

## ДИСПЕРСИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. Ф. Шестаков, С. В. Христенко и С. И. Ветчинкин

Постоянные дисперсионного взаимодействия  $C_6(AB)$  между атомами H, Li, Na, K, Rb и Cs (в основных состояниях) вычислены в приближении квантового дефекта для атомов щелочных металлов.

Энергию взаимодействия атомов на далеких расстояниях  $R$  можно разложить в асимптотический ряд по степеням  $R^{-1}$ ; для атомов в основных  $S$ -состояниях  $E_{AB} = -C_6(AB)R^{-6} - C_8(AB)R^{-8} + \dots$ . Постоянная Ван-дер-Ваальса

$$C_6(AB) = 6 \int_j \int_k \frac{\left| \langle \psi_0^A | \sum_s r_s \cos \vartheta_s | \psi_j^A \rangle \right|^2 \left| \langle \psi_0^B | \sum_s r_s \cos \vartheta_s | \psi_k^B \rangle \right|^2}{(E_j^A - E_0^A)(E_k^B - E_0^B)} \quad (1)$$

характеризует диполь-дипольное взаимодействие, учитываемое во втором порядке теории возмущений. Воспользовавшись известным соотношением

$$\frac{1}{a+b} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{ab}{(a^2+u^2)(b^2+u^2)} du \quad (a > 0, b > 0), \quad (2)$$

найдем, что (формула Казимира—Польдера)

$$C_6(AB) = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha^A(i\omega) \alpha^B(i\omega) d\omega, \quad (3)$$

где

$$\alpha^A(\omega) = 2 \int_j \frac{(E_j^A - E_0^A) \left| \langle \psi_0^A | \sum_s r_s \cos \vartheta_s | \psi_j^A \rangle \right|^2}{(E_j^A - E_0^A)^2 - \omega^2} \quad (4)$$

дипольная динамическая поляризуемость атома A. Здесь и в дальнейшем принята атомная система единиц; обозначения обычные. Суммы в (1)—(4) вычисляются по всем электронам  $s$  и по всем возбужденным атомным состояниям  $j$ , включая интегрирование по непрерывному спектру.

Мы рассмотрим ван-дер-ваальсовы постоянные  $C_6(AB)$  для атомов щелочных металлов и для водорода. Пренебрегая малой поляризуемостью внутренних электронных оболочек, найдем, что

$$\alpha^A(i\omega) = \frac{1}{3} (R_{n0}^A | r \{ g_1(E_0^A + i\omega) + g_1(E_0^A - i\omega) \} r | R_{n0}^A), \quad (5)$$

где  $R_{nl}$  — радиальная волновая функция и  $g_l(E)$  — функция Грина радиального уравнения Шредингера для оптического электрона. Для атома водорода зависимость  $\alpha$  от  $\omega$  выражается через гипергеометрические функции [1].



В щелочных металлах воспользуемся приближением квантового дефекта для  $R_n$  и  $g_i$ ; тогда [2]

$$\alpha(i\omega) = \frac{2}{3} \operatorname{Re} f(E_0 + i\omega) \left\{ \frac{(3+n)^2 (2+n)^2 (1+n)^2 (2\nu-1)^4}{4n(n-1+\nu)^8} \sum_{s=2}^{\infty} \frac{(s-1)s(s+1)}{1-s\nu^{-1}} \times \right. \\ \times \left( \sum_{k=0}^{[n]} \left( \frac{2\nu}{n+\nu} \right)^{n-k} \frac{(-n)_k (-n+1)_k}{(-3-n)_k (1)_k} F(2-s, 4+n-k; 4; \frac{2\nu}{n+\nu}) \right)^2 - \\ - \frac{\pi\nu^3 \sin \pi\mu_p(E_0 + i\omega)}{\sin \pi\nu \sin \pi(\mu_p(E_0 + i\omega) + \nu)} \frac{\left( \frac{2\nu}{n+\nu} \right)^{2n} \left( \frac{2\nu}{n+\nu} \right)^{2\nu} \Gamma^2(n+\nu+2)}{n^2 \Gamma^2(n) \nu^3 \frac{\nu+1}{\nu-1} \Gamma^2(\nu)} \times \\ \times \left. \left( \sum_{k=0}^{[n]} \left( \frac{n+\nu}{2\nu} \right)^k \frac{(-n)_k (-n+1)_k}{(1)_k (-n-\nu-1)_k} \sum_{m=0}^{[Re \nu]} \left( \frac{n+\nu}{2\nu} \right)^m \frac{(-1-\nu)_m (2-\nu)_m}{(1)_m (k-n-\nu-1)_m} \right)^2 \right\}. \quad (6)$$

Здесь  $\nu = (-2E_0 - 2i\omega)^{-1/2}$ ,  $(a)_m = \Gamma(a+m)/\Gamma(a)$ ,  $[n]$  — целая часть числа  $n$ ,  $F(a, b; c; x)$  — гипергеометрическая функция Гаусса. Квантовый дефект  $\mu_p(E)$  интерполируется по экспериментальным значениям энергии  $P$ -термов атома  $E_{np} = -1/2 (n + \mu_p(E_{np}))^2$ .

В методе квантового дефекта приняты два способа нормировки приближенных волновых функций: по Бейтсу [3] и по Ситону [4]. Соответственно этому можно определить две (несколько различные) функции Грина [2]. В выражении для динамической поляризуемости (6) это различие учитывается множителем  $f(E_0 + i\omega)$ , равным  $f^B(E) = [1 + (-2E)^{3/2} \frac{d}{dE} \mu_p(E)]$  при нормировке функций  $R_n R_m = \operatorname{Res}_{E_n} g_l$ , по Бейтсу, и равным  $f^S(E) = [1 + (-2E)^{3/2} \frac{d}{dE} \mu_s(E)]$  при нормировке функций  $R_E^* R_E = \operatorname{Im} g|_{E>0}$  по Ситону (здесь  $\mu_s(E)$  — квантовый дефект для  $S$ -термов). Численные значения вандерваальсовых постоянных  $C_6^B(AB)$  и  $C_6^S(AB)$ , найденные двумя указанными способами, будут сопоставлены в дальнейшем.

Экспериментальные данные определяют  $\mu(E)$  при действительных значениях  $E$ . Для расчета динамической поляризуемости при мнимой частоте  $\alpha(i\omega)$  необходимо аналитически продолжить  $\mu(E)$  в комплексную плоскость  $E$ . На действительной оси  $E$  квантовый дефект действителен и в области  $-I < E < 0$  близок к линейной функции (здесь  $I$  — потенциал ионизации). На бесконечности  $|E| = \infty$  функция  $\mu(E)$  должна убывать быстрее, чем  $|E|^{-1/2}$ ; при этом условии  $g_l(E)$  перейдет в функцию Грина для свободного движения. Мы удовлетворим указанным требованиям, полагая, что

$$\mu(E) = \frac{\rho}{\Omega - E} + \frac{\rho^*}{\Omega^* - E}.$$

Как известно, в методе квантового дефекта возникают нефизические решения; функция Грина  $g_l(E)$  может содержать лишние полюса. Для  $\alpha(E)$  при действительных  $E$  влияние нефизических особенностей не существенно [2]. При мнимых  $E$  вклад каждого из нефизических полюсов остается пренебрежимо малым. Можно показать также, что число нефизических полюсов ограничено по всей области комплексных значений  $E$ , где  $|\mu(E)| \neq \infty$ . В (3), (6) мы пренебрегли влиянием нефизических решений, полагая, что величины  $\mu(E)$  конечны при всех  $E$ . Это означает, что квантовый дефект (7) следует сгладить вблизи полюсов  $E = \Omega, \Omega^*$ . В конкретных расчетах это требование не существенно, так как изменение  $\mu(E)$  в малой окрестности точек  $E = \Omega, \Omega^*$  не влияет на численные значения  $C_6(AB)$ .

Строго говоря, по ограниченному числу экспериментальных термов нельзя однозначно восстановить аналитический вид функции  $\mu(E)$ . Заметим, однако, что варьируя  $\mu(E)$ , мы должны сохранить правильное поведение квантового дефекта на отрезке  $-I < E < 0$  действительной



оси  $E$ . В этом случае, как следует из (6), значения  $\alpha(i\omega)$  в области  $\omega < I$  останутся практически неизменными. Легко видеть также, что с увеличением  $\omega$  функция  $\alpha(i\omega)$  быстро спадает, если  $f(E) \sim 1$ . Это означает, что неопределенность в  $\mu(E)$  слабо влияет на окончательный результат, что было подтверждено соответствующими численными расчетами.

Таблица 1  
Постоянные Ван-дер-Ваальса  $C_6(AB)$  для атомов щелочных металлов и для водорода (в ат. ед.)

	H	Li	Na	K	Rb	Cs	Метод *
H	6.50	68.9	53.4				B
		67.9	75.1	113	126	149	S
		67	73	100	110	140	D
Li		1460	1380	2000	2090		B
		1460	1580	2610	2930	3540	S
		1390	1470	2290	2510	3160	D
Na			1360	2070	2260	2610	B
			1710	2820	3160	3810	S
			1580	2440	2670	3350	D
K				3380	3800	4560	B
				4730	5320	6440	S
				3820	4190	5300	D
Rb					4430	5450	B
					5980	7240	S
					4600	5820	D
Cs						6830	B
						8790	S
						7390	D

\* B и S — два варианта метода квантового дефекта; D — данные работы [7].

В табл. 1 приведены значения вандерваальсовых постоянных для основных состояний атомов щелочных металлов и для водорода. Результаты получены численным интегрированием выражения (3), (6) на интервале  $0 \leq \omega \leq 2,1$ ; остаток оценивался по асимптотической формуле

$\int_0^\infty \alpha^A(i\omega) \alpha^B(i\omega) d\omega \approx 1/3\omega_0^2$ . Параметры, характеризующие квантовый дефект  $\mu(E)$ , выбраны таким образом, чтобы отклонение энергии от экспериментальных термов было минимальное; значения  $\text{Re}\Omega$ ,  $\text{Im}\Omega$  и  $\rho / \text{Im}\rho=0/$  для различных атомов приведены в табл. 2.

Таблица 2  
Параметры, характеризующие квантовый дефект

	$\text{Re}\Omega$	$\text{Im}\Omega$	$\rho$	$\overline{\delta\mu}$
Li	0.2531	+0.2213	0.01040	$10^{-3}$
Na	-1.6919	-0.9124	-0.9299	$2 \cdot 10^{-3}$
K	-1.5417	-0.8322	-1.6988	$4 \cdot 10^{-3}$
Rb	-1.8429	-1.0081	-3.1664	$8 \cdot 10^{-3}$
Cs	-1.8752	-1.0301	-4.3310	$10^{-2}$

Примечание.  $\overline{\delta\mu}$  — точность интерполяционной формулы (7) в среднем по известным значениям квантового дефекта [7].

Величины  $C_6^B(AB)$  и  $C_6^S(AB)$  в табл. 1 соответствуют двум различным вариантам метода квантового дефекта, как отмечено выше. Для сопостав-



ления в табл. 1 приведены также известные значения  $C_6^D(AB)$ , определенные по совокупности экспериментальных данных по частотам и интенсивностям спектральных линий [5] (оценка  $C_6(AB)$  по прямым экспериментам не надежна [6]). Полученные нами результаты согласуются с [5] в пределах 20%, причем, как правило,  $C_6^B(AB) \leq C_6^D(AB) \leq C_6^S(AB)$ . Наиболее близкое согласие с [5] наблюдается для  $C_6^B(AB)$ , если различие квантовых дефектов атомов  $A$  и  $B$  малое, и для  $C_6^S(AB)$ , если по крайней мере один из атомов  $A$  или  $B$  легкий.

#### Литература

- [1] С. И. Ветчинкин, С. В. Христенко. *Опт. и спектр.*, 25, 650, 1968; *Опт. и спектр.*, 26, 310, 1969.
- [2] А. Ф. Шестаков, С. В. Христенко, С. И. Ветчинкин. *Опт. и спектр.*, 33, 413, 1972.
- [3] D. R. Bates, A. Damgaard. *Phil. Trans.*, A242, 101, 1950.
- [4] A. Burgess, M. J. Seaton. *Mon. Not. Roy. Astr. Soc.*, 120, 121, 1960.
- [5] A. Dalgarno. *Adv. in Chem. Phys.*, 12, 143, 1967.
- [6] A. Dalgarno, W. D. Davidson. *Mol. Phys.*, 13, 497, 1967.
- [7] J. O bert. *Ann. sci. Univ. Besancon, Phys.*, 3, serie, fasc. 11, 27, 1968.

Поступило в Редакцию 11 октября 1973 г.