Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 3

ФИЗИКА

А. Е. ГЛАУБЕРМАН

К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 21 X 1954)

§ 1. Вопрос о влиянии взаимодействия излучающего атома с частицами, окружающими его, на характер электронного спектра содержит ряд проблем и теоретически рассматривался с различных точек зрения [1–4]. Нас будет в дальнейшем интересовать задача о статистическом учете взаимодействия оптического электрона (рассматриваются атомы с одним оптическим электроном) с окружающими частицами (атомами, ионами, молекулами) в конденсированных системах без кристаллического упорядочения. Результаты такого рассмотрения могут найти применение при изучении спектров систем в газообразном и жидком состояниях.

Сформулированная выше задача для газообразных систем наиболее последовательным образом решалась Хольтсмарком [3] в связи с изучением формы линии, зависимости ширины линии от плотности частиц и другими вопросами. Статистическая теория [3] основана на методе Маркова при условии идеально беспорядочного распределения частиц, входящих в систему.

Представляет интерес применение методов Н. Н. Боголюбова [5] к теории, учитывающей эффекты, обусловленные влиянием межмолекулярного поля, так как эти методы позволяют учесть в строгой форме взаимодействие частиц, составляющих систему, и получить приближенные формулы для зависимости некоторых характеристик спектров конденсированных систем не только от плотности частиц, но и от температуры.

Будем рассматривать излучающий (поглощающий) атом во взаимодействии с остальными частицми системы и в поле световой волны. Гамильтониан нашей системы запишем в виде

$$H = H^0 + \sum_{i=2}^{N} \Phi_i (|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_i - \mathbf{r}|) + W(\mathbf{r}, t), \qquad (1)$$

где N — число частиц в системе; $\mathbf{R}_1$ — радиус-вектор ядра рассматриваемого атома; $\mathbf{R}_i$ — радиус-вектор ядра произвольного атома окружения; $\mathbf{r}$ — радиус-вектор оптического электрона рассматриваемого атома относительно его ядра; W — возмущение, вызываемое световой волной; функция Φ_i в формуле (1) означает потенциальную энергию взаимодействия оптического электрона рассматриваемого атома с i-й частицей окружения; H^0 — оператор Гамильтона для электрона в поле атомного остатка.

В связи с тем, что возмущение, вносимое световой волной, можно считать по порядку величины значительно меньшим, чем возмущение, обусловленное взаимодействием электрона с частицами

окружения (по крайней мере, при достаточно большой плотности системы), то задача может быть решена путем двукратного применения теории возмущений. Так как конфигурация системы непрерывно изменяется со временем, мы применим подход, при котором на первом этапе применения теории возмущений, где возмущением является энергия взаимодействия электрона с частицами окружения, конфигурация системы считается фиксированной, приближенные выражения для собственных значений и собственных функций определяются по обычным формулам теории стационарных возмущений и найденные таким образом величины лишь в конечном счете усредняются по различным конфигурациям системы.

§ 2. Рассмотрим для простоты систему, состоящую из одинаковых атомов, и разложим потенциальную энергию взаимодействия оптического электрона рассматриваемого атома с атомами окружения $\Phi(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_i - \mathbf{r}|)$ в ряд по степеням координат электрона, сохраняя лишь члены первого порядка малости;

$$\Phi(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_i - \mathbf{r}|) = \\ = \Phi(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_i|) + x\Phi'_x(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_i|) + y\Phi'_y(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_i|) + z\Phi'_z(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_i|), \quad (2)$$

где Φ'_x, Φ'_y, Φ'_z — значения частных производных Φ по соответствующим электронным координатам при $\mathbf{r} = 0$:

$$\Phi'_x = \Phi'(|\mathbf{R}_i^0|)\frac{R_{ix}^0}{R_i^0}, \quad \Phi'_y = \Phi'(|\mathbf{R}_i^0|)\frac{R_{iy}^0}{R_i^0}, \quad \Phi'_z = \Phi'(|\mathbf{R}_i^0|)\frac{R_{iz}^0}{R_i^0},$$

$$\Phi'(|\mathbf{R}_i^0|) = \partial\Phi(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_i|)/\partial(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_i|), \quad \mathbf{R}_i^0 = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_i.$$

Используя известные правила отбора для дипольного излучения, после несложных преобразований мы получим для поправки второго приближения к уровню (n, l) выражение:

$$E_{nlm}^{(2)} = \sum_{i=2}^{N_1}\sum_{j=2}^{N}\Phi'(|\mathbf{R}_i^0|)\Phi'(|\mathbf{R}_j^0|)\left\{\sum_{\substack{p' \\ (m'=m,\\ l'=l,l\pm1)}}\frac{\cos(\mathbf{R}_i^0, z)\cos(\mathbf{R}_j^0, z)\,|(p|z|p')|^2}{E_p^0 - E_{p'}^0} + \right.$$

$$+\sum_{\substack{p' \\ (m'=m\pm1,\\ l'=l,l\pm1)}}\left[\frac{\cos(\mathbf{R}_i^0, x)\cos(\mathbf{R}_j^0, x)\,|(p|x|p')|^2}{E_p^0 - E_{p'}^0} + \frac{\cos(\mathbf{R}_i^0, y)\cos(\mathbf{R}_j^0, y)\,|(p|y|p')|^2}{E_p^0 - E_{p'}^0}\right] +$$

$$\left. + \sum_{\substack{p' \\ (m'=m\pm1,\\ l'=l,l\pm1)}}\frac{\cos(\mathbf{R}_i^0,y)\cos(\mathbf{R}_j^0,x)(p|y|p')(p|x|p') + \cos(\mathbf{R}_i^0,x)\cos(\mathbf{R}_j^0,y)(p|x|p')(p|y|p')}{E_p^0 - E_{p'}^0}\right\}, \quad (3)$$

где символами p и p' для краткости обозначены совокупности квантовых чисел n, l, m и n', l', m' соответственно*.

* Записывая (2) в виде

$$\Phi(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_i - \mathbf{r}|) = \Phi(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_i|) + {}^1/_2(\Phi'_x - i\Phi'_y)(x + iy) + \\ + {}^1/_2(\Phi'_x + i\Phi'_y)(x - iy) + \Phi'_z(z),$$

можно выражение для $E_p^{(2)}$ записать через матричные элементы $(p|x - iy|p')$ и $(p|x + iy|p')$, что представляет вычислительные удобства, но общая формула приобретает более громоздкий вид.

Вычисление среднего значения величины $E_p^{(2)}$ в связи с формулой

$$\Delta\nu_{pq} = \frac{1}{h}(E_p^{(2)} - E_q^{(2)})$$

дает зависимость $\overline{\Delta\nu}$ от температуры T и от плотности частиц n:

$$\overline{E_p^{(2)}} = \int \ldots \int E_p^{(2)} D_n(\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_N) d\mathbf{R}_1 \ldots d\mathbf{R}_N. \quad (4)$$

Вводя функции распределения Боголюбова ([5]) и предполагая бинарную функцию радиально симметричной, а тернарную зависящей только от взаимных расстояний фиксированных 3 частиц, мы приходим к выражению для $\overline{E_p^{(2)}}$, имеющему вид:

$$\overline{E_p^{(2)}} = \frac{8\pi}{3} n \int [\Phi'(R)]^2 F_2(R) R^2 dR \cdot M(p, p') +$$

$$+ n^2 \iint \Phi'(R_1)\Phi'(R_2) N(p, p', \mathbf{R}_1^0, \mathbf{R}_2^0) F_3(|\mathbf{R}_1^0|, |\mathbf{R}_2^0|, |\mathbf{R}_1^0 - \mathbf{R}_2^0|) d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2, \quad (5)$$

где

$$M(p, p') = \sum_{\substack{p' \\ (m'=m, \\ l'=l, l\pm1)}} \frac{|(p|z|p')|^2}{E_p^0 - E_{p'}^0} \sum_{\substack{p' \\ (m'=m\pm1, \\ l'=l, l\pm1)}} \frac{|(p|x|p')|^2 + |(p|y|p')|^2}{E_p^0 - E_{p'}^0},$$

а через $N(p, p', \mathbf{R}_1^0, \mathbf{R}_2^0)$ обозначено несколько преобразованное выражение в фигурных скобках формулы (3) при $i = 1$ и $j = 2$. Формула (5) легко обобщается на случай системы, состоящей из частиц разных сортов.

При достаточно малых плотностях можно в (5) ограничиться первым членом, и знания бинарной функции распределения в этом случае достаточно для определения искомых зависимостей. Бинарная функция распределения вычислена при помощи метода разложений по степеням малого параметра пока только для случая газа, состоящего из одинаковых молекул, взаимодействующих по закону короткодействующих сил ([5]), и для случая системы, состоящей из ионов ([5-7]).

Для первого из указанных двух случаев бинарная функция представляется в виде ряда

$$F_2(|\mathbf{R}|) = \exp(-U(|\mathbf{R}|)/\theta)\{1 + n\int f(|\mathbf{R} - \mathbf{R}_1|) f(|\mathbf{R}_1|) d\mathbf{R}_1 + \ldots\},$$

где $f(|\mathbf{R}|) = \exp\left(-\frac{U(|\mathbf{R}|)}{\theta}\right) - 1$; $U(|\mathbf{R}|)$ потенциальная энергия взаимодействия двух атомов газа. При условии достаточно малой плотности системы можно для бинарной функции распределения ограничиться нулевым приближением

$$F_2^0(|\mathbf{R}|) = \exp(-U(|\mathbf{R}|)/\theta). \quad (6)$$

В принятом приближении задача определения зависимости $\overline{\Delta\nu}$ от температуры и плотности сводится к оценке интеграла

$$J = \int_0^\infty [\Phi'(R)]^2 \exp(-U(R)/\theta) R^2 dR \quad (7)$$

как функции от температуры.

Если для потенциала взаимодействия нейтральных атомов использовать известное выражение

$$U(R) = \frac{a}{R^{12}} - \frac{b}{R^6},$$

а для энергии взаимодействия оптического электрона с атомом окружения принять закон $\Phi(R) \sim \frac{1}{R^4}$, то

$$J = \theta^{7/11} \varphi(\theta),$$

где

$$\varphi(\theta) = \int_0^\infty y^{1/6} e^{-\left(ay^2 - \frac{b}{\sqrt{\theta}} y\right)} dy,$$

и, следовательно, зависимость $\overline{E_p^{(2)}}$ от температуры и плотности может быть записана в виде

$$\overline{E_p^{(2)}} \sim n\theta^{7/11}\varphi(\theta).$$

Основная зависимость среднего смещения частоты $\Delta\nu$ от температуры и плотности в первом приближении описывается, таким образом, соотношением

$$\overline{\Delta\nu} \sim n\theta^{7/11}. \qquad (8)$$

Экспериментальные сведения о зависимости смещения частоты и ширины линии от температуры весьма скудны, однако имеющиеся данные [8] говорят об удовлетворительном согласии соотношения (8) с опытом как в отношении зависимости от температуры, так и в отношении зависимости от плотности.

При помощи метода Н. Н. Боголюбова может быть таким же образом рассмотрен вопрос о зависимости полной интенсивности расширенной компоненты от температуры и плотности, а также более важный вопрос о форме линии и зависимости последней от тех же параметров. Соответствующие результаты и сравнение их с данными опыта должны быть рассмотрены отдельно.

Львовский государственный университет
им. Ивана Франко

Поступило
21 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. Delay, Phys. Zs., **20**, 160 (1919). [2] B. Mrowka, Ann. de Phys., **12**, 753 (1932). [3] J. Holtsmark, ibid., **58**, 577 (1919); Phys. Zs., **25**, 73 (1924); Zs. f. Phys., **32**, 803 (1925). [4] В. С. Милиянчук, Acta Phys. Polon., **3**, 123 (1934); ДАН, **59**, 671 (1948); ДАН, **68**, 1001 (1949). [5] Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, 1946. [6] А. Е. Глауберман, ДАН, **78**, 883 (1951). [7] А. Е. Глауберман, И. Р. Юхновский, ЖЭТФ, **22**, 562 (1952). [8] W. Orthmann, Ann. d. Phys., **78**, № 23, 601 (1925).