

ПАРАМЕТРЫ СЛАБОСВЯЗАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ

Л. Я. Ефременкова, А. А. Радциг и Б. М. Смирнов

Рассмотрен вопрос о взаимодействии атомов инертных газов с ионами инертных газов и ионами щелочных металлов, приводящем к образованию молекулярных ионов.

1. В работе вычислены параметры потенциалов взаимодействия атомов инертного газа с ионами щелочного металла и ионами инертного газа в области расстояний между ядрами, где они притягиваются. Для рассмотренных пар взаимодействующих частиц эти расстояния оказываются большими и по сравнению с характерными атомными размерами, так что потенциал взаимодействия можно представить в виде суммы трех слагаемых, каждое из которых определяется своей областью координат валентных электронов

$$U(R) = U_{\text{д.л.}}(R) + U_{\text{э.л. ст.}}(R) + U_{\text{обм.}}(R). \quad (1)$$

Здесь первый член отвечает поляризационному взаимодействию иона с атомом, $U_{\text{э.л. ст.}}$ — потенциал электростатического взаимодействия иона с нескомпенсированным зарядом атома, $U_{\text{обм.}}$ — потенциал двухэлектронного обменного взаимодействия валентных электронов атома и иона.

2. Основной вклад в потенциал дальнего взаимодействия иона с атомом вносит область расстояний валентных электронов атома, расположенная вблизи остова атома частицы. Оператор электростатического взаимодействия иона с атомом имеет вид

$$Y(R) = \sum_{i,k} \left(-\frac{Z_1 e^2}{|\mathbf{r}_i + \mathbf{R}|} - \frac{Z_2 e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}|} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i + \mathbf{R} - \mathbf{r}_k|} + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \right), \quad (2)$$

здесь Z_1, Z_2 — заряды ядер иона и атома; $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k$ — координаты электронов, принадлежащих атому и иону, R — радиус-вектор, соединяющий ядра 1 и 2, e — заряд электрона, суммирование ведется по всем валентным электронам атома и иона.

В зависимости от соотношения между расстоянием R и размерами иона и атома оператор взаимодействия (2) можно разложить в ряд по сферическим гармоникам

$$\left\{ \begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{R^{n+1}} \left\{ \sum_i (-1)^{n+1} Z_1 r_i^n P_n[\cos(\widehat{-\mathbf{r}_i, \mathbf{R}})] - \sum_k Z_2 r_k^n P_n[\cos(\widehat{\mathbf{r}_k, \mathbf{R}})] + \right. \\ & \left. + \sum_{i,k} |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|^n P_n[\cos(\widehat{\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i, \mathbf{R}})] + Z_1 Z_2 \delta_{n0} \right\} (r_i, k \leq R), \end{aligned} \right. \quad (3a)$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} R^n \left\{ \sum_i \frac{(-1)^{n+1} Z_1}{r_i^{n+1}} P_n[\cos(\widehat{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}})] - \sum_k \frac{Z_2}{r_k^{n+1}} P_n[\cos(\widehat{\mathbf{r}_k, \mathbf{R}})] + \right. \\ & \left. + \sum_{i,k} \frac{P_n[\cos(\widehat{\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i, \mathbf{R}})]}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|^{n+1}} \right\} (s_i, k \geq R), \end{aligned} \right. \quad (3b)$$

где $P_n(\cos \theta)$ — полином Лежандра, θ — угол между векторами \mathbf{r} и \mathbf{R} , δ_{mn} — символ Кронекера.

В предположении, что $r_{i,x} \leq R$, из разложения (3а) получим первый не исчезающий член разложения оператора $V(R)$ по степеням R^{-1}

$$V_{\text{дал.}}(R) = \frac{(Z_1 - N_1)e(D_2 \mathbf{n})}{R^2} \quad (r_i \leq R); \quad (4)$$

здесь $D_2 = \sum_i^{N_2} e \mathbf{r}_i$ — оператор дипольного момента атома, $(Z_1 - N_1)$ — заряд иона, который в рассматриваемых случаях равен единице.

Для S -состояний атомов средние значения дипольного момента равны нулю; во втором порядке теории возмущений потенциал взаимодействия иона с атомом равен

$$U_{\text{дал.}}(R) = -\frac{1}{R^4} \sum_k \frac{|D_z|_{0n}^2}{E_n - E_0} = -\frac{\alpha e^2}{2R^4}, \quad (5)$$

где по определению $\alpha = 2 \sum_n' |D_z|_{0n}^2 / (E_n - E_0)$ — поляризуемость атома в основном состоянии.

Здесь сумма и матричные элементы берутся по всем состояниям атома, кроме основного; E_n, E_0 — энергии соответствующих состояний; $(D_z)_{0n}$ — матричный элемент оператора проекции дипольного момента атома на ось, соединяющую ион с атомом.

Матричные элементы $(D_z)_{0n}$ вычисляются с помощью невозмущенных волновых функций системы, выражающихся произведением невозмущенных волновых функций иона и атома, а интегрирование ведется по бесконечному координатному пространству валентных электронов системы. Ввиду резкой зависимости радиальных волновых функций внешних электронов от расстояний до ядра, основной вклад в величину матричных элементов $(D_z)_{0n}$ вносит область координат атомных электронов вблизи атомного остатка. Именно этой областью координат валентных электронов атома определяется поляризационный потенциал (5).

3. Как видно, к дальнедействующему потенциалу взаимодействия мы отнесли часть оператора (2), отвечающую области координат валентных электронов атома $r_i \leq R$. Включим ту часть оператора взаимодействия, которая не вошла в дальнедействующее взаимодействие в оператор электростатического взаимодействия, имеющий вид

$$V_{\text{эл. ст.}}(R) = \sum_i V_i. \quad (6)$$

$$V_i = e^2 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r_i^n}{R^{n+1}} - \frac{R^n}{r_i^{n+1}} \right) P_n(\cos \theta_i) \quad (r_i \geq R).$$

Здесь суммирование ведется по всем валентным i -электронам атома. Появление первого члена в операторе V_i связано с тем, что мы неправомерно расширили область применимости оператора $V_{\text{дал.}}(R)$, ($r_i \leq R$) при вычислении потенциала дальнедействующего взаимодействия (5).

Для выяснения физического смысла приведенного оператора электростатического взаимодействия рассмотрим случай сферически симметричного распределения валентных электронов в атоме. При этом, согласно формуле (6), потенциал равен

$$U_{\text{эл. ст.}}(R) = \sum_i e^2 \int_R^{\infty} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_i} \right) \rho(r_i) dr_i,$$

где $\rho(r_i) = |\varphi_i(r)|^2$, $\varphi_i(r)$ — сферически симметричная волновая функция i -го валентного электрона в атоме. Используя определение напряженности поля $eE = -\Delta U$, получим

$$E = -\frac{1}{e} \frac{\partial U_{\text{эл. ст.}}(R)}{\partial R} = \sum_i e \frac{\int_0^\infty \rho(r_i) dr_i}{R^2}.$$

Здесь числитель представляет собой заряд валентных электронов атома, сосредоточенный вне сферы радиуса R . Пользуясь теоремой Гаусса, заключаем, что рассмотренное взаимодействие иона с атомными валентными электронами свелось в этом предельном случае к взаимодействию иона с зарядом $\sum_i e \int_0^\infty |\varphi_i(r)|^2 dr_i$, помещенным от него на расстоянии R .

Рассмотренные выше формулы получены в предположении, что ион не искажает распределения валентных электронов в атоме. Для того чтобы учесть это искажение, используем уравнение Шредингера для волновой функции валентного электрона в поле своего атомного остатка при наличии и отсутствии иона (ниже будем использовать систему атомных единиц — $e^2 = \hbar = m_e = 1$)

$$-\frac{1}{2} \Delta \varphi + V_a \varphi + V \varphi = E \varphi, \quad -\frac{1}{2} \Delta \varphi_a + V_a \varphi_a = E_a \varphi_a.$$

Здесь V_a — оператор взаимодействия электрона со своим атомным остатком, $V = \left(-\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} + \frac{1}{R}\right)$ — оператор взаимодействия электрона с ионом, E_a — электронная энергия изолированного атома, E — электронная энергия при наличии возмущающего иона; следовательно, по определению, разность $(E - E_a)$ равна потенциалу взаимодействия иона с атомом.

Умножим первое из уравнений Шредингера на φ_a , второе — на φ , вычтем из первого второе и проинтегрируем полученную разность по бесконечному объему. В области координат, где в основном сосредоточен валентный электрон, волновые функции φ и φ_a совпадают, так что из условия нормировки функций следует, что $\int_{-\infty}^{\infty} \varphi \varphi_a d\mathbf{r} = 1$. В результате получим для потенциала электростатического взаимодействия иона с атомом

$$U_{\text{эл. ст.}}(R) = E - E_a = \int \varphi_a V \varphi d\mathbf{r}. \quad (7)$$

На больших расстояниях электрона от ядер по сравнению с размером иона и атома волновая функция электрона φ удовлетворяет уравнению Шредингера

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r} - \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} + \frac{1}{R}\right) \varphi = -\frac{\gamma^2}{2} \varphi, \quad (8)$$

где $(-\gamma^2/2)$ — энергия связи электрона в атоме, r — расстояние валентного электрона от ядра атома. При $r \ll R$ волновая функция φ совпадает с волновой функцией невозмущенного атома φ_a . В области координат электрона, где $r\gamma^2 \gg 1$ и $|\mathbf{r}-\mathbf{R}|\varphi^2 \gg 1$, справедливо квазиклассическое приближение. Найдя в этой области вид волновой функции φ , сошьем полученное квазиклассическое решение уравнения (8) с атомной волновой функцией при $r \ll R$.

В итоге получим

$$\left. \begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}) &= \varphi_a(\mathbf{r}) \chi(r, \theta), \\ \chi(r, \theta) &= \exp \left[\frac{1}{\gamma} \int_0^r \left(\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} - \frac{1}{R} \right) dr \right], \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

причем при нахождении функции $\chi(r, \theta)$ мы пренебрегли производными от функции φ по угловым переменным, считая, что основное изменение волновой функции электрона в квазиклассической области происходит по радиусу-вектору \mathbf{r} ; θ — угол между векторами \mathbf{r} и \mathbf{R} .

Подставив выражения (9), (6) в (7), найдем величину потенциала электростатического взаимодействия иона с нескомпенсированным зарядом атома

$$U_{\text{эл. ст.}}(R) = \sum_i \int_R \int_{-1}^1 d\varphi \cos \theta_i |\varphi_a^{(i)}(\mathbf{r})|^2 r_i^2 dr_i \chi(r_i, \theta_i) \sum_n \left(\frac{r_i^n}{R^{n+1}} - \frac{R^n}{r_i^{n+1}} \right) P_n.$$

Здесь i — номер валентного электрона атома и суммирование ведется по всем валентным электронам. При вычислении интеграла по dr используем то, что интеграл сходится в малой окрестности $\Delta r \sim 1/\gamma \ll R$ точки r .

Введя обозначения $\chi(\theta) = e^{-1/\gamma} \left[1 + \sqrt{\frac{1}{1 - \cos \theta}} \right]^{1/\gamma}$, $\varphi_a(\mathbf{r}) = \varphi_a(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$, где $\varphi_a(r)$ — радиальная волновая функция электрона с орбитальным моментом l и его z -проекцией m , получим в пределе $R\gamma^2 \gg 1$

$$U_{\text{эл. ст.}}(R) = \sum_i \int_{-1}^1 2\pi d \cos \theta_i Y_{lm}^2 |\varphi_a^{(i)}(R)|^2 \chi(\theta_i) \frac{1}{4\gamma^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) P_n. \quad (10)$$

Полученный числовой ряд $\sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) P_n(\cos \theta)$ надо понимать как асимптотический. Сохраняя лишь те члены последнего ряда, которые последовательно убывают с ростом n , приходим к следующему результату:

$$\sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) P_n(\cos \theta) = \begin{cases} 1, & |\cos \theta| > 1/3, \\ 1 + 3 \cos \theta, & |\cos \theta| < 1/3. \end{cases} \quad (11)$$

В рассмотренном нами пределе $R\gamma^2 \gg 1$ в качестве волновой функции невозмущенного валентного электрона в атоме $\varphi_a(\mathbf{r})$ можно использовать асимптотическую атомную волновую функцию электрона

$$\varphi_{\text{ас.}}(\mathbf{r}) = B r^{\frac{1}{\gamma}-1} \exp(-r\gamma) Y_{lm} = \frac{B}{\sqrt{4\pi}} r^{\frac{1}{\gamma}-1} e^{-r\gamma} \sqrt{(2l+1) \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m, \quad (12)$$

здесь $(-\gamma^2/2)$ — энергия связи валентного электрона; l, m — квантовые числа орбитального момента и его z -проекции на ось, соединяющую ядра; B — асимптотический коэффициент, характеризующий поведение внешнего электрона на больших расстояниях его от ядра атомной частицы; $P_l^m(\cos \theta)$ — сопряженная шаровая функция.

Подставляя зависимости (12), (11) в (10), придем к окончательному результату

$$U_{\text{эл. ст.}}(R) = \frac{2l+1}{8\gamma^2} B^2 R^{\frac{2}{\gamma}-2} \exp(-2R\gamma) \sum_i q_{l_i m_i}(\gamma), \quad (13)$$

$$q_{lm}(\gamma) = e^{-1/\gamma} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \int_{-1}^1 dx \left[1 + \sqrt{\frac{2}{1-x}} \right]^{1/\gamma} [P_l^m(x)]^2 f(x),$$

где $f(x) = 1$, если $|x| > 1/3$, и $f(x) = 1 + 3x$, если $|x| < 1/3$, и суммирование ведется по всем внешним электронам атома. В табл. 1 приводятся значения интеграла $q_{lm}(\gamma)$ для ряда значений параметров γ ($l = 0, 1$). Используя значения суммы

$$\sum_{m=-l}^l \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} (P_l^m)^2 = 1,$$

найдем, что для атомов с замкнутой электронной оболочкой $\sum_i q_{l_i m_i}(\gamma) = 2g_{00}(\gamma)$, поскольку суммирование по i включает и перебор значений спиновых переменных электронов.

Таблица 1

Значение интегралов $q_{lm}(\gamma)$ [формула (13)] для атомов с s - и p -валентными электронами

lm	γ									
	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
00	2.54	2.39	2.25	2.19	2.15	2.12	2.10	2.08	2.07	2.06
10	1.24	1.06	0.95	0.90	0.86	0.83	0.80	0.79	0.77	0.76
11	0.65	0.65	0.65	0.64	0.64	0.64	0.64	0.65	0.65	0.66

Потенциал электростатического взаимодействия атомов инертного газа с ионами щелочного металла и инертного газа равен, таким образом,

$$U_{\text{дал.}}(R) + U_{\text{эл. ст.}}(R) = -\frac{\alpha e^2}{2R^4} + \frac{2l+1}{4\gamma^2} g_{00}(\gamma) B^2 R^{\frac{2}{\gamma}-2} e^{2R\gamma}, \quad (14)$$

и для заданного R полностью определяется параметрами валентных электронов атомов инертного газа. В табл. 3 приведены значения поляризуемости α атомов инертного газа [1] и значения энергии связи валентных электронов $\gamma = \sqrt{2I}$, где I — потенциал ионизации соответствующего атома (значения даны в ат. ед.).

4. Рассмотрим квазимолекулу, составленную из иона и атома. Гамильтониан такой системы должен быть инвариантен относительно перестановок валентных электронов атома и иона, а волновые функции квазимолекулы при этой операции — либо менять знак, либо оставаться неизменными. Собственные значения энергии квазимолекулы зависят от типа симметрии полной волновой функции системы. Вычислим изменение электронной энергии иона и атома, вызванное наличием обменных сил взаимодействия.

При больших расстояниях R между ионом и атомом по сравнению с их размерами основной вклад в потенциал обменного взаимодействия вносят интегралы перекрытия, отвечающие обмену одним валентным электроном между взаимодействующими ионом и атомом. В этом приближении потенциал обменного взаимодействия иона с атомом определяется областью координат внешних валентных электронов, расположенной вблизи оси квазимолекулы, и может быть получен из потенциала взаимодействия двух многоэлектронных атомов, приведенного в работе [2].

В случае взаимодействия ионов щелочного металла с атомами инертного газа потенциал обменного взаимодействия равен

$${}^1\Sigma\text{-терм: } U_{\text{обм.}}(R) = (2l_a + 1)(2l_i + 1) \Delta_0(R);$$

если рассматривается взаимодействие ионов инертного газа с атомами инертного газа, то результаты таковы:

$${}^2\Sigma\text{-терм: } U_{\text{обм.}}(R) = \frac{(2l_a + 1)(2l_i + 1)}{2} \Delta_0(R),$$

$${}^2\Pi\text{-терм: } U_{\text{обм.}}(R) = (2l_a + 1)(2l_i + 1) \Delta_0(R).$$

В написанных выше равенствах l_a , l_i — орбитальные моменты валентных электронов атома и иона, $\Delta_0(R)$ — обменное расщепление термов квазимолекулы, составленной из одноэлектронных атома и иона с s -валентными электронами.

При определении спинового обменного расщепления термов $\Delta_0(R)$ квази-молекулы из иона и атома воспользуемся результатами работ [3, 4], в которых проделаны аналогичные вычисления для потенциала обменного расщепления двух одноэлектронных атомов с s -валентными электронами. В нашем случае мы должны учесть то, что двухэлектронная волновая функция валентных электронов атома и иона, учитывающая межэлектронное взаимодействие в основной области электронных координат, зависит от заряда ионного остатка ($Z_i = 2$). Пользуясь асимптотическим приближением ($R\gamma^2 \gg 1$, $R\beta^2 \gg 1$), получим значение $\Delta_0(R)$ для обменного взаимодействия иона с атомом; мы приведем окончательный результат

$$\Delta_0(R) = J(\gamma, \beta, R) R^{\frac{2}{\gamma} + \frac{4}{\beta} - \frac{1}{\gamma + \beta} - 1} e^{-R(\gamma + \beta)} = R^{\frac{2}{\gamma} + \frac{4}{\beta} - \frac{1}{\gamma + \beta} - 1} e^{-R(\gamma + \beta)} \times$$

$$\times \left\{ \frac{4A^2 B^2 \Gamma(1/(\gamma + \beta))}{|2(\gamma + \beta)|^{2 + \frac{1}{\gamma + \beta}}} \left[\left(\frac{\beta + \gamma}{2\beta} \right)^{\frac{2}{\gamma} - \frac{2}{\gamma + \beta}} \int_0^1 (1+y)^{\frac{1}{\gamma + \beta} + \frac{2}{\gamma} - \frac{4}{\beta}} (1-y)^{\frac{4}{\beta} - \frac{1}{\gamma + \beta}} dy + \right. \right.$$

$$\left. \times \frac{e^{R(\beta - \gamma)y + 2\frac{y-1}{\beta}}}{\left[1 + \frac{\beta - \gamma}{\beta + \gamma} y \right]^{2 + \frac{1}{\gamma + \beta}}} dy + \frac{\left(\frac{\beta + \gamma}{2\gamma} \right)^{\frac{2}{\beta} - \frac{2}{\gamma + \beta}}}{2^{\frac{2}{\beta} - \frac{2}{\gamma}}} \int_0^1 \frac{(1+y)^{\frac{1}{\gamma + \beta} + \frac{4}{\beta} - \frac{4}{\gamma}} (1-y)^{\frac{2}{\gamma} - \frac{1}{\gamma + \beta}} e^{R(\gamma - \beta)y + 2\frac{y-1}{\gamma}}}{\left[1 + \frac{\gamma - \beta}{\gamma + \beta} y \right]^{2 + \frac{1}{\gamma + \beta}}} dy \right\} \quad (15)$$

5. Входящие в выражения для обменного (15) и электростатического (13) потенциалов взаимодействия асимптотические коэффициенты A и B отвечают поведению невозмущенных радиальных волновых функций валентных электронов при $r \rightarrow \infty$ в центральносимметрическом поле соответственно ионного и атомного остатков. Эти коэффициенты входят в асимптотическое выражение для волновой функции валентного электрона, которое имеет вид [1]

$$\psi_{ac}(r) = A e^{-r/r} \gamma^{-1} \left\{ 1 + \frac{\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 - \left(\frac{Z}{\gamma} - \frac{1}{2} \right)^2}{2r\gamma} + O\left(\frac{1}{r^2} \right) \right\},$$

Таблица 2

Параметры обменного взаимодействия ионов и атомов в основных состояниях J_k (ат. ед.)

Атом	интеграл	Ион								
		Li ⁺ $\beta = 1.865$ $A = 6.3$	Na ⁺ $\beta = 1.865$ $A = 3.8$	K ⁺ $\beta = 1.529$ $A = 4.0$	Rb ⁺ $\beta = 1.409$ $A = 4.0$	Cs ⁺ $\beta = 1.311$ $A = 4.1$	Ne ⁺ $\beta = 1.738$ $A = 3.2$	Ar ⁺ $\beta = 1.424$ $A = 3.2$	Kr ⁺ $\beta = 1.393$ $A = 3.3$	Xe ⁺ $\beta = 1.245$ $A = 3.3$
He $\gamma = 1.344$ $B = 2.8$	J_0	12.4	4.80	5.81	6.14	6.83	3.50	3.90	4.21	4.65
	J_1	1.17	-0.40	-1.02	-1.33	-1.72	-0.40	-0.82	-0.92	-1.29
Ne $\gamma = 1.259$ $B = 1.7$	J_0	2.02	0.78	1.02	1.13	1.31	0.71	0.71	0.78	0.93
	J_1	4.19	1.60	1.91	2.01	2.23	—	1.28	1.38	1.52
Ar $\gamma = 1.076$ $B = 2.1$	J_0	0.17	-0.08	-0.28	-0.38	-0.50	—	-0.23	-0.27	-0.38
	J_1	0.66	0.25	0.32	0.35	0.41	—	0.22	0.24	0.28
Kr $\gamma = 1.014$ $B = 2.2$	J_0	5.16	1.92	2.21	2.28	2.49	—	—	1.56	1.67
	J_1	0.61	0.06	-0.13	-0.24	-0.36	—	—	-0.17	-0.29
Xe $\gamma = 0.944$ $B = 2.2$	J_0	0.78	0.27	0.28	0.34	0.39	—	—	0.23	0.27
	J_1	5.22	1.92	2.18	2.23	2.26	—	—	—	1.61
	J_2	0.77	0.13	-0.06	-0.15	-0.28	—	—	—	-0.23
	J_0	0.77	0.26	0.30	0.31	0.35	—	—	—	0.24
	J_1	4.75	1.72	1.92	1.94	2.08	—	—	—	—
	J_2	0.86	0.18	0.03	0.08	-0.14	—	—	—	—
	J_0	0.70	0.23	0.25	0.23	0.28	—	—	—	—

где l — момент валентного электрона, $(-\gamma^2/2)$ — потенциал ионизации соответствующего электрона, Z — заряд атомного остатка.

Асимптотический коэффициент A можно найти путем сшивания асимптотической волновой функции валентного электрона ϕ_{ac} с численным решением, найденным по методу Хартри—Фока и справедливым в основной области распределения электронных координат. Соответствующие результаты расчетов по методу Хартри—Фока для элементов до Кг включительно приведены в работе [5]. В табл. 2 даны вычисленные нами значения коэффициентов A и B для элементов Rb^+ , Cs^+ , Xe^+ и Xe , полученные путем экстраполяции зависимости $A(\beta)$ и $B(\gamma)$ для более легких элементов.

Отметим, что вычисляемые ниже параметры потенциалов взаимодействия ион-атом не слишком чувствительны к вариациям в значениях асимптотических коэффициентов A , B в той области расстояний между ядрами R , где справедлива предлагаемая методика расчетов.

Для не очень больших R входящий в определение $\Delta_0(R)$ интеграл $J(\gamma, \beta, R)$ можно разложить в некоторых случаях по степеням $(\beta - \gamma)R$, ($\beta > \gamma$)

$$J(\gamma, \beta, R) = J_0 + (\beta - \gamma) R J_1 + \frac{(\beta - \gamma)^2}{2} R^2 J_2. \quad (16)$$

В табл. 2 приведены вычисленные значения $J_k(\gamma, \beta)$ для исследованных пар ионов и атомов. В тех случаях, когда в интересующей нас области R разложение (16) не работает, интеграл J был вычислен непосредственно.

Найденные значения параметров потенциалов взаимодействия для различных пар атомов инертного газа и ионов щелочного металла и инертного газа сведены в табл. 3. Эти параметры суть: ϵ — минимальное значение потенциала, совпадающее с энергией диссоциации молекулярного иона, если пренебречь энергией нулевых колебаний ядер (в единицах — 10^{-2} эв), r_m — расстояние между ядрами, которому соответствует энергия взаимодействия ϵ (в Å), и r_0 — расстояние между ионом и атомом, при котором $U(r_0) = 0$ (в ед. Å).

Таблица 3
Параметры молекулярных ионов

Атом	Ион					
	параметры молекулярного иона	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
He ($\alpha = 1.39$, $q_{00} = 2.08$)	$r_0, \text{Å}$	1.85; 1.6*	2.17; 2.0*	2.75	3.07	3.44; 2.96**
	$r_m, \text{Å}$	1.94** 2.12; 2.0*	2.06** 2.54; 2.4*	3.12	3.49	3.92; 3.36**
	$\epsilon, 10^{-2}$ эв	2.22** 4.52; 6.5*	2.35** 2.47; 2.4*	1.11	0.74	0.49; 1.4*
Ne ($\alpha = 2.76$, $q_{00} = 2.09$)	$r_0, \text{Å}$	1.85	2.22	2.75	3.07	3.44
	$r_m, \text{Å}$	2.17	2.54	3.12	3.49	3.86
	$\epsilon, 10^{-2}$ эв	7.84	4.48	2.12	1.45	0.98
Ar ($\alpha = 11.1$, $q_{00} = 2.13$)	$r_0, \text{Å}$	2.76	2.54	3.07; 2.63**	3.33	3.65
	$r_m, \text{Å}$	2.65	2.96	3.49; 3**	3.81	4.13
	$\epsilon, 10^{-2}$ эв	13.5	8.96	4.97; 12.1**	3.69	2.68
Kr ($\alpha = 16.8$, $q_{00} = 2.15$)	$r_0, \text{Å}$	2.43	2.7	3.18	3.44; 2.93**	3.76
	$r_m, \text{Å}$	2.86	3.18	3.65	3.97; 3.34**	4.29
	$\epsilon, 10^{-2}$ эв	17	11.9	6.91	5.25; 11.9**	3.9
Xe ($\alpha = 27.2$, $q_{00} = 2.17$)	$r_0, \text{Å}$	2.7	2.91	3.39	3.65	3.97; 3.4**
	$r_m, \text{Å}$	3.18	3.44	3.92	4.18	4.5; 3.88**
	$\epsilon, 10^{-2}$ эв	18.7	14	8.66	6.77	5.15; 10.6**
Терм молекулярного иона	—	1 Σ^+	1 Σ^+	1 Σ^+	1 Σ^+	1 Σ^+

Атом	Ион								
	параметры молекуляр- ного иона	Ne+	Ar+	Kr+	Xe+				
Ne ($\alpha = 1.39$, $q_{00} = 2.08$)	$r_0, \text{Å}$	1.96	2.22	2.65	2.86	2.75	3.02	3.33	3.6
	$r_m, \text{Å}$	2.28	2.54	3.02	3.28	3.17	3.39	3.81	4.07
	$\epsilon, 10^{-2} \text{эВ}$	3.35	2.3	1.23	0.93	1.06	0.8	0.53	0.42
Ne ($\alpha = 2.76$, $q_{00} = 2.09$)	$r_0, \text{Å}$			2.59	2.86	2.7	2.96	3.28	3.55
	$r_m, \text{Å}$			2.96	3.28	3.12	3.39	3.78	4.02
	$\epsilon, 10^{-2} \text{эВ}$			2.51	1.83	2.15	1.6	1.09	0.84
Ar ($\alpha = 11.1$, $q_{00} = 2.13$)	$r_0, \text{Å}$					2.91	3.23	3.44	3.7
	$r_m, \text{Å}$					4.33	3.7	3.92	4.23
	$\epsilon, 10^{-2} \text{эВ}$					5.66	4.12	3.21	2.45
Kr ($\alpha = 16.8$, $q_{00} = 2.15$)	$r_0, \text{Å}$							3.49	3.81
	$r_m, \text{Å}$							4.02	4.34
	$\epsilon, 10^{-2} \text{эВ}$							4.82	3.65
Xe ($\alpha = 27.2$, $q_{00} = 2.17$)	$r_0, \text{Å}$								
	$r_m, \text{Å}$								
	$\epsilon, 10^{-2} \text{эВ}$								
Терм молеку- лярного иона	—	$2\Sigma^+$	2Π	$2\Sigma^+$	2Π	$2\Sigma^+$	2Π	$2\Sigma^+$	2Π

* Хартри-фоковский расчет [7].

** Обработка экспериментов по подвижности ионов [6].

Для сравнения в табл. 3 для некоторых пар ионов и атомов указаны параметры потенциалов взаимодействия, восстановленные из данных по подвижности ионов в газе [6]. При этом использовался модельный потенциал взаимодействия, с его помощью рассчитывалось сечение упругого рассеяния иона на атоме и далее была определена подвижность иона в атомарном газе. Из совпадения рассчитанных и экспериментально измеренных значений подвижности иона при разных напряженностях поля и температурах были найдены параметры потенциала взаимодействия. В той же таблице приведены результаты машинных расчетов потенциалов взаимодействия пар HeLi^+ и HeNa^+ [7].

Из приведенных в табл. 3 результатов расчетов по асимптотическим формулам видно, что найденные значения минимальной энергии взаимодействия ϵ малы по сравнению с энергией связи валентных электронов в атоме и ионе ($\epsilon \ll \gamma^2/2, \beta^2/2$). Кроме того, величины r_0, r_m , в общем, превышают характерные атомные размеры. Это подтверждает справедливость асимптотических методов, использованных нами при расчете потенциалов слабозаимодействующих ионов и атомов.

Литература

- [1] Б. М. Смирнов. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. Атомиздат, М., 1968.
- [2] Е. Л. Думан, Б. М. Смирнов. Опт. и спектр., 29, 425, 1970.
- [3] Л. П. Горьков, Л. П. Пятаевский. ДАН СССР, 151, 822, 1963.
- [4] Б. М. Смирнов, М. И. Чибисов. ЖЭТФ, 48, 939, 1965.
- [5] E. Clementi. Tables of Atomic Functions. Supplement to IBM Res. Dev., № 1, 1965.
- [6] A. Mason, H. W. Schamp. Ann. Phys., 4, 233, 1958.
- [7] M. Krauss, P. Maldonado, A. C. Wahl. J. Chem. Phys., 54, 4944, 1971.

Поступило в Редакцию 14 апреля 1972 г.