Pis'ma v ZhETF, vol. 103, iss. 1, pp. 62 – 66 © 2016 January 10

Правила соответствия в атомной физике

А. М. Дюгаев[+*], *Е. В. Лебедева*[×1)]

[+]*Институт теоретической физики им. Ландау РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[*]*Max-Plank-Institut for the Physics of Complex Systems, D-01187 Dresden, Germany*

[×]*Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

Поступила в редакцию 5 ноября 2015 г.

Даны обоснование и развитие метода аналитического продолжения Смирнова (ЖЭТФ **47**, 518 (1964)) в атомной физике. Показано, что поляризуемость щелочных атомов α, постоянная их ван-дер-ваальсова взаимодействия C_6 и сила осциллятора перехода в первое P-состояние f_{01} связаны с параметром $\langle r^2\rangle$ и щелью в спектре Δ: $\frac{3}{2}\frac{f}{\Delta} \approx \frac{3}{2}\alpha\Delta \approx (3C_6\Delta)^{1/2} \approx \langle r^2\rangle$. Средний квадрат координаты валентного электрона $\langle r^2\rangle$ в первом приближении имеет водородную зависимость $\langle r^2\rangle_0 = \frac{1}{2}\nu^2(1+5\nu^2)$ от фактора заполнения ν, который определен через первый ионизационный потенциал: $J_1 = \frac{1}{2\nu^2}$.

DOI: 10.7868/S0370274X16010112

1. В атомной физике существует широкий круг явлений, зависящих только от асимптотических характеристик валентного электрона в кулоновском поле атомного остатка [1–3]. С одним из таких явлений мы столкнулись при рассмотрении примесных атомов типа Cs в жидком гелии. Слабосвязанный электрон атома Cs сильно отталкивается от жидкости, что приводит к формированию гигантского по атомным масштабам пузырькового объекта с размером $R_0 \approx 12.4 r_b$. Один атом Cs вытесняет 26 атомов He. Объем пузырька $\approx 10^4$ в атомных единицах. Энергия и размер примесного атома зависят от нескольких постоянных, которые можно найти в справочниках [4, 5]. Рассматривая представленные в них таблицы, мы обратили внимание на явную связь многих атомов с водородом. Принцип соответствия, который мы излагаем ниже, позволяет очень точно определить поляризуемость α одновалентных атомов и постоянные C_6, характеризующие их взаимодействие на больших расстояниях.

2. В области r вне атомного остова волновая функция валентного электрона $\psi(r)$ имеет кулоновский вид [6]

$$\psi(r) = \frac{u(r)}{r}; \quad u'' + (-\gamma^2 + \frac{2}{r})u = 0. \qquad (1)$$

В атомных единицах параметр $\gamma \equiv 1/\nu$ определяется через первый ионизационный потенциал атома J_1:

$$J_1 = \frac{1}{2\nu^2} = \frac{\gamma^2}{2}. \qquad (2)$$

[1)]e-mail: lebedeva@issp.ac.ru

Фактор заполнения ν для одновалентных атомов меняется в интервале $1(\mathrm{H}) < \nu < 1.869\,(\mathrm{Cs})$. Решение уравнения (1) для $u(r)$ на больших расстояниях имеет асимптотику [6]

$$u_\infty(r) = Ar^\nu e^{-\gamma r}\left[1 - \frac{\nu^2(\nu-1)}{2r} + \frac{\nu^3(\nu-1)^2(\nu-2)}{8r^2}\right]. \qquad (3)$$

Постоянная A в (3) определена в [7] методом сшивки квадрата асимптотики (3) с хартри-фоковским приближением для электронной плотности атома на малых r. В работах [7, 8] замечено, что в пределах точности метода параметр A зависит только от фактора заполнения ν, но не от заряда ядра Z. Было аргументировано представление для $A = A(\nu)$ в виде [8]

$$A_0(\nu) = \left(\frac{2}{\nu}\right)^\nu \frac{1}{\nu^{3/2}\Gamma(r)}. \qquad (4)$$

Это выражение получено аналитическим продолжением $A(\nu)$ для атома водорода с целых точек: $\nu = 1, 2, 3, \ldots$ Поправки к зависимости (4) мы найдем вычислением нормировочного интеграла

$$\int_0^\infty u_\infty^2(r)dr = 1. \qquad (5)$$

Для интервала $1 < \nu < 2$ в разложении (3) достаточно учесть первые два члена. Методом перевала можно убедиться в том, что интеграл (5) определяется областью больших $r \approx \nu^2$, а малые r представлены слабо. Из (5) следует связь A и ν:

$$A(\nu) = \left(\frac{2}{\nu}\right)^\nu \frac{1}{\nu[\Gamma(2\nu-1)(1+\Delta_{12})]^{1/2}}, \qquad (6)$$

где $\Delta_{12}(\nu)$ – полином третьей степени:

$$\Delta_{12} = \frac{1}{2}(\nu-1)(\nu-2)(\nu-3). \tag{7}$$

Для сравнения (4) с (6) определим параметр $\lambda_0(\nu)$ выражением

$$A(\nu) = A_0[1+\lambda_0(\nu)]. \tag{8}$$

Малость $\lambda_0(\nu)$ видна по характерным точкам:

$$\lambda_0(1) = \lambda_0(2) = 0;$$

$$\lambda_0\left(\frac{3}{2}\right) = \left(\frac{6\pi}{19}\right)^{1/2} - 1 = -3.9\cdot 10^{-3}.$$

Полезно определить $A(\nu)$ и на интервале $2<\nu<3$, когда в разложении (3) можно учесть третий член. Это приводит к той же зависимости (6) $A = A(\nu)$ с заменой параметра $\Delta_{12}(\nu)$ на $\Delta_{23}(\nu)$:

$$\Delta_{23}(\nu) = \Delta_{12}(\nu) - \frac{1}{4}(\nu-1)^2(\nu-2)^2 + $$

$$+\frac{\nu}{16}\frac{(\nu-1)^3(\nu-2)^2}{2\nu-3}. \tag{9}$$

В характерных точках из (8) получаем

$$\lambda_0(2) = \lambda_0(3) = 0;$$

$$\lambda_0\left(\frac{5}{2}\right) = \left(\frac{480\pi}{1511}\right)^{1/2} - 1 \approx -10^{-3}. \tag{10}$$

Зависимость $\lambda_0(\nu)$ на интервале $0.5 < \nu < 3$ приведена на рис. 1. Малость $\lambda_0(\nu)$ подтверждает

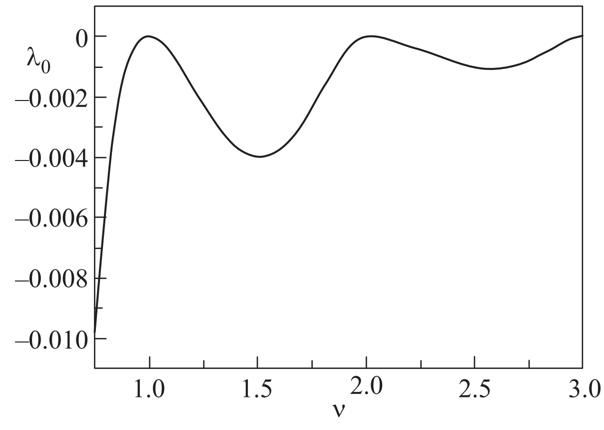

Рис. 1. Зависимость параметра λ_0, определенного в (8), от фактора заполнения ν (2)

аргументацию работ [7, 8], где предложен метод аналитического продолжения по параметру ν.

3. Новые результаты мы получили при вычислении средних значений $\langle r^2\rangle$ и $\langle r\rangle$ по основному состоянию атома:

$$\langle r^2\rangle = \int\limits_0^\infty r^2 u_\infty^2(r)dr;\quad \langle r\rangle = \int\limits_0^\infty r u_\infty^2(r)dr. \tag{11}$$

Метод аналитического продолжения по ν дает для $\langle r^2\rangle$ и $\langle r\rangle$ водородные зависимости [6]

$$\langle r^2\rangle_0 = \frac{1}{2}\nu^2(1+5\nu^2);\quad \langle r\rangle_0 = \frac{3}{2}\nu^2, \tag{12}$$

которые следует рассматривать как первые приближения. Поэтому на интервале $1<\nu<2$ сразу определим малые параметры $\lambda_2(\nu)$ и $\lambda_1(\nu)$:

$$\langle r^2\rangle = \langle r^2\rangle_0[1+\lambda_2(\nu)];\quad \langle r\rangle = \langle r\rangle_0[1+\lambda_1(\nu)]. \tag{13}$$

Вычисление из (11), (3), (1) дает явную зависимость λ_1 и λ_2 от параметров $\nu-1$ и $\nu-2$:

$$\lambda_2(\nu) = \frac{1}{2}\frac{(\nu-1)^2(2-\nu)(3\nu^2-5\nu+1)}{(1+5\nu^2)(1+\Delta_{12})};$$

$$\lambda_1(\nu) = \frac{(\nu-1)^3(2-\nu)}{6\nu(1+\Delta_{12})}. \tag{14}$$

Величина $\Delta_{12}(\nu)$ определена в (7).

В характерной точке $\nu = 3/2$ из (14) получаем

$$\lambda_2\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{931} = 1.07\cdot 10^{-3};$$

$$\lambda_1\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{171} = 5.85\cdot 10^{-3}. \tag{15}$$

Приведем также начальные выражения для $\langle r^2\rangle$ и $\langle r\rangle$ до выделения малых параметров λ_1 и λ_2:

$$\langle r^2\rangle = \frac{\nu^2(2\nu-1)}{4(1+\Delta_{12})}[(3\nu+1-\nu^2)^2+2\nu+1];$$

$$\langle r\rangle = \frac{(2\nu-1)}{4(1+\Delta_{12})}[\nu(\nu-3)^2+2]. \tag{16}$$

Сравнение (14), (16) показывает целесообразность определения первого приближения $\langle r^2\rangle_0$ в (13). В (16) величина $1+\Delta_{12}$ входит как общий множитель, а в (14) определяет только значение поправок $\lambda_1(\nu)$ и $\lambda_2(\nu)$. Определим среднее значение отрицательной степени r:

$$\langle 1/r\rangle = \int\limits_0^\infty \frac{u_\infty^2(r)}{r}dr = \frac{1}{\nu^2}[1+\lambda_{-1}(\nu)],$$

$$\lambda_{-1}(\nu) = \frac{1}{2}\frac{(\nu-1)(\nu-2)}{(1+\Delta_{12})};\ \lambda_{-1}\left(\frac{3}{2}\right) = -\frac{2}{19} = -0.105. \tag{17}$$

Сравнивая (14), (15) и (17), видим, что поправки к первому приближению средних значений уменьшаются с ростом степени r.

Интересно сравнить наш новый результат (12) с хартри-фоковским расчетом, приведенным в [4, 5]. Для легких атомов имеет место их качественное согласие. Однако для Rb и Cs различие достигает 40 %. По-видимому, это связано с плохим определением нормировочной постоянной A (3) методом Хартри–Фока. Отношение $\langle r^2\rangle/\langle r\rangle$ не содержит параметра A, и данные [4, 5] близки к зависимости $\frac{\langle r^2\rangle_0}{\langle r\rangle_0} = \frac{1}{3}(1 + 5\nu^2)$, что видно из рис. 2. Следует отметить, что метод Хартри–Фока по

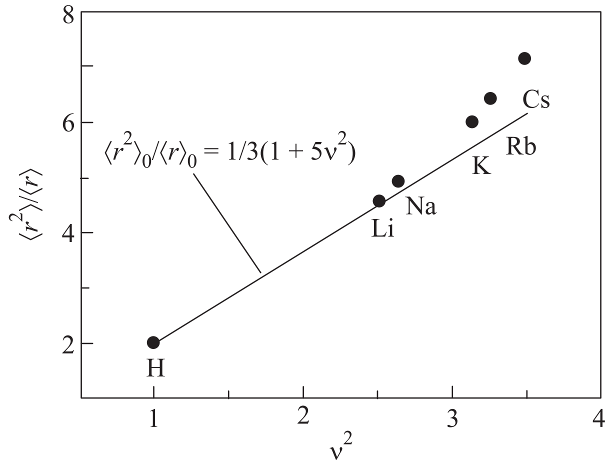

Рис. 2. Сравнение отношения $\langle r^2\rangle_0/\langle r\rangle_0$, определенного в (12), с данными расчета методом Хартри–Фока [4, 5]

своей сути приспособлен для определения энергии основного состояния, а не волновой функции атома в асимптотической области r.

Значения A из (8), $\langle r^2\rangle$, $\langle r^2\rangle_0$ из (12)–(14) приведены в табл. 1. Учет отличия $\langle r^2\rangle$ от $\langle r^2\rangle_0$ иногда необходим при сравнении значений параметров, полученных на опыте, с их расчетными значениями с точностью, лучшей 0.5 %.

4. Замечательной чертой щелочных атомов является резонансность перехода из S- в ближайшее P-состояние [9, 10]. Он происходит без изменения главного квантового числа n с силой осциллятора f_{01}, близкой к единице. Спин-орбитальное взаимодействие слабо расщепляет энергию взаимодействия Δ на $\Delta_{1/2}$ и $\Delta_{3/2}$. Интенсивности переходов в $P_{3/2}$ и $P_{1/2}$ соотносятся как 2 к 1. Значения f_{01}, $\Delta \equiv \Delta_{1/2}$ и $\Delta_{3/2}$ приведены в табл. 1 на основе [4, 5]. Малость Δ означает, что основное состояние щелочных атомов почти вырождено. Это приводит к гигантским величинам поляризуемости атома α и константы

Таблица 1. Параметры щелочных атомов в атомных единицах

Атом	H	Li	Na	K	Rb	Cs
n	1	2	3	4	5	6
ν	1	1.587	1.626	1.770	1.805	1.869
$\langle r^2\rangle$	3	17.17	18.86	26.25	28.33	32.44
$\langle r^2\rangle_0$	3	17.12	18.80	26.10	28.17	32.26
A	2	0.81	0.753	0.571	0.532	0.467
α	4.5	164	162.5	293	319	400
C_6	6.5	1390	1540	3880	4700	7320
$\Delta \equiv \Delta_{1/2}$	0.375	0.068	0.0772	0.0592	0.0574	0.0511
$\Delta_{3/2}$	0.375	0.068	0.0772	0.0595	0.0585	0.0535
f_{01}	0.416	0.753	0.972	1.031	1.089	1.208

ван-дер-ваальсова взаимодействия C_6. Наш расчет основан на выделении главного вклада резонансного перехода $nS \to nP$. Для поляризуемости α это приводит к двойному неравенству

$$\frac{f_{01}}{\Delta^2} < \alpha = \Sigma_n \frac{f_{0n}}{\Delta_{0n}^2} < \frac{2}{3}\frac{\langle r^2\rangle}{\Delta}, \tag{18}$$

где $\Delta \equiv \Delta_{01}$ – щель в спектре. Правое неравенство [9, 11] основано на связи $\langle r^2\rangle$ с полным набором функций электрона $|n\rangle$ [12]:

$$\langle r^2\rangle = \Sigma_n \langle 0|\mathbf{r}|n\rangle\langle n|\mathbf{r}|0\rangle. \tag{19}$$

Из (18) и значений Δ, α, $\langle r^2\rangle$, f_{01}, приведенных в таблице, получаем

$$\begin{aligned} \mathrm{H}: &\quad 2.96 < 4.5 < 5.33,\\ \mathrm{Li}: &\quad 162.8 < 164 < 168.3,\\ \mathrm{Na}: &\quad 163.1 < 162.5 < 162.9. \end{aligned} \tag{20}$$

Для H неравенство (20) не информативно, а для Li и Na приводит к двум приближенным равенствам:

$$\alpha = \frac{2}{3}\frac{\langle r^2\rangle}{\Delta};\ f_{01} = \frac{2}{3}\Delta\langle r^2\rangle. \tag{21}$$

С учетом определения силы осциллятора f_{01} [9]:

$$f_{01} = \frac{2}{3}\Delta\langle 0|\mathbf{r}|1\rangle\langle 1|\mathbf{r}|0\rangle, \tag{22}$$

второе неравенство означает, что в сумме по состояниям (19) достаточно удержать один главный член, отвечающий резонансному переходу $nS \to nP$.

Выражения (21) нарушаются спин-орбитальным взаимодействием, которое расщепляет щель Δ на $\Delta_{1/2}$ и $\Delta_{3/2}$. Однако произведение αf_{01}, не содержащее щели Δ, слабо зависит от этого эффекта. На рис. 3 представлена связь произведения αf_{01} с

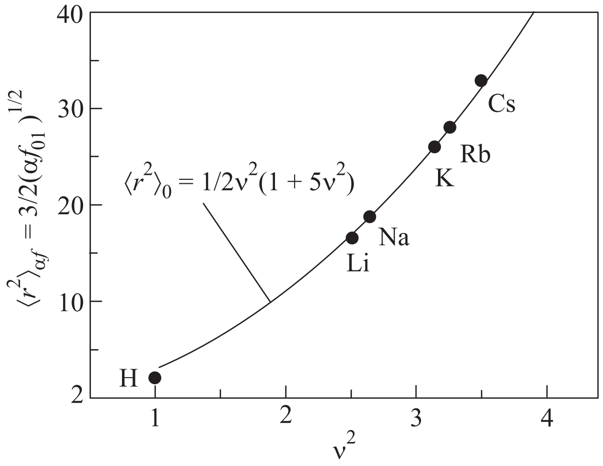

Рис. 3. Зависимость параметра $\langle r^2\rangle_{\alpha f}$, определенного в (23), от ν^2 (2)

параметром $\langle r^2\rangle_0$, определенным нами в (12):

$$\frac{3}{2}(\alpha f_{01})^{1/2} \equiv \langle r^2\rangle_{\alpha f} \approx \frac{1}{2}\nu^2(1+5\nu^2). \tag{23}$$

5. Взаимодействие двух атомов, i и j, имеющих нулевой орбитальный момент, на больших расстояниях r характеризуется матрицей C_{ij} [6]:

$$V_{ij} = -\frac{C_{ij}}{r^6};\quad C_{ij} = \frac{2}{3}\Sigma_{n,m}\frac{(|\langle 0|\mathbf{r}_i|n\rangle|^2|\langle 0|\mathbf{r}_j|m\rangle|^2}{\Delta_{i0m}+\Delta_{j0n}}, \tag{24}$$

где Δ_{i0m} и Δ_{j0n} – энергии возбуждений атомов i и j. На основе (19), (22) можно получить для щелочных атомов аналогичные (18) неравенства:

$$\frac{3}{2}\frac{f_i f_j}{\Delta_i\Delta_j(\Delta_i+\Delta_j)} \le C_{ij} \le \frac{2}{3}\frac{\langle r^2\rangle_i\langle r^2\rangle_j}{\Delta_i+\Delta_j}. \tag{25}$$

Здесь Δ_i, Δ_j – щели в спектре атомов, т.е. энергии переходов в первые состояния, а f_i, f_j – их силы осцилляторов. Для водорода (i, j – H) неравенство (25) не представляет интереса: $2.5 < 6.5 < 8$. Однако для щелочных атомов неравенства (25) являются, фактически, равенствами. В самом деле, на основе данных [4, 5] для C_{ij} и значений Δ_i, f_i, $\langle r_i^2\rangle$, приведенных в табл. 1, из (25) имеем

$$\begin{aligned} &\text{Li, Li:} && 1352 < 1390 < 1445,\\ &\text{Na, Na:} && 1540 < 1540 < 1536,\\ &\text{Li, Na:} && 1440 < 1460 < 1487. \end{aligned} \tag{26}$$

Рассогласование неравенств (20) и (26) для Na связано, по-видимому, с завышенным на 0.2 % значением $f_{01} = 0.972$. Если на основе (21) исключить из (25) параметры f_i и $\langle r^2\rangle$, то оба равенства (25) приведут к эмпирической формуле Лондона [13]

$$C_{ij} = \frac{3}{2}\alpha_i\alpha_j\frac{\Delta_i\Delta_j}{\Delta_i+\Delta_j}. \tag{27}$$

Так же как и в (23), полезно умножить диагональную часть матрицы C_{ij} (25) на f_{01} (21), определив параметр $\langle r^2\rangle_{Cf}$:

$$C_{ii} = \frac{1}{3}\frac{(\langle r^2\rangle)^2}{\Delta};\ f_{01} = \frac{2}{3}\Delta\langle r^2\rangle;\ \langle r^2\rangle_{Cf} \equiv \left(\frac{9}{2}C_{ii}f_{01}\right)^{1/3}. \tag{28}$$

На рис. 4 видно, что $\langle r^2\rangle_{Cf}$ для щелочных металлов мало отличается от $\langle r^2\rangle_0$, определенного нами в (12).

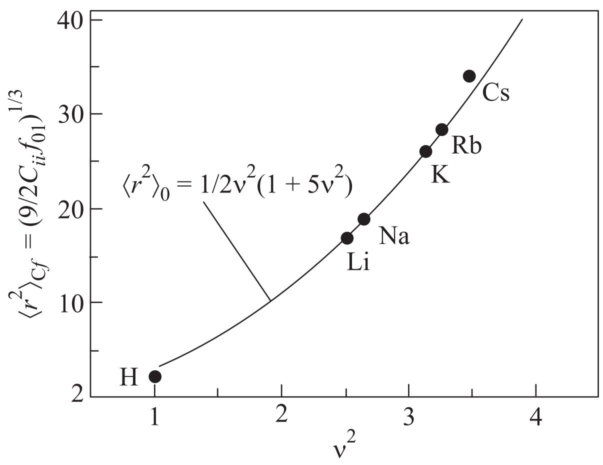

Рис. 4. Зависимость параметра $\langle r^2\rangle_{Cf}$, определенного в (28), от ν^2 (2)

6. Главный результат настоящей работы состоит в установлении правил соответствия для щелочных атомов. Поляризуемость атома α, сила осциллятора f_{01} перехода в первое P-состояние и постоянная C_6 связаны со средним значением квадрата координаты валентного электрона $\langle r^2\rangle$ и щелью в спектре Δ: $\frac{3}{2}\frac{f}{\Delta} = \frac{3}{2}\alpha\Delta = (3C_6\Delta)^{1/2} = \langle r^2\rangle$. Параметр $\langle r^2\rangle$ имеет в первом приближении водородную зависимость $\langle r^2\rangle_0 = \frac{1}{2}\nu^2(1+5\nu^2)$ от фактора заполнения ν, определенного через первый ионизационный потенциал $J_1 = \frac{1}{2\nu^2}$.

Работа поддержана грантом РФФИ # 13-02-00178.

1. Е. Е. Никитин, *Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах*, Химия, М. (1970).
2. Б. М. Смирнов, *Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме*, Атомиздат, М. (1968).

3. Б. М. Смирнов, *Асимптотические методы в теории атомных столкновений*, Атомиздат, М. (1973).
4. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, Атомиздат, М. (1980).
5. A. A. Radzig and B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions*, Springer Verlag, Berlin (1986).
6. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, М. (1989).
7. Б. М. Смирнов, ЖЭТФ **47**, 518 (1964).
8. А. В. Евсеев, А. А. Радциг, Б. В. Смирнов, Опт. и спектроскоп. **44**(5), 833 (1978).
9. Г. Бете и Э. Солпитер, *Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами*, Физматлит, М. (1960).
10. B. Trumpy, Z. Phys. **61**, 54 (1930).
11. Б. М. Смирнов, *Физика атома и иона*, Энергоатомиздат, М. (1986).
12. П. Дирак, *Основы квантовой механики*, М.; Л., ГТТИ (1947).
13. F. London, Z. Phys. **63**, 245 (1930).