

где  $\text{const} \sim A^2/e$ . Для  ${}^3P_1$ -терма  $\Sigma = 0$ , и потому спин вообще не влияет на расщепление, соответственно чему получается снова формула вида (88,2) с  $K$ , замененным на  $J$ :

$$\Delta E_1 = \text{const} \cdot J (J + 1). \quad (88,5)$$

Для терма же  ${}^3P_2$  требуются более высокие приближения, так что можно считать  $\Delta E_2 = 0$ .

Один из уровней дублета, возникшего в результате  $\Lambda$ -удвоения, всегда является положительным, а другой отрицательным; об этом говорилось уже в § 86. Исследование волновых функций молекулы позволяет установить закономерности чередования положительных и отрицательных уровней. Мы укажем здесь лишь результаты такого исследования<sup>1)</sup>. Оказывается, что если при некотором значении  $J$  положительный уровень ниже отрицательного, но в дублете с  $J + 1$  порядок будет обратным — положительный уровень выше отрицательного и т. д.; порядок расположения поочередно меняется с последовательными значениями полного момента (речь идет о термах случая  $a$ ; в случае  $b$  то же самое имеет место для последовательных значений момента  $K$ ).

#### Задача

Определить  $\Lambda$ -расщепление для терма  ${}^1\Delta$ .

Решение. Здесь эффект появляется в четвертом приближении теории возмущений. Его зависимость от  $K$  определяется произведениями по четыре матричных элемента (88,1) для переходов с изменением  $\Lambda$ :  $2 \rightarrow 1$ ,  $1 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow -1$ ,  $-1 \rightarrow -2$ . Это дает

$$\Delta E = \text{const} (K - 1) K (K + 1) (K + 2),$$

где  $\text{const} \sim B^4/e^3$ .

### § 89. Взаимодействие атомов на далеких расстояниях

Рассмотрим два атома, находящихся на большом (по сравнению с их размерами) расстоянии друг от друга, и определим энергию их взаимодействия. Другими словами, речь идет об определении вида электронных термов при больших расстояниях между ядрами.

Для решения этой задачи применим теорию возмущений, рассматривая два изолированных атома как невозмущенную систему, а потенциальную энергию их электрического взаимодействия как оператор возмущения. Как известно (см. II, § 41, 42), электрическое взаимодействие двух систем зарядов, находящихся на большом расстоянии  $r$  друг от друга, можно разложить по

<sup>1)</sup> См. указанную на стр. 364 статью Вигнера и Витмера.

степеням  $1/r$ , причем последовательные члены этого разложения соответствуют взаимодействию полных зарядов, дипольных, квадрупольных и т. д. моментов обеих систем. У нейтральных атомов полные заряды равны нулю. Разложение начинается здесь с диполь-дипольного взаимодействия ( $\sim 1/r^3$ ); за ним следуют диполь-квадрупольные члены ( $\sim 1/r^4$ ), квадруполь-квадрупольные (и диполь-октупольные) члены ( $\sim 1/r^6$ ) и т. д.

Предположим сначала, что оба атома находятся в  $S$ -состояниях. Легко видеть, что тогда в первом приближении теории возмущений эффект взаимодействия атомов отсутствует. Действительно, в первом приближении энергия взаимодействия определяется как диагональный матричный элемент оператора возмущения, вычисленный по невозмущенным волновым функциям системы (которые сами выражаются произведениями волновых функций двух атомов)<sup>1)</sup>. Но в  $S$ -состояниях диагональные матричные элементы, т. е. средние значения дипольного, квадрупольного и т. д. моментов атомов, равны нулю, как это следует непосредственно из сферической симметрии распределения плотности зарядов в атомах. Поэтому каждый из членов разложения оператора возмущения по степеням  $1/r$  в первом приближении теории возмущений дает нуль<sup>2)</sup>.

Во втором приближении достаточно ограничиться дипольным взаимодействием в операторе возмущения, как наиболее медленно убывающим с увеличением  $r$ , т. е. членом

$$V = \frac{\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2 - 3(\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{n})(\mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{n})}{r^3} \quad (89,1)$$

( $\mathbf{n}$  — единичный вектор в направлении от атома 1 к атому 2). Поскольку недиагональные матричные элементы дипольного момента, вообще говоря, отличны от нуля, то во втором приближении теории возмущений мы получаем отличный от нуля результат, который, будучи квадратичным по  $V$ , пропорционален  $1/r^6$ . Поправка второго приближения к наиболее низкому собственному значению всегда отрицательна (§ 38). Поэтому мы получим для энергии взаимодействия атомов, находящихся в нормальных

<sup>1)</sup> При этом отбрасываются экспоненциально убывающие с расстоянием (ср. задачу 1 § 62 и задачу § 81) обменные эффекты.

<sup>2)</sup> Это, разумеется, не означает, что среднее значение энергии взаимодействия атомов равно в точности нулю. Оно убывает с расстоянием экспоненциально, т. е. быстрее всякой конечной степени  $1/r$ , с чем и связано обращение в нуль каждого из членов разложения. Дело в том, что само разложение оператора взаимодействия по мультипольным моментам связано с предположением о том, что заряды обоих атомов удалены друг от друга на большое расстояние  $r$ . Между тем квантовомеханическое распределение электронной плотности имеет конечные (хотя и экспоненциально малые) значения и на больших расстояниях.

состояниях, выражение вида

$$U(r) = -\frac{\text{const}}{r^6}, \quad (89,2)$$

где const — положительная постоянная <sup>1)</sup> (F. London, 1928).

Таким образом, два атома в нормальных S-состояниях, находящихся на большом расстоянии друг от друга, притягиваются с силой ( $-dU/dr$ ), обратно пропорциональной седьмой степени расстояния. Силы притяжения между атомами на больших расстояниях называют обычно *ван-дер-ваальсовыми силами*. Эти силы приводят к появлению ямы и на кривых потенциальной энергии электронных термов атомов, не образующих устойчивой молекулы. Эти ямы, однако, очень пологи (их глубины измеряются всего десятками или даже сотыми долями электрон-вольта), и они расположены на расстояниях, в несколько раз больших, чем межатомные расстояния в устойчивых молекулах.

Если в S-состоянии находится только один из атомов, то для энергии их взаимодействия получается тот же результат (89,2), так как для обращения в нуль первого приближения достаточно исчезновения дипольного и т. д. моментов уже одного атома. Постоянная в числителе (89,2) зависит при этом не только от состояний обоих атомов, но и от их взаимной ориентации, т. е. от величины  $\Omega$  проекции момента на соединяющую атомы ось.

Если же оба атома обладают отличными от нуля орбитальными и полными моментами, то положение меняется. Что касается дипольного момента, то его среднее значение равно нулю во всяком состоянии атома (§ 75). Средние же значения квадрупольного момента (в состояниях с  $L \neq 0$ ,  $J \neq 0$ ,  $1/2$ ) отличны от нуля. Поэтому квадруполь-квадрупольный член в операторе возмущения даст отличный от нуля результат уже в первом приближении, и энергия взаимодействия атомов убывает не с шестой, а с пятой степенью расстояния:

$$U(r) = \frac{\text{const}}{r^5}. \quad (89,3)$$

Постоянная здесь может быть как положительной, так и отрицательной, т. е. может иметь место как притяжение, так и отталкивание. Как и в предыдущем случае, эта постоянная зависит не только от состояний атомов, но и от состояния образуемой обоими атомами системы.

Особый случай представляет взаимодействие двух одинаковых атомов, находящихся в различных состояниях. Невозмущенная система (два изолированных атома) обладает здесь дополнитель-

<sup>1)</sup> Для примера приведем значения этой постоянной (в атомных единицах) для двух атомов: водорода — 6,5, гелия — 1,5, аргона — 68, криптона — 130.

ным вырождением, связанным с возможностью перестановки состояний между атомами. Соответственно этому, поправка первого приближения будет определяться секулярным уравнением, в которое входят не только диагональные, но и недиагональные матричные элементы возмущения. Если состояния обоих атомов обладают различной четностью и моментами  $L$ , отличающимися на  $\pm 1$  или 0, но не равными оба нулю (то же самое требуется и для  $J$ ), то недиагональные матричные элементы дипольного момента для переходов между этими состояниями, вообще говоря, отличны от нуля. Эффект первого приближения получится поэтому уже от дипольного члена в операторе возмущения. Таким образом энергия взаимодействия атомов будет здесь пропорциональна  $1/r^3$ :

$$U(r) = \frac{\text{const}}{r^3}; \quad (89,4)$$

постоянная может иметь оба знака.

Обычно, однако, представляет интерес взаимодействие атомов, усредненное по всем возможным ориентациям их моментов (такая постановка вопроса соответствует, например, задаче о взаимодействии атомов в газе). В результате такого усреднения средние значения всех мультипольных моментов обращаются в нуль. Вместе с ними обращаются в нуль также и все линейные по этим моментам эффекты первого приближения теории возмущений во взаимодействии атомов. Поэтому усредненные силы взаимодействия между атомами на больших расстояниях во всех случаях следуют закону (89,2)<sup>1)</sup>.

Остановимся еще на родственном вопросе о взаимодействии нейтрального атома и иона.

В первом приближении теории возмущений это взаимодействие дается средним значением оператора (76,8) — энергии квадрупольного в кулоновом поле иона. Поскольку потенциал последнего  $\varphi \sim 1/r$ , то энергия взаимодействия атома с ионом оказывается пропорциональной  $1/r^3$ . Этот эффект существует, однако, лишь если атом обладает средним квадрупольным моментом. Но и в этих случаях он исчезает при усреднении по всем направлениям момента атома  $J$ .

Следующим по степеням  $1/r$ , всегда отличным от нуля, является взаимодействие во втором порядке теории возмущений по дипольному оператору (76,1). Поскольку напряженность поля

<sup>1)</sup> Этот закон, полученный на основании нерелятивистской теории, справедлив лишь до тех пор, пока несущественны эффекты запаздывания электромагнитных взаимодействий. Для этого расстояние  $r$  между атомами должно быть мало по сравнению с  $c/\omega_{0n}$ , где  $\omega_{0n}$  — частоты переходов между основным и возбужденными состояниями атома. О взаимодействии атомов с учетом запаздывания см. IV, § 85.

иона  $\sim 1/r^2$ , то энергия этого взаимодействия пропорциональна  $1/r^4$ . Она выражается через поляризуемость атома  $\alpha$  (в  $S$ -состоянии) согласно

$$U = -\frac{\alpha e^2}{2r^4}. \quad (89,5)$$

Если атом находится в своем нормальном состоянии, то эта энергия (как и всякая поправка к энергии основного состояния) отрицательна, т. е. между атомом и ионом действует сила притяжения<sup>1)</sup>.

### Задача

Для двух одинаковых атомов, находящихся в  $S$ -состояниях, получить формулу, определяющую ван-дер-ваальсовы силы по матричным элементам их дипольных моментов.

Решение. Ответ получается из общей формулы теории возмущений (38,10), примененной к оператору (89,1). Ввиду изотропии атомов в  $S$ -состоянии заранее очевидно, что при суммировании по всем промежуточным состояниям квадраты матричных элементов трех компонент каждого из векторов  $\mathbf{d}_1$  и  $\mathbf{d}_2$  дают одинаковые вклады, а члены, содержащие произведения различных компонент, обращаются в нуль.

В результате получим

$$U(r) = -\frac{6}{r^6} \sum_{n, n'} \frac{\langle n | d_z | 0 \rangle^2 \langle n' | d_z | 0 \rangle^2}{E_n + E_{n'} - 2E_0},$$

где  $E_0$ ,  $E_n$  — невозмущенные значения энергии основного и возбужденных состояний атома. Поскольку, по предположению, в основном состоянии  $L = 0$ , матричные элементы  $(d_z)_{0n}$  отличны от нуля только для переходов в  $P$ -состояния ( $L = 1$ ). С помощью формул (29,7) перепишем  $U(r)$  в окончательном виде:

$$U(r) = -\frac{2}{3r^6} \sum_{n, n'} \frac{\langle n1 \| d \| 00 \rangle^2 \langle n'1 \| d \| 00 \rangle^2}{E_{n1} + E_{n'1} - 2E_{00}},$$

где в индексах  $nL$  уровней энергии и приведенных матричных элементов второе число дает значение  $L$ , а первое представляет собой совокупность остальных квантовых чисел, определяющих уровень энергии.

## § 90. Предиссоциация

Основным предположением изложенной в этой главе теории двухатомных молекул является допущение, что волновая функция молекулы разбивается на произведение электронной волновой функции (зависящей от расстояния между ядрами, как от пара-

<sup>1)</sup> Такое же притяжение имеет место на больших расстояниях между атомом и электроном. Это притяжение является причиной способности атомов образовывать отрицательные ионы, присоединяя к себе электрон (с энергией связи от долей до нескольких электрон-вольт). Этим свойством, однако, обладают не все атомы. Дело в том, что в поле, убывающем на больших расстояниях как  $1/r^4$  (или  $1/r^3$ ), число уровней (отвечающих связанным состояниям электрона) во всяком случае конечно и, в частных случаях, их может не оказаться вовсе.