

О ПОТЕНЦИАЛАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ С АТОМАМИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Л. Н. Шабанова

При использовании экспериментальных и вычисленных значений сил осцилляторов дипольных переходов в атомах кальция, стронция, бария и поляризуемостей атомов инертных газов определена энергия вандерваальсовского притяжения (константы C_6) атомов металлов и инертных газов. С помощью экспериментальных значений эффективных сечений ударного уширения резонансных линий атомов металлов инертными газами и вычисленных значений констант Ван-дер-Ваальса оценена энергия межатомных сил отталкивания (константы C_{12} потенциала Леннарда—Джонса). На основании полученных данных выяснена роль сил притяжения и отталкивания при столкновениях атомов, ведущих к уширению и сдвигу спектральных линий.

В в е д е н и е

В работе [1] было исследовано уширение резонансных линий n^1S_0 — $n^1P_1^0$ атомов кальция, стронция и бария небольшими давлениями инертных газов. Максимальная ударная ширина линий поглощения ($P_{\text{газа}}=15$ тор) имела величину, равную примерно двум (неон), четырем естественным ширинам. В этих условиях сдвиг спектральных линий, обусловленный столкновениями атомов металлов с атомами инертных газов, очень мал. Его величина, как известно, всегда составляет долю ударной ширины линии. Провести надежные измерения небольших сдвигов линий поглощения в работе [1] не представлялось возможным. И поэтому нельзя было сразу ответить на вопрос, какие силы (притяжения или отталкивания) преобладают во взаимодействии атомов металлов и инертных газов. Выяснению роли этих сил во взаимодействии атомов, определению энергии вандерваальсовского притяжения (констант C_6) атомов кальция, стронция, бария и инертных газов и оценке энергии сил отталкивания (констант C_{12} потенциала Леннарда—Джонса) посвящена настоящая работа.

О с н о в н ы е с о о т н о ш е н и я

Если взаимодействие поглощающих (излучающих) атомов с окружающими их другими атомами отвечает потенциалу Ван-дер-Ваальса

$$V(R) = -\frac{C_6}{R^6}, \quad (1)$$

то ширина и сдвиг спектральных линий, обусловленные этим взаимодействием, выражаются через силовые константы C_6 следующим образом [2]:

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= 8.16v^{3/5} |C'_6|^{2/5} N, \\ \Delta &= 2.96v^{3/5} |C'_6|^{2/5} N. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Здесь v — средняя относительная скорость взаимодействующих атомов, N — концентрация возмущающих атомов, $C'_6 = (C_6^* - C_6^0)/\hbar$ — разность констант взаимодействия для состояний атома, между которыми осуществляется оптический переход.

При вандерваальсовском взаимодействии, как это видно из выражений (2), отношение ширины линии к сдвигу есть величина постоянная. Причем, так как вандерваальсовские силы являются в основном силами притяжения, линии смещаются в длинноволновую область спектра (красный сдвиг). Наиболее простым и наглядным потенциалом, учитывающим кроме сил притяжения и сил отталкивания, является потенциал Леннарда — Джонса [3]

$$V(R) = \frac{C_{12}}{R^{12}} - \frac{C_6}{R^6}. \quad (3)$$

Выражения для ширины и сдвига спектральных линий в случае потенциала Леннарда — Джонса были получены в работах [4, 5]

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= 8\pi \left(\frac{3\pi}{8}\right)^{2/5} v^{3/5} |C'_6|^{2/5} B(\alpha) N, \\ \Delta &= 2\pi \left(\frac{3\pi}{8}\right)^{2/5} v^{3/5} |C'_6|^{2/5} S(\alpha) N, \\ \alpha &= 0.536 v^{6/5} \frac{C'_{12}}{|C'_6|^{3/5}} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Здесь $C'_{12} = (C_{12}^* - C_{12}^0)/\hbar$, $B(\alpha)$ и $S(\alpha)$ — некоторые функции параметра α , затабулированные в работе [5].

Когда взаимодействие атомов отвечает потенциалу Леннарда — Джонса, отношение ширины линии к сдвигу может быть различным для разных возмущающих атомов, возможен не только красный (притяжение), но и фиолетовый сдвиг (отталкивание).

Конкретный вид потенциальной функции взаимодействия атомов устанавливается обычно путем сравнения силовых констант, найденных экспериментально и теоретически. К сожалению, такое сравнение не всегда возможно из-за отсутствия вычисленных значений силовых констант взаимодействия и надежных методов их расчета.

Константы вандерваальсовского взаимодействия

В настоящее время существует много способов вычисления констант вандерваальсовского взаимодействия, основанных либо на вариационном методе решения квантовомеханической проблемы, либо на решении методом возмущений [6-9]. В большинстве своем это полуэмпирические методы, в которых используются экспериментальные значения тех или иных физических величин. Результаты расчетов, выполненных различными методами для атомов в основных состояниях (водород, инертные газы, щелочные металлы), хорошо согласуются между собой, а также с данными экспериментов [8-12].

Широкое применение для вычисления констант вандерваальсовского взаимодействия атомов нашла формула Лондона, полученная во втором порядке теории возмущений. Для рассматриваемых пар атомов ее можно написать в следующем виде [6]

$$C_6 = \frac{3}{2} \frac{e^2 \hbar^2}{m} \alpha^A \epsilon^B \sum_k' \frac{f_{nk}^A}{(E_n^A - E_k^A)(E_n^A - E_k^A + \epsilon^B)}. \quad (5)$$

Здесь α^A и ϵ^B — статическая дипольная поляризуемость и энергия ионизации атома инертного газа, f_{nk}^A — сила осциллятора дипольного перехода

из состояния с энергией E_n^A в состояние с энергией E_n^A . С помощью этой формулы в работе [13] были найдены константы вандерваальсовского взаимодействия C_6^0 атомов кальция, стронция и бария в основных n^1S_0 -состояниях с атомами инертных газов. В настоящей работе по формуле (5) были вычислены константы C_6^* . При расчетах использовались значения дипольных поляризуемостей атомов инертных газов, полученные в работе [14]. Силы осцилляторов переходов $n^1P_1^0 - n^1S_0$ были взяты из работы [15]. Числа f переходов $n^1P_1^0 - (n+1)^1S_0$, $(n-1)^1D_2$ вычислялись по методу Бейтса и Дамгаард [16]. Суммирование в формуле (5) проводилось по десяти членам суммы. Результаты вычислений констант C_6 приведены в табл. 1. Там же для сравнения помещены значения констант C_6^0 , полученные в работе [13]. Кроме того, приведены значения констант C_6^0 , вычисленные по формуле [17]

$$C_6 = \frac{1}{2} e^2 a_0^2 \alpha^B \epsilon^B n^{*2} [5n^{*2} + 1 - 3l(l+1)]. \quad (6)$$

Здесь a_0 — радиус первой боровской орбиты, n^* и l — эффективное и орбитальное квантовые числа состояний с энергией E_n^A . Формула (6) часто используется для оценки констант вандерваальсовского взаимодействия. Поэтому представляло интерес сравнить значения констант C_6 , получаемых с помощью формул (5) и (6). Следует отметить, что расчеты по этим формулам для вырожденных состояний атомов дают значения констант, усредненные по этим состояниям.

Т а б л и ц а 1

Атом	Уровень	$C_6 \cdot 10^{60}$, эрг·см ⁶									
		He		Ne		Ar		Kr		Xe	
		(5)	(6)	(5)	(6)	(5)	(6)	(5)	(6)	(5)	(6)
Ca	4^1S_0	26	18	49	34	196	143	287	216	456	351
	$4^1P_1^0$	51	46	97	89	402	370	608	560	994	913
Sr	5^1S_0	28	20	53	39	213	164	313	247	499	403
	$5^1P_1^0$	55	53	105	101	434	423	656	639	1068	1030
Ba	6^1S_0	35	24	67	46	217	194	400	293	639	478
	$6^1P_1^0$	56	54	99	105	416	435	617	657	1007	1076

Из данных табл. 1 видно, что расчеты по формулам (5) и (6) дают близкие по величине значения констант вандерваальсовского взаимодействия для возбужденных состояний атомов металлов и различные для основных состояний. Последнее обстоятельство связано с тем, что формула (6) строго применима лишь к одноэлектронным водородоподобным состояниям атомов [18] и для случая, когда $E_0^B - E_l^B > E_n^A - E_k^A$.

Обращает на себя внимание тот факт, что значения констант C_6^* всего раза в два превышают значения соответствующих констант C_6^0 . Сравнение вычисленных значений констант C_6 с экспериментом целесообразнее проводить, сравнивая эффективные сечения уширения спектральных линий инертными газами, найденные экспериментально и вычисленные в предположении вандерваальсовского взаимодействия атомов (табл. 2). При этом необходимо иметь в виду, что потенциал Ван-дер-Ваальса непригоден для описания взаимодействия атомов металлов с гелием, так как гелий всегда вызывает фиолетовый сдвиг спектральных линий [19-23].

Как видно из данных табл. 2, вычисленные значения эффективных сечений уширения больше соответствующих значений, полученных экспериментально в работе [1]. Особенно велика разница в случае уширения неон: вычисленные значения примерно в полтора раза больше экспериментальных. Вероятнее всего причиной различия экспериментальных и вы-

Таблица 2

Атом	Переход	T, °K	$\sigma \cdot 10^{16}, \text{см}^2$					
			Ne		Ar		Kr	
			эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.
Ca	$4^1S_0 - 4^1P_1^0$	850	74	118	179	216	245	275
Sr	$5^1S_0 - 5^1P_1^0$	750	85	122	221	244	269	317
Ba	$6^1S_0 - 6^1P_1^0$	940	76	108	200	221	268	290

численных значений эффективных сечений уширения является наличие взаимодействия другого знака, чем вандерваальсовское притяжение. Очевидно, что, так же как и в случае с гелием, потенциал, учитывающий наряду с вандерваальсовским притяжением и силы отталкивания, будет лучше отвечать взаимодействию атомов металлов с атомами тяжелых инертных газов.

Константы C_{12} и кривые потенциальной энергии

В потенциале Леннарда—Джонса член C_6/R^6 достаточно точно учитывает энергию притяжения двух мгновенных диполей, в то время как членом C_{12}/R^{12} лишь приближенно аппроксимируется энергия экспоненциального поля сил отталкивания. В настоящее время нет надежных методов определения этой энергии. На наш взгляд, энергию сил отталкивания (константу C_{12}) можно оценить, если воспользоваться экспериментальными и вычисленными значениями констант вандерваальсовского взаимодействия. Действительно, знание этих величин позволяет, пользуясь следующим выражением:

$$\sigma = 4\pi \left(\frac{3\pi}{8}\right)^{2/5} \left(\frac{C_6'}{v}\right)^{2/5} B(\alpha), \quad (7)$$

найти значение функции $B(\alpha)$ и, следовательно, определить параметр α , непосредственно связанный с разностью констант $C_{12}^* - C_{12}^0$ для возбужденного и основного состояний. Полагая далее, что отношение C_{12}^*/C_{12}^0 будет таким же, как и отношение соответствующих констант C_6 , легко по этой разности оценить значения констант C_{12}^* и C_{12}^0 . Определенные вышеуказанным полумпирическим способом значения констант C_{12} представлены в табл. 3. Хотя точность найденных значений констант C_{12} невелика, тем не менее из полученных данных можно сделать некоторые выводы о силах отталкивания между атомами металлов и инертных газов: 1) аналогично вандерваальсовскому притяжению величина сил отталкивания опреде-

Таблица 3

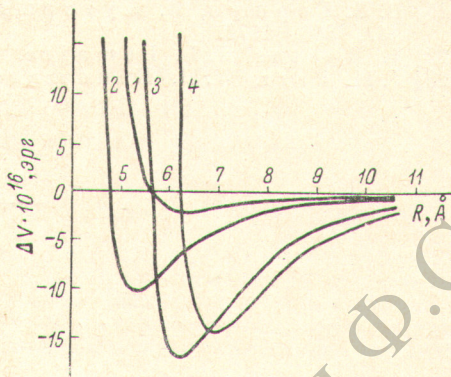
Атом	Уровень	$C_{12} \cdot 10^{102}, \text{эрг} \cdot \text{см}^{12}$			
		He	Ne	Ar	Kr
Ca	4^1S_0	0.76	0.57	5.8	16
	$4^1P_{10}^0$	1.50	1.13	11.9	34
Sr	5^1S_0	1.12	0.82	7.5	27
	$5^1P_1^0$	2.2	1.6	16	57
Ba	6^1S_0	2.1	0.75	7.2	22
	$6^1P_1^0$	3.4	1.21	12.0	37

ляется родом инертного газа и слабо зависит от свойств атома металла; 2) силы отталкивания при взаимодействии с атомами гелия больше или сравнимы с силами отталкивания при взаимодействии с атомами неона.

Типичные потенциальные кривые $\Delta V = (C_{12}^* - C_{12}^0)/R^{12} - (C_6^* - C_6^0)/R^6$ для рассматриваемых пар атомов изображены на рисунке. Параметры кривых — разность максимальной энергии притяжения в возбужденном и основном состояниях $\Delta \epsilon = (C_6^* - C_6^0)^2 / 4(C_{12}^* - C_{12}^0)$ (глубина потенциальной ямы) и межатомные расстояния $R_0 = \sqrt[6]{(C_{12}^* - C_{12}^0)/(C_6^* - C_6^0)}$, отвечающие нулевой потенциальной энергии, — приведены в табл. 4. Для сравнения в этой таблице помещены также значения оптических радиусов взаимодействия атомов металлов с атомами инертных газов $\rho_0 = \sqrt{\sigma/\pi}$.

Из сопоставления межатомных расстояний, соответствующих равенству сил отталкивания и притяжения, с оптическими радиусами взаимодействия становится ясно, что 1) эффективное уширение спектральных линий гелием происходит в области таких значений прицельного параметра, где определяющими силами являются силы отталкивания ($\rho_0 < R_0$); 2) уширение неона — в области равенства сил отталкивания и притяжения ($\rho_0 \approx R_0$); 3) уширение тяжелыми инертными газами происходит при превалирующей роли вандерваальсовского притяжения ($\rho_0 > R_0$).

Автор выражает свою глубокую признательность Н. П. Пенкину за постоянный интерес к работе и обсуждение результатов.



Кривые разности потенциальной энергии взаимодействия атома кальция в возбужденном $4^1P_1^0$ и основном 4^1S_0 -состояниях с атомами инертных газов.

1 — He, 2 — Ne, 3 — Ar, 4 — Kr.

Таблица 4

Атом	Переход	$\Delta \epsilon \cdot 10^{16}$, эрг, R_0 , Å, ρ_0 , Å											
		He			Ne			Ar			Kr		
		$\Delta \epsilon$	R_0	ρ_0	$\Delta \epsilon$	R_0	ρ_0	$\Delta \epsilon$	R_0	ρ_0	$\Delta \epsilon$	R_0	ρ_0
Ca	$4^1S_0 - 4^1P_1^0$	2.1	5.6	4.6	10.3	4.8	4.8	17	5.5	7.5	14.5	6.2	8.8
Sr	$5^1S_0 - 5^1P_1^0$	1.7	5.8	4.9	8.3	5.0	5.2	16	5.7	8.4	9.8	6.6	9.2
Ba	$6^1S_0 - 6^1P_1^0$	0.86	6.2	4.9	9.2	4.7	4.9	17	5.4	8.0	12.5	6.2	9.2

Литература

- [1] Н. П. Пенкин, Л. Н. Шабанова. Опт. и спектр., 25, 795, 1968.
- [2] И. И. Собельман. Введение в теорию атомных спектров. ФМ, М., 1963.
- [3] Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. ИЛ, М., 1964.
- [4] W. Behmenburg. J. Quant. Spectr. Rad. Transf., 4, 177, 1964.
- [5] W. R. Hindmarsh, A. D. Petford, G. Smith. Proc. Roy. Soc., 297, 296, 1967.
- [6] H. Margenau. Rev. Modern Phys., 11, 1, 1939.
- [7] A. Dalgarno, W. D. Davison. Advances in Atomic and Molecular Physics, 1, 1, 1966.
- [8] A. Dalgarno. Advances Chem. Phys., 12, 143, 1967.
- [9] А. В. Тулуб. ДАН СССР, 182, 549, 1968.

- [10] A. Dalgarno, A. E. Kingston. Proc. Phys. Soc., 73, 455, 1959.
[11] G. D. Mahm. J. Chem. Phys., 48, 950, 1968; 50, 2755, 1969.
[12] D. J. Croucher, J. L. Clark. J. Phys., B5, 603, 1969.
[13] Л. Н. Шабанова. Опт. и спектр., 27, 383, 1969.
[14] A. Dalgarno, A. E. Kingston. Proc. Roy. Soc., A259, 424, 1960.
[15] Н. П. Пенкин, Л. Н. Шабанова. Опт. и спектр., 26, 346, 1969.
[16] D. R. Bates, A. Domgaard. Phil. Trans. Roy. Soc., 242, 101, 1949.
[17] А. Унзольд. Физика звездных атмосфер. ИЛ, М., 1949.
[18] Г. Бёте. Квантовая механика простейших систем. ОНТИ, М., 1935.
[19] Ш. Чен, М. Такео. Усп. физ. наук, 66, 391, 1958.
[20] G. Smith. Proc. Roy. Soc., 297, 288, 1967.
[21] В. В. Гершун, В. Хуторщиков, Н. Н. Якобсон. Опт. и спектр., 31, 866, 1971.
[22] J. Rostas, J. L. Lemaire. J. Phys., B4, 555, 1971.
[23] J. M. Farr, W. R. Hindmarsh. J. Phys., B4, 568, 1971.

Поступило в Редакцию 5 июля 1972 г.