

прещенной зоне AlH_3 становятся глубже в процессе дальнейшего разложения с одновременным общим увеличением концентрации дефектов [2, 4].

Интересные результаты получены при исследовании изменения спектра излучения родамина Б при фотолизе гидрида алюминия (рис. 2, б). Здесь наряду с тушением люминесценции в длинноволновой части спектра наблюдается возрастание интенсивности излучения в коротковолновой области. Этот результат может явиться следствием того, что адсорбированный краситель переходит при разложении AlH_3 из кислой в основную форму и при этом спектр люминесценции родамина Б смещается в коротковолновую область с одновременным увеличением квантового выхода [8]. Таким образом, при фотолизе гидрида алюминия с адсорбированным родамином Б наблюдаемое изменение спектра люминесценции красителя является следствием двух процессов: появления локальных состояний в полупроводнике и изменения формы красителя. Необходимо отметить, что такому видоизменению родамина Б может способствовать участвующий в фотохимическом процессе гидрид-ион H^- [9], который, рекомбинируя с протоном красителя, образует молекулу водорода. В связи с этим естественно предположить, что родамин Б может увеличивать квантовый выход фотолиза гидрида алюминия.

Литература

- [1] И. А. Акимов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 4, 64, 1959.
- [2] Ю. И. Михайлов, Ю. Г. Галицин, В. В. Болдырев, Ю. Д. Пименов. Опт. и спектр., 45, 1136, 1975.
- [3] Ю. Д. Пименов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 22, 81, 1977.
- [4] М. А. Горяев, Ю. Д. Пименов. Опт. и спектр., 42, 1102, 1977.
- [5] К. Б. Демидов, М. А. Горяев. Опт. и спектр., 45, 1012, 1978.
- [6] И. А. Акимов. В сб.: Спектроскопия фотопревращений в молекулах, 239. «Наука», Л., 1977.
- [7] T. Förster. Disc. Farad. Soc., 27, 7, 1959.
- [8] P. J. Sadkowski, G. R. Fleming. Chem. Phys. Lett., 57, 526, 1978.
- [9] М. А. Горяев, Ю. Д. Пименов. Оптико-механич. промышл., № 9, 50, 1975.

Поступило в Редакцию 28 декабря 1978 г.

УДК 539.184.01

НОВЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА МОМЕНТОВ КОШИ ДЛЯ АТОМНОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ

М. Н. Адамов, А. И. Разгонов и А. В. Тулуб

Динамическими поляризуемостями определяется широкий круг физических явлений, обусловленных взаимодействием атомов со световой волной. Для практических целей часто требуется аналитическое представление зависимости поляризуемости от частоты падающего света. В известной мере удобным является представление поляризуемости рядом Коши

$$\alpha(\omega) = \sum_k \mu_k \omega^{2k}, \quad (1)$$

где ω — круговая частота падающего света, μ_k — k -й момент Коши. Разложение (1) имеет область сходимости, ограниченную ближайшей собственной частотой. Аппроксимация Паде дает возможность расширить область определения функции $\alpha(\omega)$ [1].

В настоящей заметке сообщается о сведении нестационарной задачи к стационарной, что позволяет применить рекуррентную процедуру для вычисления моментов Коши. Эта процедура может быть использована для атомов, состояние валентного электрона которых удовлетворительно

описывается достаточно простым модельным потенциалом. Можно построить и аналог этой процедуры при матричной формулировке задачи. Интерес к этим вопросам вызван в последнее время интенсивным применением метода моментов для построения чебышевских квадратурных формул для $\alpha(\omega)$, которые весьма успешно применяются для расчета сечения фотоэффекта атомов и молекул [2-5], а также для расчета постоянных дисперсионного взаимодействия.

Энергия взаимодействия системы с электрическим полем световой волны может быть записана в виде

$$E = E^{(0)} - \sum_{\alpha} d_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} - \frac{1}{3} \sum_{\alpha, \beta} \Theta_{\alpha\beta} \frac{\partial \varepsilon_{\alpha}}{\partial r_{\beta}} - \dots, \quad (2)$$

здесь ε_{α} , d_{α} и r_{α} — компоненты напряженности внешнего поля, дипольного момента и радиуса-вектора соответственно, $\Theta_{\alpha\beta}$ — компонента квадрупольного момента.

Если атом находится в поле циркулярно поляризованной световой волны, распространяющейся вдоль оси z , то оператор энергии взаимодействия, согласно (2), записывается в виде

$$V(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 [x \cos \omega t + y \sin \omega t] + \frac{\varepsilon_0 k}{3} [\Theta_{xz} \sin \omega t - \Theta_{yz} \cos \omega t] + \dots, \quad (3)$$

k — волновой вектор.

Совершим в уравнении Шредингера каноническое преобразование, соответствующее переходу во вращающуюся систему координат. Оператор энергии H заменяется при этом на H'

$$H' = \exp(i\omega t J_z) H \exp(-i\omega t J_z), \quad (4)$$

J_z — z — компонента оператора момента количества движения. В силу того что $[H_0, J_z] = 0$, получаем следующее уравнение для волновой функции ψ' во вращающейся системе:

$$\left[H_0 + \varepsilon_0 x - \frac{1}{3} \varepsilon_0 k \Theta_{yz} + \dots - \omega J_z \right] \psi' = i \frac{\partial \psi'}{\partial t}. \quad (5)$$

Выделяя в функции ψ' зависимость от времени подстановкой $\psi' = \exp(-iEt) \varphi(\mathbf{r})$, получим, согласно (5), для $\varphi(\mathbf{r})$ стационарное уравнение, которое можно решать с помощью двойной теории возмущений [6], полагая

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{m, n=0}^{\infty} \varepsilon_0^n \omega^m \psi^{(n, m)}(\mathbf{r}), \quad E = \sum_{m, n=0}^{\infty} \varepsilon_0^n \omega^m E^{(n, m)}. \quad (6)$$

Для нахождения динамических поляризуемостей атома достаточно иметь решения уравнения (6), линейные по амплитуде поля. Предположим, что нам известно решение невозмущенной задачи $\psi^{(0, 0)}$ и поправочные функции $\psi_d^{(1, 0)}$, $\psi_q^{(1, 0)}$ для дипольной, квадрупольной частей возмущения соответственно. Уравнения для поправочных функций $\psi_d^{(1, m)}$ и $\psi_q^{(1, m)}$ имеют вид

$$\begin{aligned} [H_0 - E^{(0, 0)}] \psi_d^{(1, m)} &= (J_z + E_d^{(1, m)}) \psi_d^{(1, m-1)}, \\ [H_0 - E^{(0, 0)}] \psi_q^{(1, m)} &= (J_z + E_q^{(1, m)}) \psi_q^{(1, m-1)}. \end{aligned} \quad (7)$$

Динамическая дипольная и квадрупольная поляризуемости определяются соответствующими частями поправки второго порядка к квазиэнергии E , для вычисления которых используются решения уравнений (7).

Решение уравнений (7) для различных m находится по простым рекуррентным соотношениям, которые допускают известную автоматизацию вычислительной процедуры. Это обстоятельство было проверено нами на примере расчета моментов Коши для дипольной и квадрупольной поляризуемости атома водорода в основном состоянии, найденные значения точно совпали с вычисленными ранее другими методами [1, 7]. Заметим,

что применение гидродинамической аналогии квантовой механики [7] связано при переходе к возбужденным состояниям с известными трудностями. В связи с этим в таблице приводятся моменты Коши для возбужденного $2s-2p$ -состояния атома водорода. Эта задача представляет интерес и по той причине, что в ней используется теория возмущений при наличии вырождения. Правильные линейные комбинации волновых функций записываются в виде

$$\psi_I = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2s\sigma} + \psi_{2p\sigma}), \quad \psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2s\sigma} - \psi_{2p\sigma}). \quad (8)$$

Таблица моментов Коши для возбужденных $2s-2p$ -состояний атома водорода

	$2s\sigma$	$2p\sigma$	$2p\pi$
μ_0	$1.20000 \cdot 10^2$	$2.16000 \cdot 10^2$	$1.56000 \cdot 10^2$
μ_1	$2.11200 \cdot 10^4$	$4.09387 \cdot 10^4$	$2.92480 \cdot 10^4$
μ_2	$4.10539 \cdot 10^6$	$8.13154 \cdot 10^6$	$5.81119 \cdot 10^6$
μ_3	$8.27052 \cdot 10^8$	$1.65248 \cdot 10^9$	$1.18131 \cdot 10^9$
μ_4	$1.69141 \cdot 10^{11}$	$3.39286 \cdot 10^{11}$	$2.42582 \cdot 10^{11}$
μ_5	$3.48315 \cdot 10^{13}$	$7.00029 \cdot 10^{13}$	$5.00541 \cdot 10^{13}$
μ_6	$7.19708 \cdot 10^{15}$	$1.44781 \cdot 10^{16}$	$1.03527 \cdot 10^{16}$

Моменты Коши для состояний I и II связаны с моментами Коши для так называемых «спектроскопических» состояний ($2s\sigma$) и ($2p\sigma$) [8] соотношением

$$\mu_k(I) = \mu_k(II) = \frac{1}{2} [\mu_k(2s\sigma) + \mu_k(2p\sigma)]. \quad (9)$$

Вычисленные по формуле (1) значения $\alpha(\omega)$ хорошо согласуются с известными значениями [9, 10]. Описанный выше способ сведения нестационарной теории возмущений к стационарной применим и при расчете продольной поляризуемости молекул с симметрией $C_{\infty v}$.

Литература

- [1] P. W. Langhoff, M. Karplus. In: The Pade Approximant in Theoretical Physics. Ed. G. A. Baker Jr., J. L. Gammel., 1970.
- [2] R. K. Nesbet. Phys. Rev., *A14*, 1065, 1976.
- [3] P. W. Langhoff, C. T. Corcoran, J. S. Sims, F. Weinhold, R. M. Glover. Phys. Rev., *A14*, 1042, 1976.
- [4] P. W. Langhoff, A. E. Orel, T. N. Rescigno, B. V. МсКой. J. Chem. Phys., *69*, 4689, 1978.
- [5] T. N. Rescigno, C. F. Bender, B. V. МсКой, P. W. Langhoff. J. Chem. Phys., *68*, 970, 1978.
- [6] A. Dalgarno, J. T. Lewis. Proc. Roy. Soc., *A233*, 70, 1955.
- [7] F. N. Yousif, V. K. Tondon, G. C. Shulka. Phys. Rev., *A17*, 1296, 1978.
- [8] А. Ф. Шестаков. Опт. и спектр., *44*, 613, 1978.
- [9] М. Н. Адамов, В. К. Каган, Б. И. Орлов. Опт. и спектр., *19*, 300, 1965.
- [10] М. Н. Адамов, М. Д. Бальмаков, Т. К. Ребане. Опт. и спектр., *27*, 189, 1969.

Поступило в Редакцию 26 января 1979 г.