

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ СТОЛКНОВЕНИЯМИ С АТОМАМИ ГЕЛИЯ И НЕОНА

Г. К. Иванов

Расчитаны матричные элементы оператора дипольного момента, возникающего при столкновении атома щелочного металла с атомом гелия или неона. Благодаря выполняющемуся для этой задачи условию $|E|\beta \ll 1$, где E — энергия связи валентного электрона, β — поляризуемость возмущающей частицы, при некоторых аппроксимациях невозмущенных атомных волновых функций расчет удается выполнить аналитически. Показано, что зависимость индуцированного дипольного момента от расстояния между частицами является, вообще говоря, немонотонной функцией, имеющей неглубокий минимум примерно в той же области расстояний, в которой имеется минимум потенциала межатомного взаимодействия.

Вопросу о влиянии эффектов давления собственного или инородного газа на спектральные характеристики атомов уделяется большое внимание как в теоретических, так и экспериментальных исследованиях. Такие исследования необходимы для выяснения различных механизмов преобразования поглощаемых квантов света, а также для изучения природы межатомных взаимодействий [1].

Одним из проявлений межатомного взаимодействия в бинарных столкновениях является появление трансляционных ИК спектров, в значительной степени определяющих прозрачность и излучательную способность газов. Начало их систематического исследования положено экспериментальной работой [2]. Существующая достаточно хорошо разработанная теория этого явления [1, 3-8] сводит задачу к определению межатомного взаимодействия и зависимости $\mu(R)$ индуцированного столкновениями дипольного момента от расстояния между частицами (форма ИК спектра представляет собой Фурье-образ корреляционной функции, описывающей временную эволюцию оператора дипольного момента). К настоящему времени зависимости $\mu(R)$ получены приближенными методами квантовомеханического расчета для некоторых пар разнородных атомов инертного газа, пар, содержащих молекулы водорода H_2+H_2 , H_2+He [9, 10], а также $H+He$, $Li+He$ и $Na+He$ [11-13].

В данной работе расчет функции дипольного момента проведен для бинарной системы, содержащей атом щелочного металла и атом инертного газа M ($M=He, Ne$). Атомы гелия и неона относятся к разряду слабо поляризуемых частиц, у которых поляризуемость $\beta \sim 1$ (всюду используется система атомных единиц). При этом благодаря критерию

$$|E|\beta \ll 1, \quad (1)$$

где E — энергия связи валентного электрона, при $R^2 \gg \beta$ возможно построение компактной и вместе с тем достаточно полной теории взаимодействия этих атомов с атомами щелочных металлов как в возбужденных, так и в основном состояниях. Общий способ решения этой задачи изложен в [14], где проведен расчет соответствующих межатомных потенциалов (термов) системы $A-M$. При определении индуцированного диполь-

ного момента возникает новая задача, заключающаяся в исследовании вида волновой функции внешнего электрона в квазимолекуле А—М.

Обозначим через Φ_i , E_i невозмущенные волновые функции и уровни энергии атома щелочного металла. Молекулярную орбиталь внешнего электрона находим из уравнения Липпмана—Швингера

$$\Psi = G\tau\Phi, \quad (2)$$

где G — функция Грина электрона в атоме А.

При условии (1), означающем, что длина волны электрона λ превышает размер r_0 области сильного взаимодействия электрона с возмущающей частицей ($\lambda^2 \gg r_0^2$), оператор сдвига уровней τ может быть заменен на простой локальный оператор t , описывающий рассеяние электрона предельно низкой энергии на атоме инертного газа [14] (свойства этого оператора подробно обсуждаются в [14, 15]). При этом молекулярная орбиталь Ψ_s , соответствующая, например, S -состоянию атома А, может быть представлена суперпозицией всевозможных атомных волновых функций.

$$\Psi_s = \Phi_s + \sum_{i \neq s} a_{si} \Phi_i, \quad (3)$$

где

$$a_{si} = \langle \Phi_s | t | \Phi_i \rangle \frac{1}{E_s - E_i} \ll 1.$$

В системе А—М поглощение возможно на всех частотах атома. В главной серии поглощения наряду с основными линиями должны наблюдаться сателлиты на $S-S^-$, $S-d$, $S-f$ и т. д. переходах. Матричные элементы оператора дипольного момента $\mu_{ss'} = \langle \Psi_s | \hat{D} | \Psi_{s'} \rangle$, описывающие индуцированные переходы между S -состояниями атома щелочного металла, равны

$$\mu_{ss'} = \sum_p \left[\frac{D_{sp} t_{ps'}}{E_{s'} - E_p} + \frac{D_{s'p} t_{ps}}{E_s - E_p} \right], \quad (4)$$

где $D_{sp} = \langle \Phi_s | \hat{D} | \Phi_p \rangle$, а индекс p нумерует P -состояния атома А.

Индукцированный взаимодействием дипольный момент системы А—М в основном состоянии $\mu(R) = \mu_{ss}$ дается выражением

$$\mu(R) = 2 \sum_p \frac{D_{sp} t_{ps}}{E_s - E_p}. \quad (5)$$

Матричные элементы дипольных переходов атома D_{sp} хорошо известны.

Наша же задача заключается в вычислении матричных элементов $t_{sp} = \langle \Phi_s | t | \Phi_p \rangle$, которое удастся выполнить в аналитическом виде, если использовать результаты уже решенной задачи о возмущении S -уровня атома А [14].

Предположим, что билинейную комбинацию волновых функций $\Phi_s \Phi_p$ можно аппроксимировать выражением (здесь Φ_p отвечает состоянию с нулевой проекцией углового момента на ось, соединяющую атомы)

$$\Phi_s(\rho) \Phi_p(\rho) = \frac{1}{4\pi} \sum_k c_k \rho^k e^{-\gamma k \rho} \cos \theta, \quad \cos \theta = \frac{\rho R}{\rho R}. \quad (6)$$

Введем некоторую функцию $f(|\rho + \mathbf{r}|)$ и исследуем ее свойства при малых значениях вектора \mathbf{r} . Производная от этой функции по x -проекции вектора \mathbf{r} на направление \mathbf{R} оси, соединяющей атомы при $r \rightarrow 0$, равна

$$f'_x = \cos \theta f'_\rho.$$

От этого уравнения легко перейти к соотношению

$$e^{-\gamma \rho} \cos \theta = -\frac{1}{\gamma} [e^{-\gamma |\rho + \mathbf{r}|}]'_x, \quad x \rightarrow 0, \quad (7)$$

связывающему функцию, содержащую угловую зависимость, с производной от функции, которая (при смещенном положении начала отсчета) этой зависимости не имеет. Если теперь выражение (6) переписать в виде

$$\Phi_s(\rho) \Phi_p(\rho) = \sum_k (-1)^k c_k \frac{\partial^k}{\partial \gamma_k^k} [e^{-\gamma k^2} \cos \theta], \quad (8)$$

то становится очевидным, что в расчетах матричных элементов локального оператора, связывающего S - и P -состояния атома A , можно воспользоваться соответствующим результатом для S -состояний. Имеем

$$t_{sp} = 2\pi L \Phi_s(\mathbf{R}) \Phi_p(\mathbf{R}) + \beta \sum_k (-1)^k C_k \frac{\partial^k}{\partial \gamma_k^k} F_1(\gamma_k, R), \quad (9)$$

где

$$F_1(\gamma, R) = \frac{\partial}{\partial \gamma} \frac{\partial}{\partial x} F_0(\gamma, R+x), \quad x \rightarrow 0, \quad (10)$$

а F_0 — функция, описывающая смещение S -уровня атома [14]

$$F_0(\gamma, R+x) = -\frac{1}{(R+x)^2} \frac{Z\varphi_-}{8} + \frac{1}{R^2} \left[\frac{1}{Z^2} - \left(\frac{1}{Z} + \frac{1}{Z^2} \right) e^{-Z} \right], \quad Z = \gamma(R+x). \quad (11)$$

Явное выражение для функции $F_1(\gamma, R)$ имеет вид

$$F_1(\gamma, R) = \frac{1}{RZ} \left\{ \frac{1}{8} [(Z^2 - 1)\varphi_- - Z\varphi_+ - 2Z] - \frac{4}{Z^3} + \left(1 + \frac{2}{Z} + \frac{4}{Z^2} + \frac{4}{Z^3} \right) e^{-Z} \right\}, \quad (12)$$

где $\varphi_{\mp} = e^{-Z} \text{Ei}(Z) \mp e^Z \text{Ei}(-Z)$, $\text{Ei}(Z)$ — интегральная показательная функция.

Входящий в (9) параметр L представляет собой длину рассеяния электрона на возмущающем атоме M , т. е. величину, заимствуемую из данных по рассеянию медленных электронов. Отметим, что выражение (9) последовательно учитывает как дальнедействующее (поляризационное) взаимодействие, так и взаимодействие, обусловленное перекрыванием электронных оболочек атомов, что является наиболее важным достоинством нашего расчета. В то же время сама возможность аналитического представления потенциалов межатомного взаимодействия $U(R)$ и функции дипольного момента $\mu(R)$ сильно упрощает анализ конкретных физических процессов.

Отметим, что введением эмпирического параметра L автоматически учитывается обменное взаимодействие, связанное с тождественностью валентного электрона электронам возмущающей частицы M . В этом смысле предлагаемая теория выходит за рамки обычного одноэлектронного приближения, широко используемого в асимптотических расчетах [18]. Вместе с тем полного учета эффектов тождественности в системе $A-M$ нет. Из общих физических соображений можно ожидать, однако, что эти эффекты существенны лишь при таких расстояниях между фрагментами A и M , при которых сравниваются волновые функции внешнего и внутренних электронов атома A . Простое сопоставление орбиталей Na [19, 20] показывает, что пренебрегаемые эффекты вносят вклад, не превышающий нескольких процентов при $R=4$ и долей процента при $R=6$.

При больших межатомных расстояниях $R \gg 1/|E|$

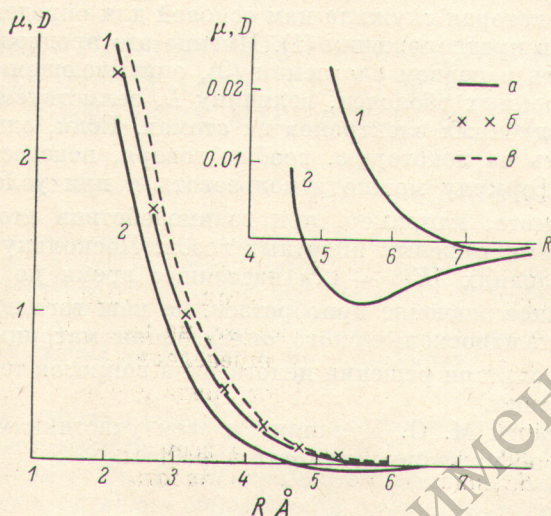
$$F_1(\gamma, R) = -144\gamma/Z^7, \quad (13)$$

чему соответствует $t_{sp} = -(6\sqrt{3}/5) \beta \langle R_s | \rho^3 | R_p \rangle (1/R^7)$, где R_s, R_p — нормированные радиальные волновые функции атома A , и $\mu(R) \sim 1/R^7$ в согласии с общим результатом асимптотической теории [16, 17].

На расстояниях порядка размеров орбиты слабо связанного электрона $R \sim 1/|E|$ зависимость $\mu(R)$ подчиняется более сложному закону, не сводящемуся к простому сложению обменного и дисперсионного ($\sim 1/R^7$) слагаемых.

Судя по данным о силах осцилляторов атомов щелочных металлов, значения D_{sp} в правой части формулы (5) быстро убывают с номером P -уровня. Значения интегралов t_{sp} (как и $\langle R_s | \rho^3 | R_p \rangle$) лимитируются размерами орбиты S -электрона, в результате чего $t_{sp} \sim |E_p|^{3/4}$, также образуют последовательность членов, убывающих с ростом p . Таким образом, при расчете функции $\mu(R)$ можно ограничиться вкладом ближайшего по энергии P -состояния атома

$$\mu(R) = 2D_{sp}t_{ps} \frac{1}{E_s - E_p}. \quad (14)$$



Зависимость дипольного момента $\mu(R)$ в дебаях ($1D = 10^{-18}$ СГСЭ) от межъядерного расстояния в квазимолекулах Na—He (1) и Na—Ne (2).

a — наши расчеты, b и c — данные работ [12, 13] для системы Na—He, полученные по методу самосогласованного поля (б) [12] и в приближении Хартри—Фока без учета возмущения атомных орбиталей при межатомном взаимодействии (с) [13].

Аппроксимирующие коэффициенты в выражении (6) выберем из сравнения с результатом расчета волновых функций в приближении Хартри—Фока [19]. Для атомов Li, Na, K оказывается возможным использовать одночленную аппроксимацию, рекомендуемые значения параметров γ_k и c_k при этом таковы:

$$\left. \begin{aligned} \text{Li: } \gamma_k &= 1.2, \quad c_k = 0.16\delta_{k2}, \\ \text{Na: } \gamma_k &= 1.2, \quad c_k = 0.023\delta_{k3}, \\ \text{K: } \gamma_k &= 1.1, \quad c_k = 0.0040\delta_{k4}. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

δ_{kn} — символ Кронеккера.

Параметры β и L для атомов инертных газов хорошо известны [18]: $\beta = 1.39$, $L = 1.1$ (для He), $\beta = 2.76$, $L = 0.14$ (для Ne).

На рисунке приведена рассчитанная по формулам (14), (9) функция дипольного момента $\mu(R)$ систем Na—He и Na—Ne (при этом сила осциллятора $3S-3P$ -перехода приравнивалась единице). Обращает на себя внимание немонотонный характер зависимости $\mu(R)$. Это знакопеременная функция, имеющая минимум при некотором расстоянии между частицами. Абсолютная глубина минимума $\mu(R)$ в атомных единицах для системы Na—He — $2.5 \cdot 10^{-4}$ и на порядок выше для системы Na—Ne — $4 \cdot 10^{-3}$, что составляет примерно 10% от максимального значения μ , достигаемого при лобовом столкновении атомов Na и Ne с относительной энергией $\epsilon = 10^{-3}$. В этой связи можно говорить о качественной аналогии функций $\mu(R)$ и $U(R)$. Как известно [21, 22], $U_{\min} = 10^{-5}$ при $R \approx 10$ (для системы Na—He) и $U_{\min} \approx 10^{-4}$ при $R \approx 9$ (для системы Na—Ne).

Подобная зависимость $\mu(R)$ объясняется конкуренцией двух типов взаимодействия. Поляризационного притяжения электрона к атому инертного газа и обменного отталкивания, приводящего к эффективному смещению электронного облака в сторону, противоположную возмущающему атому (на рисунке такой полярности диполя соответствует $\mu > 0$). Заметим, что минимум $\mu(R)$ находится в окрестности минимума функции $U(R)$, так что указанная особенность поведения функции дипольного момента может привести к эффектам, отличным от тех, которые ожидаются в случае простой экспоненциальной аппроксимации $\mu(R)$: $\mu(R) = \mu_0 \exp(-R/R_0)$ (такая аппроксимация широко используется при расщеплении спектров поглощения в смесях инертных газов [5, 8, 9]).

Формула (9), которая служила нам основой для определения функции $\mu(R)$, получена в предположении (1). Именно это предположение позволяет использовать в первом слагаемом (9), описывающем эффекты перекрытия электронных оболочек, величину L , заимствуемую из данных по рассеянию медленных электронов на атомах. Если, однако, L в формуле (9) заменить на некоторую, вообще говоря, неизвестную функцию $B_{sp}(R)$, то эту формулу можно использовать и при условии $|E|\beta \sim 1$, которое имеет место, например, при взаимодействии атомов щелочных металлов с атомами тяжелых инертных газов. Поскольку теоретический расчет B_{sp} в условиях $|E|\beta \sim 1$ в настоящее время не представляется возможным, важное значение приобретает, на наш взгляд, задача экспериментального спектроскопического определения матрицы B_{sp} , которая играет важную роль при решении целого ряда вопросов теории межатомного взаимодействия.

Автор благодарен М. О. Буланину и всем участникам руководимого им семинара за обсуждение результатов работы.

Литература

- [1] Спектроскопия взаимодействующих молекул. Сб. под ред. М. О. Буланина, изд. ЛГУ, М., 1970.
- [2] M. F. Crawford, H. L. Welsh, I. L. Locke. Phys. Rev., 75, 1607, 1949.
- [3] R. Kubo. J. Phys. Soc. Japan, 12, 570, 1957.
- [4] C. G. Gray. Can. J. Phys., 46, 135, 1968.
- [5] I. D. Polb, J. L. Hunt. Can. J. Phys., 54, 461, 1976.
- [6] E. D. Cohen. Can. J. Phys., 54, 475, 1976.
- [7] W. K. Hartue, C. G. Gray, J. D. Poll, M. S. Miller. Mol. Phys., 29, 825, 1975.
- [8] М. О. Буланин, В. И. Бухтоярова, М. В. Тонков. В сб.: Теоретическая спектроскопия. М., 1977.
- [9] J. Van Kranendonk. Physica, 24, 375, 1958; 25, 337, 1959.
- [10] R. L. Matche, R. R. Nesbet. Phys. Rev., 160, 72, 1967.
- [11] C. F. Bender, E. R. Davidson. J. Phys. Chem., 70, 2675, 1966.
- [12] H. Krauss, P. Maldonado, A. C. Wahl. J. Chem. Phys., 54, 4944, 1971.
- [13] A. J. Lasey, W. Vuers Brown. Mol. Phys., 27, 1013, 1974.
- [14] Г. К. Иванов. ТЭХ, 14, 610, 1978.
- [15] Г. К. Иванов. Опт. и спектр., 39, 834, 1975.
- [16] W. Vuers, Brown, D. M. Whisnant. Mol. Phys., 25, 1385, 1973.
- [17] D. H. Whisnant, W. Vuers Brown. Mol. Phys., 26, 1105, 1973.
- [18] Б. М. Смирнов. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. Атомиздат, М., 1968.
- [19] X. Б. Гезалов, А. В. Иванова, Н. В. Рабинькина. Изв. АН АзССР, 5, 411, 1968.
- [20] X. Б. Гезалов, А. В. Иванова. Изв. АН АзССР, 1, 11, 1968.
- [21] P. Dehmer, L. Wharton. J. Chem. Phys., 57, 4821, 1972.
- [22] G. H. Carter, D. E. Pritchard, H. Kaplan, T. W. Ducas. Phys. Rev. Lett., 35, 1144, 1975.

Поступило в Редакцию 2 июля 1979 г.