

Из таблицы видно, что H_2 и CO обладают большим дезактивирующим действием, чем инертные газы и азот, что говорит о возможности химических реакций между этими молекулами и молекулами NO .

Измерение значений τ для состояний $E^2\Sigma^+$ и $B^2\Delta$, которые в настоящее время не определены, представляло бы несомненный интерес, так как позволило бы вычислить константы скорости дезактивации K_q для этих состояний и сравнить их с аналогичными константами для состояний $A^2\Sigma^+$ и $B^2\Pi$, известными по литературным данным [5-7].

Литература

- [1] Дж. Калверт, Дж. Питтс. Фотохимия. «Мир», М., 1968.
- [2] Е. Н. Терещенко, Н. Я. Додонова. Опт. и спектр., 39, 772, 1975.
- [3] M. Huber. Helv. Phys. Acta., 37, 329, 1964.
- [4] Н. Я. Додонова. Опт. и спектр., 20, 493, 1966.
- [5] J. Heicklen. J. Phys. Chem., 60, 2456, 1966.
- [6] A. B. Callear, P. M. Wood. Trans. Farad. Soc., 67, 3399, 1971.
- [7] G. Black, R. L. Sharpless, T. G. Slinger, D. C. Lorents. J. Chem. Phys., 62, 4266, 1975.

Поступило в Редакцию 20 июля 1977 г.

УДК 539.184.01

ОБЩАЯ ФОРМУЛА ДЛЯ ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ АТОМА ВОДОРОДА В СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

А. Ф. Шестаков

Задача о поляризуемости атома водорода в штатковском состоянии, которое является правильной линейной комбинацией нулевого приближения в случае взаимодействия с однородным электрическим полем, стало давно достоянием учебников по квантовой механике. Аналогичная задача для атома водорода в произвольном спектроскопическом состоянии nlm позволяет найти низкочастотный предел динамической поляризуемости α_{nlm} и собственно для атома водорода имеет в основном математическое значение. Однако для многоэлектронных атомов, содержащих высоковозбужденный ридберговский электрон, вырождение по l отсутствует и состояния ридберговского электрона с определенным моментом и его проекцией будут являться правильными линейными комбинациями в случае, если сила внешнего поля недостаточна для перемешивания уровней с различными l . Поэтому знание величин α_{nlm} с учетом их зависимости z^{-4} от заряда кулоновского центра, позволяет определить многочисленный комплекс свойств сложного атома в ридберговском состоянии по отношению к внешним полям ввиду пренебрежимой малости вклада электронов атомного остатка в полную поляризуемость по сравнению с вкладом ридберговского электрона. Сюда относятся и собственно поляризуемость, и вычисленные с ее использованием модифицированный дипольный момент, сдвиги частот под действием внешних полей, сечение упругого рассеяния света, оценочные значения констант дисперсионного взаимодействия и напряженности электрического поля, при которой исчезает барьер для ионизации.

Для расчета величин α_{nlm} в литературе используются довольно сложные методы [1, 2], с помощью которых задача решена лишь в ограниченной области значений n и l и притом не всегда правильно. Например, в [2] на основе гравитационного подхода получено $\alpha_{32} = 1012$ ат. ед. вместо точного значения 1012.5 ат. ед. [3]. В данной краткой заметке сообщается о результатах, полученных ранее в [4], где был применен метод штурмовского разложения модифицированной кулоновской функции Грина, свободный от вышеуказанных недостатков, позволивший найти общее выражение для дипольной статической поляризуемости атома водорода α_{nlm} при произвольных значениях n, l, m .

Как известно, величина α_{nlm} определяется следующим образом:

$$\alpha_{nlm} = 2 \langle nlm | \alpha \tilde{G}_{E_n} z | nlm \rangle \quad (1)$$

через модифицированную кулоновскую функцию Грина

$$\tilde{G}_{E_n} = \frac{d}{dE} [(E - E_n) G_E] |_{E=E_n}$$

После интегрирования по угловым переменным выражение (1) приобретает вид

$$\alpha_{nlm} = - \frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)} 2S_{nl}^+ - \frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)} 2S_{nl}^- \quad (2)$$

где величины

$$S_{nl}^{\pm} = \langle nl | r \tilde{g}_{l \pm 1}(E_n) r | nl \rangle \quad (3)$$

определяются матричными элементами с модифицированной парциальной функцией Грина. Воспользуемся штурмовским разложением для $\tilde{g}_l(E_n)$, полученным в [6]; тогда благодаря правилам отбора, приведенным в [6], для матричных элементов r в базисе штурмовских функций из всей бесконечной суммы (3) остается только конечное число членов.¹

Таким образом, имеем

$$S_{nl}^+ = \frac{n^3}{32} \{ (n+l)(n-l-3)(n-l-2)(n-l-1) + \\ + 8(2n+l)^2(n-l-2)(n-l-1) - 8(2n-l)^2(n+l+2)(n+l+1) - \\ - (n-l)(n+l+3)(n+l+2)(n+l+1) \} + \\ + \frac{3n^3}{8} (n^2 - (l+1)^2) \{ -3n + 2(2n-l)(n+l+2) - 2(2n+l)(n-l-2) \}, \quad (4)$$

$$S_{nl}^- = \frac{n^3}{32} \{ (n+l)(n+l-1)(n+l-2)(n-l-1) + \\ + 8(2n-l-1)^2(n+l)(n+l-1) - 8(2n+l+1)^2(n-l)(n-l+1) - \\ - (n-l)(n-l+1)(n-l+2)(n+l+1) \} + \frac{3n^4}{8} (n^2 - l^2)(9-4l). \quad (5)$$

После необходимых упрощений в (4) и (5) для a_{nlm} сразу находим окончательную формулу

$$a_{nlm} = \frac{n^4}{4} (12n^2 + 5n^2l + 3l^3 + 24l^2 + 58l + 42) \frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)} + \\ + \frac{n^4}{4} (7n^2 - 5n^2l - 3l^3 + 15l^2 - 19l + 5) \frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)}. \quad (6)$$

Отметим, что выражение для поляризуемости, усредненной по всем проекциям момента, имеет более компактный вид

$$\bar{a}_{nl} = \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^l a_{nlm} = n^6 + \frac{7}{4} n^4 (l^2 + l + 2). \quad (7)$$

Легко видеть, что из (7) при $l=0$ следует формула, полученная в [2]

$$a_{ns} = n^6 + \frac{7}{2} n^4. \quad (8)$$

В заключение приведем выражения для остальных ненулевых компонент тензора дипольной статической поляризуемости атома водорода в спектроскопическом состоянии

$$\left. \begin{aligned} \langle nlm | x \tilde{G}_{E_n} x | nlm \rangle &= \langle nlm | y \tilde{G}_{E_n} y | nlm \rangle = \\ &= -S_{nl}^+ \frac{(l+1)(l+2) + m^2}{(2l+1)(2l+3)} - S_{nl}^- \frac{l(l-1) + m^2}{(2l-1)(2l+1)}, \\ \langle nlm | x \tilde{G}_{E_n} y | nlm \rangle &= -\langle nlm | y \tilde{G}_{E_n} x | nlm \rangle = i \frac{m}{2l+1} [S_{nl}^+ - S_{nl}^-]. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Из (2) и (9) легко видеть, что шпур тензора поляризуемости не зависит от m и одна треть его величины в точности совпадает с (7).

Изученный в данной работе тензор дипольной поляризуемости атома водорода в спектроскопическом состоянии может рассматриваться как диагональный элемент тензорного оператора поляризуемости при нулевой частоте, введенного в [3]. Используемый метод позволяет получить конечные выражения и для недиагональных элементов этого оператора, поскольку для исчезновения бесконечного суммирования благодаря вышеотмеченным правилам отбора достаточно, чтобы энергетический аргумент модифицированной функции Грина совпадал с энергией только одного из состояний, для которых вычисляется матричный элемент. Более того этим же методом в принципе могут быть получены и выражения в конечном виде как для мультипольных поправок к дипольной поляризуемости, так и для гиперполяризуемостей различных порядков.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность С. И. Ветчинкину и Т. К. Ребане за интерес к работе.

¹ Укажем на аналогию использованного подхода с методом недавно вышедшей работы [6].

- [1] B. I. Laurenzi, D. G. Williams, G. S. Bhatia. *J. Chem. Phys.*, **61**, 2077, 1974.
 [2] K. McDowell. *J. Chem. Phys.*, **65**, 2518, 1976.
 [3] М. Н. Адамов, М. Д. Бальмаков, Т. К. Ребане. В сб.: Теория электронных оболочек атомов и молекул, 259. Вильнюс, 1971.
 [4] А. Ф. Шестаков. Автореф. канд. дисс., МГУ, 1973.
 [5] С. В. Христенко, С. И. Ветчинкин. *Опт. и спектр.*, **31**, 503, 1971.
 [6] M. Bedner. *Phys. Rev.*, **A15**, 27, 1977.

Поступило в Редакцию 20 июля 1977 г.

УДК 539.186 : 546.17

О ФУНКЦИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ СОСТОЯНИЯ $C^3P_u N_2$ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

А. Д. Косоручкина и Е. С. Трехов

В настоящее время нет аналитического выражения, удовлетворительно описывающего экспериментальные функции возбуждения $\sigma_{v_X v_C}(\epsilon_e)$ электронным ударом колебательных уровней v_C состояния C^3P_u с колебательных уровней v_X основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы азота (ϵ_e — энергия электрона). Проведенный анализ экспериментальных работ [1-7] позволил сделать следующие выводы: экспериментально определены функции возбуждения уровней v_C только с одного уровня, квантовое число которого $v_X = 0$; наиболее достоверны функции возбуждения в работах [1, 7]; функции возбуждения $\sigma_{v_X=0 v_C}(\epsilon_e)$ подобны. Сдвиг в положении максимума функций возбуждения в пределах экспериментальных ошибок совпадает для соответствующих функций со сдвигом порога возбуждения по расчетным данным [8].

В связи с изложенным предлагается аппроксимация функции $\sigma_{v_X v_C}(\epsilon_e)$. Для удобства расчетов аппроксимация дается в шкале $\Delta\epsilon_{em}$, где энергия возбуждающих электронов ϵ_e отсчитывается от энергии ϵ_m , соответствующей максимуму функции возбуждения

$$\Delta\epsilon_{em} = \epsilon_e - \epsilon_m. \quad (1)$$

Функция нормируется в максимуме на единицу. Принимается, что область энергии $\Delta\epsilon_{em}$ от максимального ϵ_m до порогового ϵ_k значения составляет 2 эВ

$$\Delta\epsilon_m = \epsilon_m - \epsilon_k = 2 \text{ эВ}. \quad (2)$$

$$\sigma_{v_X v_C}(\Delta\epsilon_{em}) = 0 \text{ при } \Delta\epsilon_{em} \leq -2 \text{ эВ},$$

$$\sigma_{v_X v_C}(\Delta\epsilon_{em}) = \left(1 + \frac{\Delta\epsilon_{em}}{\Delta\epsilon_m}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{em}}{\Delta\epsilon_m}\right) \text{ при } -2 < \Delta\epsilon_{em} < 3 \text{ эВ}, \quad (3)$$

$$\sigma_{v_X v_C}(\Delta\epsilon_{em}) = \left(1 + \frac{\Delta\epsilon_m + \Delta\epsilon_{em}}{\epsilon_m}\right)^{-2} \text{ при } 3 \leq \Delta\epsilon_{em} < 10^2 \text{ эВ}$$

Часть аппроксимации для $-2 < \Delta\epsilon_{em} < 3$ эВ получена по рекомендации [8].

На рис. 1 сравниваются результаты экспериментального определения функции $\sigma_{v_X=0, v_C=0}(\epsilon_e)$ для которой пороговое $\epsilon_k(\text{эВ})$ и максимальные ϵ_m значения (11.02 и 14 эВ) определены с ошибкой ± 0.1 эВ [7] с аппроксимацией по (3). В интервале энергии электронов ϵ_e от 12.2 до 10^2 эВ согласие удовлетворительное.

Аппроксимация (3) позволяет получить аналитические выражения величин $\langle \sigma_{v_X v_C} \rangle$ для усредненного сечения возбуждения $\sigma_{v_X v_C}^{\text{max}}$ электронным ударом уровня v_C с уровня v_X ($\sigma_{v_X v_C}^{\text{max}}$ — сечение в максимуме функции возбуждения, v_e — скорость электрона). Оценки показывают, что при максвелловской функции $f(\epsilon_e)$ и средней энергии электронов $\bar{\epsilon}_e \leq 10$ эВ для определения $\langle \sigma_{v_X v_C} \rangle$ достаточно