

Новые качественные результаты теории атома

А. М. Дюгаев⁺, Е. В. Лебедева^{*1)}

⁺ Институт теоретической физики им. Ландау РАН, 142432 Черногловка, Россия

^{*} Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черногловка, Россия

Поступила в редакцию 11 сентября 2016 г.

После переработки 22 сентября 2016 г.

Поляризуемость многих атомов и положительных ионов α связана с их щелью в спектре Δ и валентностью m соотношением $\alpha\Delta^2 \cong m$ (в атомных единицах). Параметр Δ отвечает дипольному переходу из основного S -состояния в первое возбужденное P -состояние без изменения главного квантового числа n . Это соотношение имеет место для одновалентных Na, K, Rb, Cs, Fr ($m = 1$) и для двухвалентных ($m = 2$) Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Yb, Hg атомов. Для положительных ионов указанная связь согласуется с опытом, когда $m = 1$: Mg^+, Ca^+ и $m = 2$: Al^+, Ga^+ . Определена поляризуемость α атомов и ионов типа Zn^+, In^+, Tl^+ , для которых нет опытных данных. Предложен также метод расчета α для ионов типа C^{++}, Al^{++}, Si^{++} и $Si^{+++}, P^{+++}, As^{+++}$, основанный на приближенной связи $\alpha \cong (2/3\langle r^2 \rangle_0)^2/m$ с параметром $\langle r^2 \rangle_0$, определенным через валентность m , заряд атомного или ионного остатка q и ионизационный потенциал $J_q = \frac{q^2}{2\nu_s^2}$, $\langle r^2 \rangle_0 = \frac{m}{2q^2}\nu_s^2(1 + 5\nu_s^2)$. Водородная зависимость $\langle r^2 \rangle_0$ от параметра ν_s получена аналитическим продолжением с целых значений $\nu_s = 1$ и $\nu_s = 2$. Дана вариационная оценка для постоянной Ван-дер-Ваальса, характеризующей взаимодействие двух сферически-симметричных атомов на больших расстояниях.

DOI: 10.7868/S0370274X16210025

1. Асимптотические методы теории атома успешно применяются для расчета тех характеристик валентных электронов, которые слабо зависят от свойств атомного остатка [1–5]. В [6] мы обосновали правила соответствия между свойствами одновалентных сферически симметричных атомов (Li–Cs) и водорода H. В частности, была установлена связь поляризуемости атома α и щели в спектре Δ , отвечающей переходу валентного s электрона в первое возбужденное p – состояние без изменения главного квантового числа n

$$\frac{3}{2}\alpha\Delta \cong \langle r^2 \rangle. \quad (1)$$

Здесь и ниже мы пользуемся атомными единицами. Для среднего значения квадрата координаты валентного электрона $\langle r^2 \rangle$ была получена “водородная” связь с первым ионизационным потенциалом атома J_1 [5, 6]

$$\langle r^2 \rangle \cong \langle r^2 \rangle_0 = \frac{1}{2}\nu_s^2(1 + 5\nu_s^2), \quad J_1 = \frac{1}{2\nu_s^2}. \quad (2)$$

Формула (2) есть аналитическое продолжение водородной зависимости $\langle r^2 \rangle_0$ от параметра ν_s [7] с целых точек $\nu_s = 1, 2$ на широкий интервал, характерный для одновалентных (H–Cs) атомов: $1 < \nu_s < 1.869$.

Параметр $\langle r^2 \rangle$ может быть рассчитан также и методом псевдопотенциала [8], который подбирается так, чтобы получить опытные значения энергии основного состояния J_1 и щели в спектре Δ . Сравнение результатов такого расчета $\langle r^2 \rangle_{\text{comp}}$ с $\langle r^2 \rangle_0$ (2), приведенное в табл. 1, указывает на слабую зависимость

Таблица 1

Атом	$\langle r^2 \rangle_{\text{comp}}$	$\langle r^2 \rangle_0$	$\langle r^4 \rangle_{\text{comp}}$	$\langle r^4 \rangle_0$	ν_s
H	3	3	22.5	22.5	1
Li	17.29	17.18	537	538	1.587
Na	18.99	18.84	640	641	1.626
K	26.54	26.12	1184	1177	1.770
Rb	28.71	28.15	1387	1357	1.805
Cs	33.06	32.26	1806	1750	1.869

результата от вида псевдопотенциала и свойств атомного остатка. Разумеется, это утверждение носит общий характер, что видно из сравнения $\langle r^4 \rangle_{\text{comp}}$ [8] с водородной зависимостью [7]

$$\langle r^4 \rangle_0 = \frac{1}{8}\nu_s^2(\nu_s^4 + 105\nu_s^2 + 12).$$

2. Ниже мы дадим обобщение формул (1), (2) для большого множества одновалентных и двухвалентных атомов и положительных ионов

$$\langle r^2 \rangle \cong \langle r^2 \rangle_0 = \frac{m}{2q^2}\nu_s^2(1 + 5\nu_s^2), \quad J_q = \frac{q^2}{2\nu_s^2}. \quad (3)$$

¹⁾e-mail: lebedeva@issp.ac.ru

Здесь m – валентность атома или иона ($m = 1$ или $m = 2$), q – заряд атомного или ионного остатка (для атома A $q = 1$, для иона A^+ $q = 2$, для иона A^{++} $q = 3$ и т.д.); J_q – ионизационный потенциал, который определяет параметр ν_s . Значения J_q приведены в справочниках [9, 10]. Обоснованием (3) является анализ двойного неравенства [11]

$$\left(\frac{2}{3}\langle r^2 \rangle\right)^2 \frac{1}{m} < \alpha < \frac{2}{3} \frac{\langle r^2 \rangle}{\Delta}. \quad (4)$$

Оно следует из определения

$$\alpha = \frac{2}{3} \frac{\sum_{\beta} |\langle 0|\mathbf{r}|\beta \rangle|^2}{\Delta_{0\beta}}, \quad (5)$$

двух правил сумм

$$\frac{2}{3} \sum_{\beta} |\langle 0|\mathbf{r}|\beta \rangle|^2 \Delta_{0\beta} = m, \quad \sum_{\beta} |\langle 0|\mathbf{r}|\beta \rangle|^2 = \langle r^2 \rangle \quad (6)$$

и выделения главного вклада резонансного перехода ($nS \rightarrow nP$) с $\Delta \equiv \Delta_{01}$.

Из (4) следует двойное неравенство для $\langle r^2 \rangle$

$$\frac{3}{2} \alpha \Delta < \langle r^2 \rangle < \frac{3}{2} (\alpha m)^{1/2}. \quad (7)$$

Следствием выражений (4), (7), которые, как это видно из табл. 2, дают узкий диапазон для $\langle r^2 \rangle_0$,

Таблица 2

	$\langle r^2 \rangle_0$	$\langle r^2 \rangle_{\text{comp}}$ [8]
H	$2.53 < 3 < 3.18$	3
Be	$11 < 12.75 < 13.04$	11.57
Na	$18.85 < 18.84 < 19.13$	18.99
Mg	$17.13 < 17.58 < 17.93$	17.64
Mg ⁺	$8.44 < 8.64 < 8.83$	
Ca	$27.28 < 27.06 < 27.55$	26.57

являются простые приближенные равенства, связывающие поляризуемость атома или иона α , щель в спектре Δ и валентность m с параметром $\langle r^2 \rangle_0$

$$\alpha \cong \frac{m}{\Delta^2}; \quad \langle r^2 \rangle_{\Delta} \equiv \frac{3m}{2\Delta} \cong \langle r^2 \rangle_0; \quad (8)$$

$$\langle r^2 \rangle_{\alpha} \equiv \frac{3}{2} (\alpha m)^{1/2} \cong \langle r^2 \rangle_0.$$

Таблица 2 составлена на основе опытных данных, приведенных в [9–11, 13], в ней также содержатся значения $\langle r^2 \rangle_{\text{comp}}$, рассчитанные методом псевдопотенциала. Близость значений $\langle r^2 \rangle_0$ и $\langle r^2 \rangle_{\text{comp}}$ и является подтверждением справедливости формулы (3), связывающей $\langle r^2 \rangle_0$ и m при $m = 2$. Выраженная формулой (3) связь $\langle r^2 \rangle_0$ с зарядом атомного остатка q

тривиальна, она есть следствие выбора атомной системы единиц.

3. Связь между α , Δ и m (8) не содержит параметра $\langle r^2 \rangle_0$ и заряда атомного остатка q . По этой причине ее следует считать фундаментальным соотношением между наблюдаемыми характеристиками атома или иона. На рис. 1 представлены значения ве-

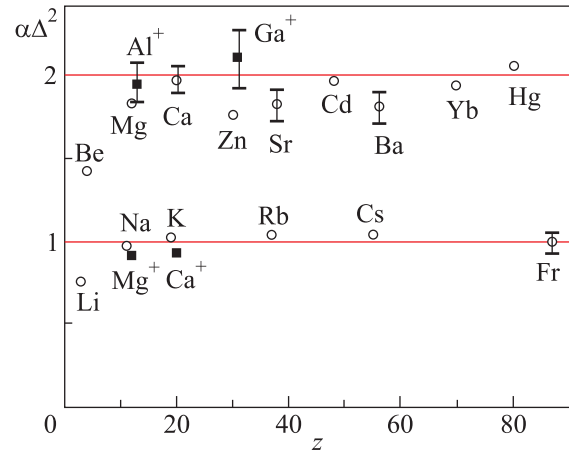


Рис. 1. (Цветной онлайн) Фундаментальная зависимость параметра $\alpha\Delta^2$ от атомного номера z , формулы (8), (11)

личины $\alpha\Delta^2$ на основании данных из [9–11, 13] у атомов A ($q = 1$) и ионов A^+ ($q = 2$), для которых измерены или рассчитаны как поляризуемость α , так и щель в спектре Δ . Видна слабая зависимость $\alpha\Delta^2$ от положения атома или иона в таблице Менделеева, и очень четко прослеживается зависимость от валентности $m = 1$, $m = 2$. Характерен Fr ($z = 87$), для которого измерена $\Delta = 0.0558$ и рассчитана $\alpha = 317.8$ (5%) [11], а $\alpha\Delta^2 = 0.99 \cong 1$.

4. Второе соотношение (8) $\langle r^2 \rangle_{\Delta} \cong \langle r^2 \rangle_0$ не содержит явно параметров α и q . Поэтому удобно выбрать $\langle r^2 \rangle_0$ за независимую характеристику атома или иона. На рис. 2 представлена зависимость $\langle r^2 \rangle_{\Delta}$ от $\langle r^2 \rangle_0$ для некоторых одновалентных и двухвалентных атомов и ионов. Характерно, что для синглетного основного состояния ($m = 2$) равенство $\langle r^2 \rangle_{\Delta} = \langle r^2 \rangle_0$ выполняется лучше, чем для одновалентных атомов. Это связано с эффектами спин-орбитального взаимодействия, которые расщепляют Δ на $\Delta_{1/2}$ и $\Delta_{3/2}$, если $m = 1$ [6, 12]. На основе (3), (4) можно получить оценку для отношения $\frac{\Delta}{J_q}$

$$\frac{\Delta}{J_q} < \frac{6}{1 + 5\nu_s^2}, \quad \nu_s^2 = \frac{q^2}{2J_q}. \quad (9)$$

Для синглетного основного состояния неравенство (9) близко к равенству, что приводит к нетривиаль-

Таблица 3

z		m	q	α_e	α_T	α_{comp}
6	C ⁺⁺	2	3	3.9	3.4	4.51–7.9
11	Na	1	1	162.7 (0.12%)	167.6	
12	Mg	2	1	71.55	78.4	71.53
12	Mg ⁺	1	2	34.62	37.9	33.9
13	Al ⁺	2	2	24.3–28	26.89	
13	Al ⁺⁺	1	3		12.86	13.8; 8.12
14	Si ⁺⁺	2	3	12.2–14.0	13.62	12.6
14	Si ⁺⁺⁺	1	4	6.86	6.36	7.22
15	P ⁺⁺⁺	2	4		7.63	7.16
19	K	1	1	292.8 (2%)	285.7	197.7; 290
20	Ca	2	1	168.7 (8%)	172	154
20	Ca ⁺	1	2	70.89	75.9	40.3
29	Cu	1	1		51.8	41.8 (6%)
30	Zn	2	1	38.8; 47.8	44.1	
31	Ga ⁺	2	2	18.1–22.5	19.29	18; 20.4
30	Zn ⁺	1	2		20.5	25, 45
32	Ge ⁺⁺	2	3		12.56	10–12.7; 11.4
33	As ⁺⁺⁺	2	4		8.46	8.24
37	Rb	1	1	319.2 (2%)	304.4	250.3
38	Sr	2	1	186.2 (8%)	204	230; 132.8
47	Ag	1	1		55.2	48.6 (25%)
48	Cd	2	1	49.66 (3%)	50.5	48.6; 62.06
49	In ⁺	2	2		24.25	28.93
50	Sn ⁺⁺	2	3		19.64	17.75
55	Cs	1	1	400.94 (0.13%)	385.5	310; 316.9
56	Ba	2	1	267.9 (8%)	295	330; 173.1
70	Yb	2	1	148.5	153.4	141.7 (25%)
80	Hg	2	1	33.87 (1%)	32.9	38.5
81	Tl ⁺	2	2		16.82	
87	Fr	1	1		322	317 (5%)
88	Ra	2	1		226	258 (25%)

ной связи щели Δ и потенциала ионизации J_q при $q = 1$ и $q = 2$.

5. Третье соотношение (8) $\langle r^2 \rangle_\alpha \cong \langle r^2 \rangle_0$ не содержит явно Δ и q . Зависимость $\langle r^2 \rangle_\alpha$ от $\langle r^2 \rangle_0$ представлена на рис. 3 для $m = 1$ и $m = 2$. Интересно, что подставив в это соотношение выражение для $\langle r^2 \rangle_0$ из формулы (2), можно приближенно определить поляризуемость ионов со значениями $q = 3$ и $q = 4$, для которых нет опытных данных для щели Δ .

$$\alpha_T \cong \left(\frac{2}{3} \langle r^2 \rangle_0 \right)^2 \frac{1}{m}. \quad (10)$$

В сочетании с фундаментальной связью α с Δ и m для $q = 1$ и $q = 2$

$$\alpha_T = \frac{m}{\Delta^2} \quad (11)$$

можно рассчитать поляризуемость тех атомов и ионов, у которых она измерена с плохой точностью

или вообще не измерена. Найденные нами значения α_T (10), (11) приведены в табл. 3, где они сравниваются с опытными данными α_e и рассчитанными другими методами α_{comp} [12, 13]. Поляризуемость легких атомов измерена с хорошей точностью. Для них, следуя Смирнову [11], можно определить интервал α_T на основе неравенств (4), значений $\langle r^2 \rangle_0$ из табл. 2 и справочных данных для Δ [9, 10]. Сравнение средней поляризуемости $\overline{\alpha_T}$ с опытными данными α_e представлено в табл. 4. Видно, что точность предлагаемой нами теории растет с уменьшением щели Δ . Точность фундаментального соотношения (11) увеличивается с ростом атомного номера z , что видно для Mg, Mg⁺, Na, Ca (табл. 3, 4).

6. Кроме поляризуемости α представляет интерес определение константы Ван-дер-Ваальса C_{ij} , характеризующей взаимодействие атомов i, j , имеющих валентности m_i и m_j , на больших расстояниях

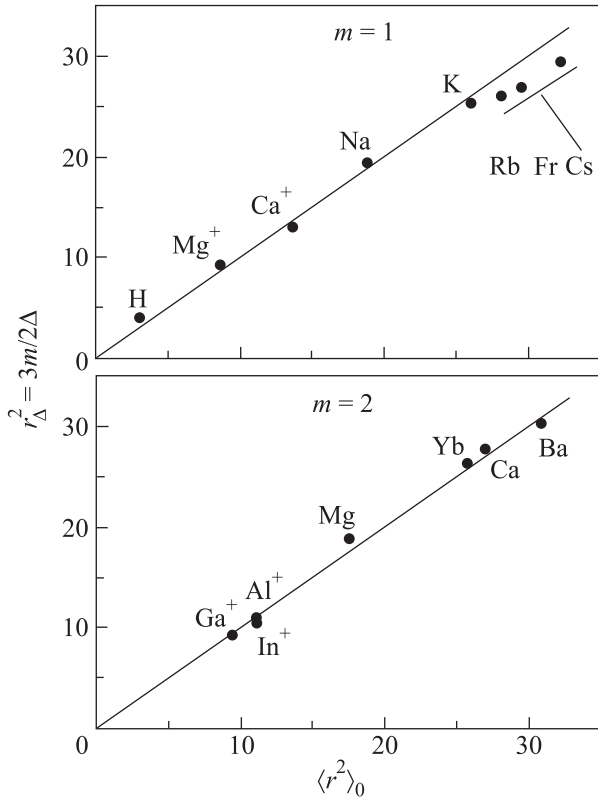


Рис. 2. Иллюстрация связи параметров $\langle r^2 \rangle_\Delta$ и $\langle r^2 \rangle_0$, формула (8)

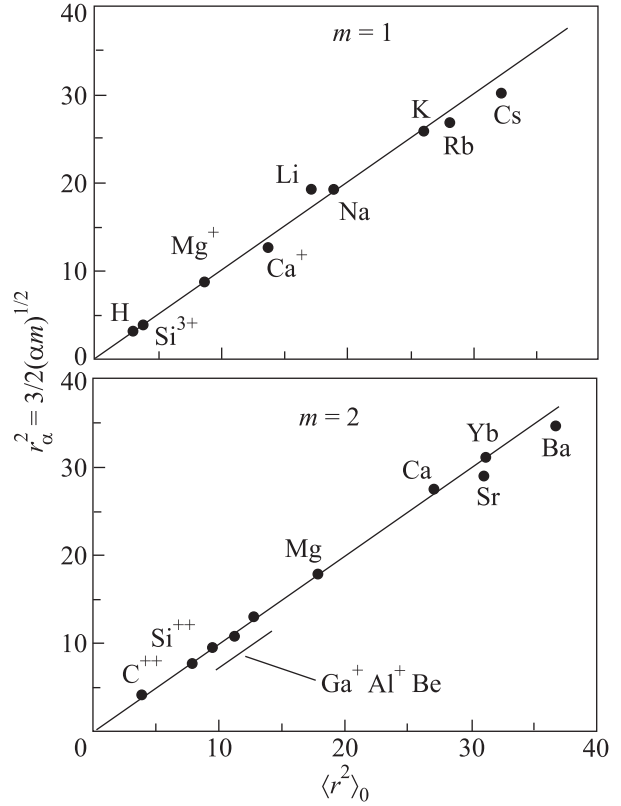


Рис. 3. Иллюстрация связи параметров $\langle r^2 \rangle_\alpha$ и $\langle r^2 \rangle_0$, формула (8)

Таблица 4

	m	q	α_e	α_T	$\overline{\alpha_T}$	Δ
H	1	1	4.5	4–5.33	4.67	0.375
Be	2	1	37.8	36.13–43.8	40	0.1939
Na	1	1	162.7	157.8–162.7	160.2	0.0772
Mg	2	1	71.55	68.67–73.39	71.02	0.1597
Mg ⁺	1	2	34.62	33.18–35.45	34.42	0.1625
Ca	2	1	168.7	162.7–167.3	165	0.1078

$V_{ij} = -\frac{C_{ij}}{r^6}$. Для двух атомов с нулевым орбитальным моментом мы исходим из определения [7, 12]:

$$C_{ij} = \frac{2}{3} \sum_{\beta, \gamma} \frac{| \langle 0 | \mathbf{r}_i | \beta \rangle |^2 | \langle 0 | \mathbf{r}_j | \gamma \rangle |^2}{\Delta_{i0\gamma} + \Delta_{j0\beta}}. \quad (12)$$

Индексы β и γ соответствуют возбужденным состояниям атомов. Обоснуем неравенства

$$\frac{4}{9} \frac{(\langle r_i^2 \rangle)^2 (\langle r_j^2 \rangle)^2}{\langle r_i^2 \rangle m_j + \langle r_j^2 \rangle m_i} < C_{ij} < \frac{\alpha_i \alpha_j \langle r_i^2 \rangle \langle r_j^2 \rangle}{\langle r_i^2 \rangle \alpha_j + \langle r_j^2 \rangle \alpha_i}. \quad (13)$$

Левое неравенство следует из двух правил сумм (6). Определим двойную сумму K_{ij} выражением

$$K_{ij} = \frac{2}{3} \sum_{\mu, \nu} | \langle 0 | \mathbf{r}_i | \nu \rangle |^2 | \langle 0 | \mathbf{r}_j | \mu \rangle |^2 \times$$

$$\times (\Delta_{i0\mu} + \Delta_{j0\nu}) = m_i \langle r_j^2 \rangle + m_j \langle r_i^2 \rangle. \quad (14)$$

Умножая (12) на (14) и симметризуя суммы по β, γ и ν, μ можно убедиться, что

$$C_{ij} K_{ij} = \frac{4}{9} \langle r_i^2 \rangle^2 \langle r_j^2 \rangle^2 + \delta_{CK}. \quad (15)$$

Параметр δ_{CK} есть сумма по β, γ, ν, μ положительных членов, поэтому $\delta_{CK} > 0$. Из (14) и (15) следует левое неравенство (13), которое можно считать обобщением левого неравенства (4) для α . Правое неравенство (13) более информативно, чем левое, т.к. не содержит валентности атомов m_i и m_j , и может быть получено из вариационного принципа, основанного на тождестве, имеющем место при любых Δ_1, Δ_2 и λ :

$$\frac{1}{\Delta_1 + \Delta_2} = \frac{1}{(1 + \lambda)^2} \left(\frac{1}{\Delta_1} + \frac{\lambda^2}{\Delta_2} - \frac{(\Delta_2 - \lambda \Delta_1)^2}{\Delta_1 \Delta_2 (\Delta_1 + \Delta_2)} \right). \quad (16)$$

Подстановка (16) в (12) определяет параметр δC_{ij} положительного знака

$$C_{ij} = \frac{1}{(1 + \lambda)^2} (\alpha_i \langle r_j^2 \rangle + \lambda^2 \alpha_j \langle r_i^2 \rangle) - \delta C_{ij}. \quad (17)$$

Найдем свободный параметр λ в (16), минимизируя δC_{ij}

$$(\delta C_{ij})'_\lambda = -\frac{2}{(1+\lambda)^3} (\alpha_i \langle r_j^2 \rangle - \lambda \alpha_j \langle r_i^2 \rangle) = 0. \quad (18)$$

Оптимальное значение $\lambda = \lambda_0$, при котором выполняется равенство (18), отвечает минимуму δC_{ij} , так как вторая производная функции $\delta C_{ij}(\lambda)$ положительна в точке λ_0 :

$$\lambda_0 = \frac{\alpha_i \langle r_j^2 \rangle}{\alpha_j \langle r_i^2 \rangle}, \quad (\delta C_{ij})''_{\lambda=\lambda_0} = \frac{2\alpha_j \langle r_i^2 \rangle}{(1+\lambda_0)^3} > 0. \quad (19)$$

Из (18), (19) следует неравенство

$$C_{ij} < \frac{\alpha_i \langle r_j^2 \rangle}{1+\lambda_0}, \quad (20)$$

которое совпадает с симметричным по i и j правым неравенством (13).

Представление о точности теории дает табл. 5, где матрица C_{ij} , определенная на основе (3), (13) и опытных данных для α , сравнивается с $C_{ij \text{ comp}}$, расчи-

Таблица 5

	C_{ij}	$C_{ij \text{ comp}}$
H-H	$6 < C_{ij} < 6.75$	6.49
Na-Na	$1486 < C_{ij} < 1533$	1540
H-Li	$58.7 < C_{ij} < 67$	66.5
H-Na	$62.24 < C_{ij} < 72.43$	72
H-K	$94.3 < C_{ij} < 104.2$	105
Be-Be	$230 < C_{ij} < 242$	219-221
Mg-Mg	$603 < C_{ij} < 633$	630-638
Ca-Ca	$2201 < C_{ij} < 2286$	2740-2830

танной другими методами. Как и следовало ожидать, вариационная оценка C_{ij} оказалась очень точной. Если принять правое неравенство (13) за равенство, можно получить ряд эмпирических соотношений, найденных ранее другими авторами. Например, в [14] установлена связь матрицы C_{ij} с ее диагональной частью C_{ii}

$$C_{ij} \cong \frac{2C_{ii}C_{jj}}{C_{ii} \frac{\alpha_j}{\alpha_i} + C_{jj} \frac{\alpha_i}{\alpha_j}}. \quad (21)$$

Формула (21) следует из (13), если определить $\langle r_i^2 \rangle$ через C_{ii}

$$\langle r_i^2 \rangle = \frac{2C_{ii}}{\alpha_i}. \quad (22)$$

Интуитивная формула Лондона [15] следует из (1), (13)

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{2} \alpha \Delta \rightarrow C_{ij} \cong \frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j \Delta_i \Delta_j}{\Delta_i + \Delta_j}. \quad (23)$$

Эмпирическая формула Слэтера-Кирквуда [16] есть результат приближения (8)

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{2} (m\alpha)^{1/2} \rightarrow C_{ij} \cong \frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{\left(\frac{\alpha_i}{m_i}\right)^{1/2} + \left(\frac{\alpha_j}{m_j}\right)^{1/2}}. \quad (24)$$

Левое неравенство (13) полезно для грубых (5%) оценок C_{ij} на основе $\langle r^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_0$ (3), т.к. оно не содержит поляризуемость α , для которой в ряде случаев нет опытных данных.

7. Матрица $C_{\delta j}$ для взаимодействия инертных атомов (He-Xe) со щелочными (Li-Cs) и щелочноземельными (Be-Ba) атомами факторизуется

$$C_{\delta i} = \alpha_\delta \langle r_i^2 \rangle. \quad (25)$$

Индексы δ и i относятся к инертному атому и атому щелочного или щелочноземельного элемента, соответственно. Формула (25) является следствием малости параметра λ_0 в неравенстве (20) для взаимодействия атомов δ и i . Например, поляризуемость гелия $\alpha_{\text{He}} = 1.383$ на два порядка меньше, чем у натрия $\alpha_{\text{Na}} = 163$. Если определить приведенную величину $C_{\delta i}^*$ соотношением

$$C_{\delta i}^* = \frac{C_{\delta i}}{C_{\text{He}i}} \frac{\alpha_{\text{He}}}{\alpha_\delta}, \quad (26)$$

то с учетом факторизации (26) следует ожидать близости $C_{\delta i}^*$ к единичной матрице, что согласуется со справочными данными [9, 10].

8. Главным результатом работы является обоснование фундаментальной связи между поляризуемостью α , щелью в спектре Δ и валентностью атома m (8), (11) имеющей место для большого числа атомов и ионов. Один из авторов (А.М.Д.) искренне благодарен своему лечащему врачу О.А. Мельниченко за предоставленную возможность далее заниматься научной деятельностью.

Работа поддержана грантом РФФИ #16-02-00522а.

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. Б. М. Смирнов, *ЖЭТФ* **47**, 518 (1964).
5. D. R. Bates and A. Damgard, *Philos. Trans. R. Soc. London* **242**, 101 (1949).
6. А. М. Дюгаев, Е. В. Лебедева, *Письма в ЖЭТФ* **103**(1), 62 (2016).
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, М. (1989).

8. F. Maeder and W. Kutzelnigg, *Chem. Phys.* **42**, 95 (1979).
9. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, Атомиздат, М. (1980).
10. А. А. Radzig and B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions*, Springer Verlag, Berlin (1986).
11. Б. М. Смирнов, *Физика атома и иона*, Энергоатомиздат, М. (1986).
12. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed. by D. R. Lide, Internet Version (2005).
13. V. P. Shevelko, *Atoms and Their Spectroscopic Properties*, Springer Verlag, Berlin (1997).
14. H. R. Kramer and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **53**, 2792 (1970).
15. F. London, *Z. Phys.* **63**, 245 (1930).
16. J. C. Slater and J. G. Kirkwood, *Phys. Rev.* **37**, 682 (1931).