в единицы СИ, нам необходимо домножить значение интеграла, выраженное в атомных единицах на значения соответствующих атомных единиц, выраженных в СИ.

Учитывя все вышесказанное, получаем для нулевого момента, выраженного в единицах СИ:

$$\gamma_0 = \rho_A\rho_B \frac{4\pi^2}{3\hbar c}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4\pi}{2}a_0^5\, n_0^2\, e^2 \int_0^\infty (\mu(R,\theta))^2 e^{\frac{-V(R,\theta)}{kT}} R^2 sin(\theta)\mathrm{d}R\mathrm{d}\theta$$

С учетом того, что $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon\hbar c} = \alpha_F$ – постоянная тонкой структуры:

$$\gamma_0 = \rho_A\rho_B \frac{4\pi^2}{3}\,\alpha_F\, a_0^5\, n_0^2\, 4\pi\frac{1}{2}\int_0^\infty (\mu(R,\theta))^2 e^{\frac{-V(R,\theta)}{kT}} R^2 sin(\theta)\mathrm{d}R\mathrm{d}\theta \tag{38}$$

что совпадает с уже известной формулой[1]

Коэффициент для второго спектрального момента. В общем виде выражение для расчета второго спектрального момента методом интегрирования фазового пространства имеет следующую форму (см. Frommhold стр. 215) :

$$M_2 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{(2\pi c)^2}\, V\, \frac{\iint F(R,\theta)\mathrm{d}R\mathrm{d}\theta}{\iint G(R,\theta)\mathrm{d}R\mathrm{d}\theta} \tag{39}$$

где V – объем, выраженный в атомных единицах.
Обозначим интеграл из формулы (39) как

$$I_0 = V\, \frac{\iint F(R,\theta)\mathrm{d}R\mathrm{d}\theta}{\iint G(R,\theta)\mathrm{d}R\mathrm{d}\theta}$$

Рассмотрим поочередно числитель и знаменатель под интегралами данной формулы.

Числитель. Он состоит из суммы нескольких членов одинаковой размерности, из которых мы выпишем для примера только один:

$$Frac_1 = \frac{4\pi^{5/2} D\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\mu_X(R,\theta)\right)^2}{O\cdot F\cdot A\cdot C\cdot e^{\beta V(R,\theta)}\beta^{7/2}}$$

Коэффициенты имеют следующий вид:

$$A = \frac{1}{\sin\theta}\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\mu_1 l^2} + \frac{\cos\theta}{\mu_2 R^2}\right)}$$

[1] Poll, Hunt, 1976, *Can. J. Phys*

$$C = \sqrt{\frac{1}{2\mu_2 R^2 \left(1 - \frac{1}{\mu_2 R^2}\frac{\cos^2\theta}{\frac{1}{\mu_1 l^2} + \frac{\cos\theta}{\mu_2 R^2}}\right)}}$$

$$D = \sqrt{\frac{1}{2\mu_2 R^2}}$$

$$F = \sqrt{\frac{1}{2\mu_1 l^2}}$$

$$O = \sqrt{\frac{1}{2\mu_2}}$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

Нетрудно заметить, что каждый из коэффициентов (кроме β, который имеет размерность $\frac{1}{J}$, где J – энергия) имеет размерность $\frac{1}{\sqrt{ML^2}}$. Путем несложных преобразований находим размерность $Frac_1$:

$$\dim[Frac_1] = L^4 M^{3/2} Z^2 J^{7/2}$$

где Z – заряд.

Знаменатель. Он представляет из себя одну дробь следующего вида:

$$G(R,\theta) = \frac{2\pi^{5/2} e^{-\beta V(R,\theta)}}{O \cdot D \cdot F \cdot C \cdot A \cdot \beta^{5/2}}$$

Рассчитываем размерность:

$$\dim[G(R,\theta)] = L^4 M^{5/2} J^{5/2}$$

Таким образом общая размерность I_0 равна:

$$\dim[I_0] = \dim[V]\frac{\dim[Frac_1]\,\dim[\mathrm{d}R]}{\dim[G(R,\theta)]\,\dim[\mathrm{d}R]} = \frac{Z^2 J\, L^3}{M}$$

Теперь вновь возвращаемся к формуле для M_2 (39) и выписываем коэффициент для преобразования размерности второго момента, принимая во внимание формулу (35) и описанные в пункте про нулевой момент рассуждения относительно количества участвующих частиц

$$\gamma_2 = \rho_A \rho_B \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{(2\pi c)^2}\frac{e^2 E_h\, a_0^3\, n_0^2}{m_e}\frac{4\pi^2}{3\hbar c}\frac{\iint F(R,\theta)\mathrm{d}R\mathrm{d}\theta}{\iint G(R,\theta)\mathrm{d}R\mathrm{d}\theta} \qquad (40)$$

где m_e – масса электрона, E_h – энергия Хартри.
Нетрудно видеть, что

$$\dim[\gamma_2] = \frac{1}{L^3}$$