

АКАДЕМИЯ НАУК БССР

Объединенный совет Института физики, Института математики
и вычислительной техники, Отдела физики твердого тела
и полупроводников

А. Г. МАХАНЕК

**К ТЕОРИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
КВАДРУПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ ЯДЕР
С ЭЛЕКТРОННЫМИ ОБОЛОЧКАМИ
В АТОМАХ И МОЛЕКУЛАХ**

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук.

Бел. отд.
1994

*Научный руководитель — академик
АН БССР, доктор физико-математи-
ческих наук, профессор*

М. А. ЕЛЪЯШЕВИЧ.

Минск 1962

Известно, что структура спектров определяется не только строением электронной оболочки атомов, но и свойствами их ядер, а именно, наличием механических и связанных с ними магнитных и электрических ядерных моментов. Поскольку атомные ядра значительно тяжелее электронов, а их размеры малы по сравнению с размерами электронных орбит, то в целом ряде задач состояние атома с достаточно хорошим приближением может быть описано в предположении точечного заряда ядра с бесконечной массой. Тем не менее, если электроны создают некоторый результирующий угловой момент, а ядра имеют спин, отличный от нуля, то будут иметь место добавочные взаимодействия между ядрами и электронными оболочками, описываемые магнитным диполем, электрическим квадруполем и т. д.

Взаимодействие ядра с электрическими и магнитными полями, создаваемыми электронами в атоме (молекулярным остатком в молекуле) является причиной сверхтонкой структуры уровней энергии и спектральных линий. Поэтому, исследуя спектры, можно получить много ценных сведений о ядрах. Энергия взаимодействия между электронами и ядрами очень незначительна. Это приводит к необходимости применения для изучения спектров приборов высокой разрешающей силы. В последние годы широкое распространение получили радиоспектроскопические методы исследования, которые позволяют с высокой точностью измерять переходы между близкими уровнями энергии. Методы атомных и молекулярных пучков и высокочастотные методы, основанные на работах Е. Завойского, Ф. Блоха и Е. Парсела, открыли большие возможности для изучения ядерных моментов. Знание же мультипольных моментов ядер очень важно для развития физики ядра.

В настоящее время значения спинов, магнитных моментов и масс большинства стабильных изотопов измерены с достаточной точностью. Величины же квадрупольных моментов ядер определены, как правило, с большой погрешностью. Это связано с тем, что измеряемая на опыте величина постоянной квадрупольного взаимодействия равна произведению квадрупольного момента ядра на неизвестный градиент электрического поля, создаваемого электронами в месте расположения ядра атома. Поэтому для определения величин квадрупольных моментов ядер необходимы теоретические расчеты градиентов полей, которые в большинстве случаев представляют очень значительные трудности. В случае молекул расчеты градиентов полей играют важную роль не только для определения квадрупольных моментов ядер и интерпретации экспериментальных данных, но и для изучения свойств электронных оболочек молекул и природы химической связи.

Данная диссертация посвящена некоторым наиболее важным вопросам теории ядерного квадрупольного взаимодействия в атомах и молекулах.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и приложений. В первой главе, имеющей обзорный характер, рассмотрены вопросы существующей общей теории сверхтонкой структуры, причем основное внимание уделяется квадрупольному ядерному взаимодействию.

Во второй главе предлагается полуэмпирический метод расчета градиентов полей, создаваемых несферически-симметричными электронами в месте расположения ядер атомов и ионов. С помощью этого метода проведено вычисление градиентов полей и из наблюдаемых на опыте постоянных сверхтонкой структуры определены квадрупольные моменты большого числа ядер.

Глава третья посвящена теории эффектов ядерного экранирования и антиэкранирования, играющих важную роль при квадрупольном взаимодействии. Получены общие формулы для постоянных антиэкранирования как для полностью внешних зарядов, так и в случаях проникновения валентных электронов в замкнутые электронные оболочки. На основании полученных формул для ряда атомов проведен расчет этих величин. Полученные вели-

чины постоянных антиэкранирования и экранирования использованы для расчета градиентов полей в щелочно-галлоидных молекулах и для определения времени релаксации в ионных кристаллах.

В четвертой главе рассматривается влияние колебаний и центробежных возмущений на величины постоянных ядерной квадрупольной связи в молекулах.

В данной диссертации получены следующие основные результаты.

1. Разработан полуэмпирический метод определения градиентов полей, создаваемых несферически-симметричными электронами в месте расположения ядер атомов. Метод основан на применении статистической модели атома и экспериментально измеренных постоянных тонкой структуры для определения относительных величин градиентов полей. Для нахождения абсолютных значений градиентов полей для каждой оболочки выбиралось по одному реперному значению величины градиента поля. В качестве реперов выбирались наиболее точные значения, вычисленные на основании экспериментально измеренных постоянных магнитного сверхтонкого расщепления и значений дипольных магнитных ядерных моментов, измеренных методом ядерного магнитного резонанса.

Вычисление реперных величин проводилось для элементов третьей группы периодической системы с учетом поправок к постоянным магнитного сверхтонкого расщепления, обусловленных возмущением рассматриваемых термов соседними подобными термами. На основании критического анализа и сопоставления показано преимущество предлагаемого метода расчета по сравнению с ранее применявшимися методами. Рассмотренный метод применим для любой оболочки и для любой степени ионизации атома.

2. Вычисленные значения градиентов полей были использованы для определения квадрупольных моментов ядер целого ряда элементов из экспериментально измеренных постоянных квадрупольной связи.

3. Предложены новые методы расчета постоянных антиэкранирования и экранирования квадрупольных моментов ядер в случаях деформации замкнутых электронных оболочек полностью внешним зарядом, что имеет место в молекулах и твердых телах. До сих пор постоян-

ные антиэкранирования и экранирования вычислялись как при помощи волновых функций, полученных путем численного решения возмущенного уравнения Шредингера, так и вариационным методом.

В реферируемой работе было получено точное решение в неопределенных интервалах возмущенного уравнения Шредингера и на основании полученного решения выведена общая формула для постоянных антиэкранирования. Из данной формулы следует, что постоянные антиэкранирования определяются в основном произведением двух величин. Первый сомножитель сильно зависит от значения электронной плотности вблизи ядра, а второй — от значений электронной плотности на больших расстояниях от ядра. Исходя из этих зависимостей были предложены простые полуэмпирические методы расчета постоянных антиэкранирования. Сущность этих методов заключается в том, что первый сомножитель вычислялся способом, рассмотренным во второй главе диссертации, а второй сомножитель вычислялся с помощью водородоподобных функций с таким эффективным зарядом, который наилучшим образом отражает поведение функции на больших расстояниях от ядра.

С этой целью эффективный заряд вычислялся из экспериментальных данных по дипольной поляризуемости атомов. Постоянные антиэкранирования вычислялись также с аналитическими волновыми функциями. Эти расчеты отличаются большой простотой и удобством.

Постоянные экранирования были рассчитаны на основе статистической модели атома с использованием аналитической аппроксимации универсальной функции Томаса-Ферми.

Существенно, что предложенные методы расчета могут быть применены при рассмотрении атомов и ионов, для которых не проводились расчеты методом самосогласованного поля с обменом.

4. Рассчитанные величины экранирования и антиэкранирования были применены для вычисления градиентов полей в местах расположения ядер атомов металлов щелочно-галогидных молекул и последующего вычисления квадрупольных моментов ядер из экспериментально наблюдаемых постоянных квадрупольной связи, а также для определения времен релаксации в ионных кристаллах. Результаты расчетов сравниваются с экспери-

ментальными данными. Применение найденных значений постоянных антиэкранирования для интерпретации ряда экспериментальных данных, а также сравнение с некоторыми наиболее точными величинами, рассчитанными с помощью волновых функций Хартри-Фока, свидетельствует о надежности и хорошей точности предлагаемых методов.

5. Получены общие формулы для постоянных ядерного квадрупольного антиэкранирования в случае поляризации замкнутых электронных оболочек валентными электронами. Результаты расчетов, проведенные в этом случае, свидетельствуют о том, что величины постоянных антиэкранирования очень чувствительны к выбору первоначальных невозмущенных волновых функций. Эта чувствительность не дает возможности сколько-нибудь надежного определения этих величин. Данный результат согласуется с утверждением Шварца, который проводил вычисление постоянных экранирования и антиэкранирования для некоторых атомов с помощью волновых функций Хартри-Фока, полученных путем численного решения возмущенного уравнения Шредингера, и отметил сильную зависимость этих постоянных от выбора волновых функций основного состояния. Он нашел, что величины антиэкранирования и экранирования, рассчитанные без учета обмена, включают в себя эффект обмена валентного электрона с замкнутыми оболочками. При этом обменная часть является определяющей.

По-видимому, если бы для расчета были использованы совершенно «точные» волновые функции (учитывающие обмен, квадрупольное взаимодействие между электронами и т. д.) то фактор антиэкранирования был бы равен нулю. Если последнее утверждение верно, то путем приравнивания нулю вычисленных значений постоянных антиэкранирования можно уточнять характеристические параметры волновых функций и тем самым улучшать атомные функции. Это вполне возможно, поскольку полученные в данной работе формулы для постоянных антиэкранирования позволяют проводить полностью аналитические расчеты.

6. Рассмотрено влияние колебаний и центробежных возмущений на величины постоянной квадрупольной связи в молекулах.

В случаях двухатомных молекул, описываемых по-

тенциалом Морзе, получена простая формула для расчета величин, к вычислению которых в конечном итоге сводится учет влияния колебаний и центробежных возмущений на постоянные сверхтонкой структуры вообще и постоянную квадрупольного ядерного взаимодействия, в частности. Из полученной формулы следует, что постоянные сверхтонкой структуры должны со значительной точностью линейно зависеть от колебательного квантового числа для не очень высоких колебательных уровней, что обычно и наблюдают экспериментально. В случае отклонения от линейной зависимости на основании полученной формулы легко оценить значение величин коэффициентов при нелинейных членах.

В работе получены также формулы усреднения для молекул, описываемых потенциалом типа ангармонического осциллятора. Однако эти формулы очень громоздки и не дают достаточной точности. Значительно удобнее пользоваться волновыми функциями, полученными для потенциала Морзе, но при этом следует по мере надобности исправлять коэффициент ангармоничности, сравнивая разложение потенциала Морзе с потенциалом Данхема.

7. На основании представления градиента поля от междуядерного расстояния в явном виде, для молекулы HD просто и с большой точностью проведено усреднение градиента поля по колебанию и вращению молекулы. Найденное усредненное значение градиента поля использовано для вычисления квадрупольного момента дейтрона.

8. Исследована зависимость постоянных ядерной квадрупольной связи от колебательного состояния в щелочно-галогидных молекулах.

Получены формулы зависимости постоянной квадрупольной связи атомов металлов от колебательного состояния. Сравнение полученных результатов с экспериментальными данными свидетельствует об удовлетворительном согласии.

Основные результаты диссертации, опубликованы в статьях:

1. А. Г Маханёк, Оптика и спектроскопия, 9, 412, 1960.
2. А. Г Маханёк, Оптика и спектроскопия, 11, 12 1961.
3. А. Г Маханёк, ДАН БССР, 5, 430, 1961.
4. Корольков, А. Г Маханёк, Оптика и спектроскопия 12, 163, 1962.
5. А. Г Маханёк, ДАН БССР, 6, 427, 1962.
6. А. Г Маханёк, Оптика и спектроскопия, в печати.

Часть результатов диссертации была доложена на 13 Всесоюзном совещании по спектроскопии в г. Ленинграде (совместно с М. А. Ельяшевичем) и на 2 Всесоюзном совещании по квантовой химии в г. Вильнюсе.