ДОПОВІДІ
НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ

5 • 2010

ФІЗИКА

УДК 538.941

Академик НАН Украины **В. М. Локтев, М. Д. Томченко**

О взаимной поляризации двух атомов He^4

Запропоновано простий метод обчислення взаємної поляризації двох атомів He^4. *Метод грунтується на стандартній квантовомеханічній теорії збурень.*

Актуальность задачи связана с обнаружением [1, 2] у сверхтекучего He^4 электрической активности при отсутствии внешних электромагнитных полей. Такая активность в определенной степени неожиданна, ведь свободный атом He^4 не обладает зарядом, дипольным или мультипольными моментами, а значит, не создает вокруг себя электрическое поле. В эксперименте [1] в гелии-II создавалась стоячая полуволна 2-звука, при этом детектировался электрический сигнал (разность потенциалов между электродом на стенке резонатора и землей), осциллирующий с частотой 2-звука и амплитудой $\Delta\varphi \approx k_B\Delta T/2e$, где e — заряд электрона, а ΔT — амплитуда колебаний температуры в волне 2-звука. Объяснить эксперименты [1, 2] пока не удалось.

На наш взгляд, ключем к пониманию электрических свойств гелия-II и других жидкостей из неполярных атомов является взаимная (или "приливная") поляризация атомов, имеющая чисто квантовую природу. Она вычислена в работах [3, 4], где показано, что каждый из двух взаимодействующих атомов He^4 индуцирует на соседе дипольный момент (ДМ)

$$\mathbf{d} = -D_7|e|\frac{a_B^8}{R^7}\mathbf{n}, \qquad D_7 = 13{,}2 \div 18{,}4, \tag{1}$$

где $\mathbf{n} = \mathbf{R}/R$ — орт в направлении второго атома, $a_B = \hbar^2/me^2 = 0{,}529$ Å.

Расчет [3, 4] выполнен на основе специальных дисперсионных соотношений, известных, в основном, только специалистам по атомной физике. Поэтому ниже предлагается решение задачи другим, более простым, способом, не выходящим за рамки обычного курса квантовой механики, и при этом проверяется результат [3, 4].

Согласно стандартной теории возмущений (ТВ), волновую функцию основного состояния двух неподвижных взаимодействующих атомов He^4, A и B, ищем в виде разложения по всем возможным состояниям $\Psi_{\widetilde{m}}$ двух свободных атомов A и B:

$$\Psi_0^{AB} = \sum_{\widetilde{m}_A\widetilde{m}_B} c_{\widetilde{m}_A\widetilde{m}_B}\Psi_{\widetilde{m}_A}^{A}\Psi_{\widetilde{m}_B}^{B}. \tag{2}$$

Здесь $\widetilde{m}_A$ и $\widetilde{m}_B$ — полные наборы (n, l, m) квантовых чисел для этих атомов. Обозначим как $\Psi_{\widetilde{l}} \equiv |\widetilde{l}\rangle$ набор состояний с данным l и всевозможными соответствующими m и n ($m = 0, \pm 1, \ldots, \pm l$, $n = l, \ldots, \infty$). Ниже для простоты тильда иногда опускается: $\Psi_{\widetilde{l}} \equiv \Psi_l$, $|\widetilde{l}\rangle \equiv |l\rangle$, $c_{\widetilde{0}\widetilde{0}} \equiv c_{00}$ и т. п. Поскольку возбужденные s-состояния ($1sns$) дают нулевой вклад в ДМ (4), они тоже опускаются, так что Ψ_0 обозначает основное $1s1s$ состояние атома He^4. Очевидно, что $c_{ij} = c_{ji}$. Согласно ТВ,

$$c_{ij} = c_{ij}^{(1)} + c_{ij}^{(2)} + \cdots\,, \tag{3}$$

где верхний индекс показывает порядок ТВ. Приливный ДМ атома A ищем по общей формуле

$$\mathbf{d}^A = \int \Psi_0^{*AB} \widehat{\mathbf{d}}^A \Psi_0^{AB} d\mathbf{r}_1^A d\mathbf{r}_2^A d\mathbf{r}_1^B d\mathbf{r}_2^B, \tag{4}$$

где $\mathbf{r}_j$ — координаты электронов, и

$$\widehat{\mathbf{d}}^A = e(\mathbf{r}_1^A + \mathbf{r}_2^A). \tag{5}$$

Функция Ψ_0 описывает парасостояние, поэтому коэффициенты c_{ij} отличны от нуля только для парасостояний Ψ_j. Ввиду этого спиновая функция одинакова у всех Ψ_j в (2), поэтому в (4) спины можно вынести (сумма по ним дает единицу).

Отметим, что в работе [5] найдено $d^A \sim c_{10}(1) \sim (a_B/R)^4$. В ней коэффициент c_{10} находился в первом порядке ТВ, но при его вычислении допущена неточность: в операторе заряда $\widehat{Q}$ (см. формулы (11)–(13) из [5]) ось Z выбиралась до выполнения дифференцирования, а ее нужно фиксировать после дифференцирований. Тогда все коэффициенты $c_{10}^{(1)}$ зануляются, так как $c_{10}^{(1)} \sim \langle 0^B|\widehat{Q}_B|0^B\rangle R^{-1}$ и

$$\langle 0^B|\widehat{Q}_B|0^B\rangle R^{-1} = 0; \tag{6}$$

в частности,

$$\langle 0^B|\widehat{Q}_{B,q}|0^B\rangle R^{-1} \sim \sum_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \frac{\partial}{\partial R_\beta} \frac{1}{R} = \Delta \frac{1}{R} \equiv 0,$$

причем нуль получается только для кулоновского потенциала. Соотношение (6) справедливо, так как атом гелия в основном состоянии каким-либо моментом не обладает.

В связи с этим найдем c_{10} во втором порядке ТВ:

$$c_{10}^{(2)} = -\frac{\langle 00|\widehat{U}|00\rangle\langle 10|\widehat{U}|00\rangle}{(E_{0,0}^{(0)} - E_{1,0}^{(0)})^2} + \sum_{\widetilde{m} \neq (\widetilde{0},\widetilde{0})} \frac{\langle \widetilde{m}|\widehat{U}|00\rangle\langle 10|\widehat{U}|\widetilde{m}\rangle}{(E_{0,0}^{(0)} - E_{\widetilde{m}}^{(0)})(E_{0,0}^{(0)} - E_{1,0}^{(0)})}, \tag{7}$$

где $\widetilde{m} = (\widetilde{m}_A, \widetilde{m}_B)$, и

$$\langle \widetilde{m}_1|\widehat{U}|\widetilde{m}_2\rangle = \int \Psi_{\widetilde{m}_1^A}^{*A} \Psi_{\widetilde{m}_1^B}^{*B} \widehat{U} \Psi_{\widetilde{m}_2^A}^{A} \Psi_{\widetilde{m}_2^B}^{B} d\mathbf{r}_1^A d\mathbf{r}_2^A d\mathbf{r}_1^B d\mathbf{r}_2^B. \tag{8}$$

Из $\widehat{U} = \widehat{Q}_A^+ \widehat{Q}_B(1/R)$ [6] и (6) следует $\langle 00|\widehat{U}|00\rangle = 0$, поэтому в (7) важно только второе слагаемое справа. Основной вклад в него дают состояния $\widetilde{m} = (1,2)$ и $\widetilde{m} = (2,1)$; имеем

$$c_{10}^{(2)} = \sum_{\widetilde{m} \neq (\widetilde{0},\widetilde{0})} \frac{\langle \widetilde{m}|\widehat{U}|00\rangle\langle 10|\widehat{U}|\widetilde{m}\rangle}{\Delta E_{\widetilde{m}} \Delta E_{1,0}}. \tag{9}$$

С ростом n_1 и n_2 слагаемые в (9) уменьшаются. Как показывает расчет, в $\mathbf{d}^A$ дают немалый вклад множество состояний при c_{10} с $n > 2$ (среди них $n = 5$ и 6). Найти и просуммировать все нужные состояния в (9), а затем все c_{10} с разными n и m невозможно, так как состояний очень много.

Эту трудность можно обойти, просуммировав весь ряд приближенно. Минимальная разность энергий для атома He^4 — между первым возбужденным уровнем $1s2p$ и основным состоянием, $\Delta E_1(n = 2) = 21{,}236$ эВ, а максимальная — энергия ионизации $\Delta E_{\text{ион}} = 24{,}58$ эВ [7]. В (9) значительный вклад дает, к примеру, состояние $1s5p$ с $\Delta E_1(n = 5) = 24{,}066$ эВ [7]. Так как ΔE для разных n близки, положим их равными постоянной величине ΔE.

Добавим к (9) слагаемое с $\widetilde{m} = (\widetilde{0},\widetilde{0})$, т. е. $\langle 00|\widehat{U}|00\rangle\langle 10|\widehat{U}|00\rangle/2(\Delta E)^2$ (оно равно нулю ввиду $\langle 00|\widehat{U}|00\rangle = 0$). С учетом того, что в (9) $\Delta E_{1,0} \equiv E_{0,0}^{(0)} - E_{1,0}^{(0)} = 2E_0^{(0)} - E_1^{(0)} - E_0^{(0)} = E_0^{(0)} - E_1^{(0)} \approx -\Delta E$ и $\Delta E_{\widetilde{m}} \equiv E_{0,0}^{(0)} - E_{\widetilde{m}}^{(0)} = 2E_0^{(0)} - E_{\widetilde{m}_A}^{(0)} - E_{\widetilde{m}_B}^{(0)} \approx -2\Delta E$, находим

$$c_{10}^{(2)} \approx \frac{1}{2(\Delta E)^2} \sum_{\widetilde{m}} \langle 10|\widehat{U}|\widetilde{m}\rangle\langle \widetilde{m}|\widehat{U}|00\rangle = \frac{1}{2(\Delta E)^2}\langle 10|\widehat{U}^2|00\rangle, \tag{10}$$

причем $c_{10}^{(2)}$ зависит от n и m состояния $|\widetilde{1}\rangle$. Мы использовали известное свойство полноты

$$\sum_{\widetilde{m}} |\widetilde{m}\rangle\langle \widetilde{m}| = 1, \tag{11}$$

где сумма — по всем состояниям обоих атомов. Учитывая в (2) только слагаемые с c_{00}, c_{10} и c_{01}, из (4) получаем первую часть ДМ атома A:

$$\mathbf{d}_1^A = \int d\mathbf{r}_1^A d\mathbf{r}_2^A d\mathbf{r}_1^B d\mathbf{r}_2^B \widehat{\mathbf{d}}^A |c_{00}\Psi_0^A\Psi_0^B + \sum_{\widetilde{1}} [c_{10}^{(2)}\Psi_1^A\Psi_0^B + c_{01}^{(2)}\Psi_0^A\Psi_1^B]|^2 \approx$$
$$\approx c_{00}^* \sum_{\widetilde{1}} c_{10}^{(2)} \langle 00|\widehat{\mathbf{d}}^A|10\rangle + \text{к.с.} = \frac{c_{00}^*}{2(\Delta E)^2} \sum_{\widetilde{1}} \langle 00|\widehat{\mathbf{d}}^A|10\rangle\langle 10|\widehat{U}^2|00\rangle + \text{к.с.} \tag{12}$$

Здесь $\sum\limits_{\widetilde{1}}$ — сумма по всем состояниям $|\widetilde{1}\rangle$, т. е. по $m = 0; \pm 1$ и $n = 2, 3, \ldots, \infty$. Включим в (12) помимо $|10\rangle$ все остальные состояния $|\widetilde{m}_A\widetilde{m}_B\rangle$: кроме $|1^A\rangle = |1snp\rangle$ также и $|1sns\rangle$, $|1snd\rangle$, $|1snf\rangle$ и т. д., и кроме $|0^B\rangle$ — все высшие $|\widetilde{m}\rangle$. Это можно сделать, поскольку для них $\langle 00|\widehat{\mathbf{d}}^A|\widetilde{m}_A\widetilde{m}_B\rangle = 0$. С учетом (11)

$$\mathbf{d}_1^A \approx \frac{c_{00}^*}{2(\Delta E)^2} \sum_{\widetilde{m}_A\widetilde{m}_B} \langle 00|\widehat{\mathbf{d}}^A|\widetilde{m}_A\widetilde{m}_B\rangle\langle \widetilde{m}_A\widetilde{m}_B|\widehat{U}^2|00\rangle + \text{к.с.} = \frac{c_{00}}{(\Delta E)^2}\langle 00|\widehat{\mathbf{d}}^A\widehat{U}^2|00\rangle. \tag{13}$$

Из (11) и условия нормировки для Ψ_0^{AB} следует, что

$$c_{00}^2 = 1 - \sum_{l_1 j_1 \neq (0,0)} c_{l_1 j_1}^2 \approx 1 - \frac{\langle 00|\widehat{U}^2|00\rangle}{4\Delta E^2} = 1 + \frac{E_{VdV}}{2\Delta E}, \tag{14}$$

где $E_{VdV} \approx -\dfrac{\langle 00|\widehat{U}^2|00\rangle}{2\Delta E} \approx -2{,}15e^2(a_B^5/R^6)$ — энергия Ван дер Ваальса для взаимодействия двух атомов He^4. $|E_{VdV}| \ll \Delta E$, поэтому $c_{00} \approx 1$.

С учетом (2) и (4) полный ДМ атома A определяется выражением

$$\mathbf{d}^A = \sum_{\widetilde{m}_1^A \widetilde{m}_2^A \widetilde{m}_1^B \widetilde{m}_2^B} c^*_{\widetilde{m}_1^A \widetilde{m}_1^B} c_{\widetilde{m}_2^A \widetilde{m}_2^B} \langle \widetilde{m}_1^A \widetilde{m}_1^B|\widehat{\mathbf{d}}^A|\widetilde{m}_2^A \widetilde{m}_2^B\rangle. \tag{15}$$

Найденный выше $\mathbf{d}_1$ есть часть этого ДМ — от слагаемых $c_{00}c_{10}$ (это второй порядок ТВ). Есть еще ненулевой вклад первого порядка в $\mathbf{d}^A$ — от слагаемых вида $c_{11}^{(1)}c_{21}^{(1)}$, $c_{22}^{(1)}c_{21}^{(1)}$ и высших, которые ведут себя, соответственно, $\sim (a_B/R)^7$, $\sim (a_B/R)^9$ и т. д. (см. ниже). При l и j, не равных одновременно нулю $(\widetilde{0})$, справедливо

$$c_{lj}^{(1)} = \frac{\langle l^A j^B|\widehat{U}|0^A 0^B\rangle}{E_0^{(0)} - E_j^{(0)} + E_0^{(0)} - E_l^{(0)}}. \tag{16}$$

Так как $\langle lj|\widehat{U}|00\rangle \neq 0$ только при $l, j \geqslant 1$, полагаем $2E_0^{(0)} - E_j^{(0)} - E_l^{(0)} \approx -2\Delta E$. Вклад в ДМ от c_{00} учтен в $\mathbf{d}_1$, поэтому переопределим c_{00} в (15) согласно (16) с $-2\Delta E$ в знаменателе (такое c_{00} равно нулю). Поскольку $c_{10}^{(1)} = 0$, для него в знаменателе тоже пишем $-2\Delta E$ вместо $-\Delta E$. Теперь снова можно воспользоваться соотношением (11), и (15) за вычетом $\mathbf{d}_1$ сводится к

$$\mathbf{d}_2^A \approx \frac{1}{4(\Delta E)^2} \sum_{j_1 l_1 j_2 l_2} \langle 00|\widehat{U}|l_1 j_1\rangle\langle l_1 j_1|\widehat{\mathbf{d}}^A|l_2 j_2\rangle\langle l_2 j_2|\widehat{U}|00\rangle =$$
$$= \frac{1}{4(\Delta E)^2}\langle 0^A 0^B|\widehat{\mathbf{d}}^A \widehat{U}^2|0^A 0^B\rangle = \frac{\mathbf{d}_1^A}{4}. \tag{17}$$

Отсюда находим полный ДМ атома A в главном ($\sim (a_B/R)^7$) приближении:

$$\mathbf{d}^A \approx \mathbf{d}_1^A + \mathbf{d}_2^A = \frac{5}{4(\Delta E)^2}\langle 0^A 0^B|\widehat{\mathbf{d}}^A \widehat{U}^2|0^A 0^B\rangle. \tag{18}$$

Пользуясь формулами для оператора заряда $\widehat{Q}$ [5], представим межатомный потенциал $\widehat{U}$ в виде суммы

$$\widehat{U} = \widehat{Q}_A^+ \widehat{Q}_B \frac{1}{R} = \widehat{U}_{dd} + \widehat{U}_{qd} + \widehat{U}_{qq} + \cdots, \tag{19}$$

в которой

$$\widehat{U}_{dd} = \frac{\widehat{\mathbf{d}}^A \widehat{\mathbf{d}}^B}{R^3} - \frac{3(\widehat{\mathbf{d}}^A \mathbf{R})(\widehat{\mathbf{d}}^B \mathbf{R})}{R^5}, \tag{20}$$

$$\widehat{U}_{qd} = \frac{3}{R^4}\sum_{\alpha\beta=1}^{3}(\widehat{Q}^A_{\alpha\beta}[\widehat{d}^B_\beta n_\alpha + \widehat{d}^B_\alpha n_\beta - 5\widehat{\mathbf{d}}^B\mathbf{n}n_\alpha n_\beta]) + \frac{3}{R^4}\widehat{\mathbf{d}}^B\mathbf{n}\sum_{\alpha=1}^{3}\widehat{Q}^A_{\alpha\alpha} - (A\leftrightarrow B). \qquad (21)$$

Величина $\widehat{U}_{qq}$ дает пренебрежимо малую поправку к ДМ ($\sim (a_B/R)^9$ от $\widehat{U}_{qd}\widehat{U}_{qq}$), поэтому

$$\widehat{U}^2 \approx \widehat{U}^2_{dd} + 2\widehat{U}_{dd}\widehat{U}_{qd} + \widehat{U}^2_{qd}. \qquad (22)$$

Из соображений четности относительно инверсии следует, что сохранить нужно только $2\widehat{U}_{dd}\widehat{U}_{qd}$, в результате

$$\mathbf{d}^A \approx \frac{5}{2(\Delta E)^2}\langle 0^A0^B|\widehat{\mathbf{d}}^A\widehat{U}_{dd}\widehat{U}_{qd}|0^A0^B\rangle. \qquad (23)$$

Выберем ось Z вдоль $\mathbf{R}$: $\mathbf{R} = R\mathbf{i}_z$. Тогда ненулевой вклад в $\mathbf{d}^A$ дают слагаемые

$$\widehat{\mathbf{d}}^A\widehat{U}_{dd}\widehat{U}_{qd} = \frac{6}{R^7}\{(\widehat{d}^B_x)^2\widehat{d}^A_x\widehat{d}^A_z\widehat{Q}^A_{xz} + (x\leftrightarrow y) - (\widehat{d}^B_z)^2(\widehat{d}^A_z)^2(\widehat{Q}^A_{xx} + \widehat{Q}^A_{yy} - 2\widehat{Q}^A_{zz})\}. \qquad (24)$$

С учетом изотропии $\Psi_0 = |0\rangle$ окончательно находим

$$\mathbf{d}^A \approx \frac{30\mathbf{i}_z}{R^7(\Delta E)^2}\langle 0^B|(\widehat{d}^B_z)^2|0^B\rangle(\langle 0^A|\widehat{d}^A_x\widehat{d}^A_z\widehat{Q}^A_{xz}|0^A\rangle + \langle 0^A|(\widehat{d}^A_z)^2(\widehat{Q}^A_{zz} - \widehat{Q}^A_{xx})|0^A\rangle). \qquad (25)$$

Эту формулу можно переписать в следующей простой форме:

$$\mathbf{d}_A = -D_7|e|\frac{a_B^8}{R^7}\mathbf{n}, \qquad (26)$$

$$D_7 = Z_AZ_B\left(\frac{2Ry}{\Delta E}\right)^2\langle\widetilde{r}_1^2\rangle_B\langle\widetilde{r}_1^4\rangle_A, \qquad (27)$$

где $\langle\widetilde{r}_1^2\rangle_B \equiv \langle 0^B|(r_1^B/a_B)^2|0^B\rangle$, $\langle\widetilde{r}_1^4\rangle_A \equiv \langle 0^A|(r_1^A/a_B)^4|0^A\rangle$, $Ry = e^2/2a_B = 13{,}6$ эВ. Для вычисления D_7 нужно знать волновую функцию $|0\rangle$ основного состояния атома He^4. Точное аналитическое решение для нее неизвестно, но найдены аппроксимации. Для наиболее простой однопараметрической [6]

$$\Psi_0 = \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2), \qquad \varphi_{1s}(\mathbf{r}) = \sqrt{Z^{*3}/\pi a_B^3}\,e^{-rZ^*/a_B} \qquad (28)$$

($Z^* = Z - 5/16$) получим $\langle\widetilde{r}_1^2\rangle = 3/(Z^*)^2 \approx 1{,}053$, $\langle\widetilde{r}_1^4\rangle = 45/2(Z^*)^4 \approx 2{,}775$. Используя в (27) для ΔE наименьшее ($\Delta E_1(n=2)$) и наибольшее ($\Delta E_{\text{ион}}$) значения и учитывая $Z_A = Z_B = 2$, находим $D_7 \approx 14{,}32 \div 19{,}18$.

Для 80-параметрической Ψ_0 [8], близкой к точному решению, численный расчет дал $\langle\widetilde{r}_1^2\rangle \approx 1{,}193$ и $\langle\widetilde{r}_1^4\rangle \approx 3{,}973$, откуда $D_7 \approx 23{,}23 \div 31{,}12$. Поскольку основной вклад в ДМ дают состояния с большими n, для которых $\Delta E \approx \Delta E_{\text{ион}}$, D_7 должно быть ближе к нижнему пределу, т. е.

$$D_7 \simeq 25 \pm 2. \qquad (29)$$

Решение (26), (29) согласуется с (1), хотя для D_7 мы получили несколько бóльшее значение. При этом наш расчет значительно проще, чем в [3, 4].

Следующая поправка к $\mathbf{d}_A$ порядка $(a_B/R)^9$ и обычно ею можно пренебречь. Интересно, что отдельные поправки к D_7 от разных n и m в $(\widetilde{11})$ и $(\widetilde{12})$ состояниях из (2) малы — около 0,1 и меньше, причем ряд знакопеременный, так что в полное D_7 (27) дают значительный вклад несколько сот всевозможных поправок и около 10 разных n.

Заметим, что положительный знак у D_7 означает, что электронное облако каждого из двух атомов He^4 смещается к соседнему атому.

Авторы благодарят Г. Е. Воловика, А. С. Рыбалко и С. И. Шевченко за обсуждения, а также Ю. В. Штанова за ценное замечание в отношении расчета.

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения физики и астрономии НАН Украины в рамках Целевой программы фундаментальных исследований № 0107U000396.

1. *Рыбалко А. С.* Наблюдение электрической индукции, обусловленной волной второго звука в He II // Физика низких температур. – 2004. – **30**. – С. 1321–1325.
2. *Рыбалко А. С., Рубец С. П.* Наблюдение механоэлектрического эффекта в He II // Там же. – 2005. – **31**. – С. 820–825.
3. *Byers Brown W., Whisnant D. M.* Interatomic dispersion dipole // Mol. Phys. – 1973. – **25**. – P. 1385–1403.
4. *Whisnant D. M., Byers Brown W.* Dispersion dipole between rare-gas atoms // Ibid. – 1973. – **26**. – P. 1105–1119.
5. *Локтев В. М., Томченко М. Д.* О возможной природе электрической активности He II // Физика низких температур. – 2008. – **34**. – С. 337–349.
6. *Вакарчук І. О.* Квантова механіка. – Львів: Вид-во Львів. нац. ун-ту, 2004. – 783 с.
7. *Герцберг Г.* Атомные спектры и строение атомов. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1948. – 279 с.
8. *Kinoshita T.* Ground state of the helium atom. II // Phys. Rev. – 1959. – **115**. – P. 366–374.

Институт теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 07.10.2009

Academician of the NAS of Ukraine **V. M. Loktev, M. D. Tomchenko**

On the mutual polarization of two atoms He^4

We propose a simple method based on the standard quantum-mechanical perturbation theory to calculate the mutual polarization of two atoms He^4.