

УДК 539.196

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ НАТРИЯ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ АЗОТОМ В ВЕРХНЕЙ АТМОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

© 2024 г. С. Я. Уманский¹, С. О. Адамсон¹, А. С. Ветчинкин¹,
Г. В. Голубков^{1,2}, М. А. Деминский³, О. А. Ольхов¹, И. Г. Степанов¹,
Ю. А. Чайкина¹, А. И. Шушин¹, М. Г. Голубков^{1*}

¹ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³ ООО “Кинтех Лаб”, Москва, Россия

*E-mail: golubkov@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 05.03.2024;
после доработки 16.04.2024;
принята в печать 22.04.2024

В последние годы в большом объеме стали доступны спутниковые данные по желтому свечению натриевого слоя, находящегося на высоте 85–95 км от поверхности Земли. Исследования оптической активности на частотах D-линий натрия необходимы для лучшего понимания плазмохимических процессов, протекающих в мезосфере. Следует учитывать, что эти процессы протекают в нейтральной среде, основным компонентом которой является молекулярный азот. В данной работе получены аналитические численные аппроксимации для элементов 3×3 -матрицы взаимодействия между $\text{Na}(^2P_j)$ и $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ и потенциала взаимодействия между $\text{Na}(^2S_{1/2})$ и $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ на больших и средних расстояниях между частицами, которые определяют столкновительное уширение спектральных линий. Учтены обменное, квадруполь-квадрупольное, дисперсионное и спин-орбитальное взаимодействия. Обменное взаимодействие между валентным электроном Na и $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ описано локальным псевдопотенциалом Гельмана. При расчете дальнедействующих квадруполь-квадрупольного и дисперсионного взаимодействий учитывался эффект перекрытия электронных плотностей $\text{Na}(^2S_{1/2}, ^2P_j)$ и $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$.

Ключевые слова: натриевый слой, уширение, симметрия, электронная плотность, обменное взаимодействие, квадруполь-квадрупольное взаимодействие, дисперсионное взаимодействие.

DOI: 10.31857/S0207401X24100094

1. ВВЕДЕНИЕ

В атмосфере Земли на высотах 85–95 км имеется так называемый натриевый слой толщиной 10 км и концентрацией атомов Na порядка нескольких тысяч атомов в 1 см^3 . Эти величины могут достаточно сильно варьироваться в зависимости от времени года, географической широты и текущей геомагнитной обстановки [1–4]. При этом температура газа в натриевом слое составляет около 200 К, а полная концентрация молекул лежит в интервале 10^{11} – 10^{14} см^{-3} [5–9]. Исследования оптической активности на частотах D-линий натрия позволяет идентифицировать новые и уточнить уже известные механизмы плазмохимических реакций в мезосфере. Эта оптическая активность традиционно измеряется различными методами [10–14], однако интерпретация экспе-

риментальных данных требует информации об уширении D-линий натрия.

Центральная часть контуров линий в мезосфере формируется в основном за счет доплеровского механизма уширения [15], при этом крылья контуров линий определяются столкновительным механизмом. Экспериментальные данные о крыльях контуров D-линий натрия при характерных для мезосферы температурах в литературе отсутствуют. В связи с этим несомненный интерес представляют расчеты крыльев контуров D-линий натрия, обусловленных столкновениями атомов Na с наиболее распространенными в атмосфере молекулами N_2 . Крылья столкновительных контуров спектральных линий определяются поверхностями потенциальной энергии (ППЭ) сталкивающихся частиц [16–18]. Поэтому для таких

Таблица 1. Параметры Ar и N₂(X¹Σ_g⁺) [40]

Газ	Конфигурация	Потенциал ионизации I, а.е.	Поляризуемость α, а.е.
N ₂	1σ _g ² 1σ _u ² 2σ _g ² 2σ _u ² π _u ² 3σ _g ²	0.573	11.74 (ᾱ)
Ar	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	0.579	11.08

Примечание: ᾱ — средняя поляризуемость.

расчетов требуется информация о ППЭ X¹Σ_g⁺-состояний квазимолекулы Na—N₂, коррелирующих на больших расстояниях между атомом Na и молекулой N₂ с диссоциативными пределами, соответствующими энергии разведенных фрагментов: Na(²S_{1/2}) + N₂(X¹Σ_g⁺), Na(²P_{1/2}) + N₂(X¹Σ_g⁺) и Na(²P_{3/2}) + N₂(X¹Σ_g⁺).

Поверхности потенциальной энергии квазимолекулы Na—N₂ неоднократно рассчитывались различными методами [19–26], однако из указанных работ практически невозможно извлечь информацию, которая необходима для расчета столкновительных контуров D-линий натрия. Это связано с тем, что столкновительное уширение контуров спектральных линий атомов Na с молекулами N₂ определяется теми “средними” расстояниями между сталкивающимися частицами, на которых обменное, квадруполь-квадрупольное, дисперсионное и спин-орбитальное взаимодействия сравнимы. На таких расстояниях расчеты ППЭ стандартными квантовохимическими методами весьма трудоемки.

В то же время имеется достаточно простой метод расчета атомно-молекулярных взаимодействий именно на таких расстояниях. Это метод эффективного гамильтониана [27], который первоначально был развит в рамках теории медленных атомных столкновений для расчета взаимодействия атомов с открытыми электронными оболочками. Впоследствии он был модифицирован и использован для расчетов взаимодействий с участием двухатомных молекул [28–30]. Метод эффективного гамильтониана позволяет одновременно учесть обменное, дисперсионное, квадруполь-квадрупольное и спин-орбитальное взаимодействия и требует теоретической или экспериментальной информации только об электронной структуре взаимодействующих атомов и молекул. В работах [28–30] обменное взаимодействие рассчитывалось асимптотическим методом [31], который применим только в том случае,

когда потенциалы ионизации сталкивающихся частиц мало различаются.

В случае, рассматриваемом в данной работе, потенциалы ионизации сталкивающихся молекул Na(²S_{1/2}), Na(²P_{1/2}), Na(²P_{3/2}) и N₂(X¹Σ_g⁺) различаются сильно. Поэтому расчеты ППЭ квазимолекулы Na—N₂ проведены методом эффективного гамильтониана, но с использованием другого подхода к расчету обменного взаимодействия. Здесь обменное взаимодействие между валентным электроном атома Na и замкнутой электронной оболочкой молекулы N₂(X¹Σ_g⁺) описывается локальным псевдопотенциалом Гельмана [32–34]. Этот псевдопотенциал определяется статистически с использованием представлений теории Томаса—Ферми и выражается через распределение электронной плотности в молекуле N₂(X¹Σ_g⁺). Псевдопотенциал Гельмана использовался ранее при расчетах потенциалов взаимодействия атомов щелочных металлов с атомами инертных газов [35–39]. В частности, удовлетворительные результаты были получены для потенциальных кривых пары Na + Ar [35, 38, 39], которая близка по своей электронной структуре к рассматриваемой паре Na + N₂(X¹Σ_g⁺) см. табл. 1.

Применение метода эффективного гамильтониана с псевдопотенциалом Гельмана требует информации о следующих электронных характеристиках изолированных частиц: распределение электронной плотности, квадрупольный момент и поляризуемость молекулы N₂; 3s- и 3p-атомные орбитали, постоянная спин-орбитального взаимодействия в 3p-состоянии внешнего электрона и распределение электронной плотности остова атома Na. Достоинство этого метода заключается в том, что он позволяет достаточно легко получить явные выражения для ППЭ при всех представляющих интерес геометрических конфигурациях трехатомной квазимолекулы Na—N₂.

Далее статья организована следующим образом. Раздел 2 посвящен обсуждению общей постановки задачи о построении адиабатических

ППЭ квазимолекулы $\text{Na}(^2S_{1/2}, ^2P_{1/2}, ^2P_{3/2})-\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ при больших и средних расстояниях между частицами. Решение задачи включает построение электронных волновых функций правильной симметрии и соответствующих матриц эффективного электронного гамильтониана для взаимодействующих частиц.

В разд. 3 получены аналитические численные аппроксимации для матричных элементов эффективного взаимодействия атомов $\text{Na}(^2S_{1/2}, ^2P_{1/2}, ^2P_{3/2})$ с молекулами $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$, включающего обменное, квадруполь-квадрупольное и дисперсионное взаимодействия.

Раздел 4 посвящен обсуждению полученных результатов с точки зрения их использования при расчете контуров D-линий натрия, обусловленных столкновениями атомов Na с молекулами N_2 . Кроме того, даются рекомендации по совместному использованию результатов настоящей работы и более строгих квантовохимических расчетов.

Все электронные характеристики молекулы $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ взяты из монографии [40] при равновесном межъядерном расстоянии $R_e = 1.00 \text{ \AA}$. Далее всюду, если не оговорено особо, используется атомная система единиц, т.е.

$$m_e = e = \hbar = 1, \quad (1)$$

где m_e и e — масса и заряд электрона, $\hbar$ — постоянная Планка.

2. АДИАБАТИЧЕСКИЕ ППЭ КВАЗИМОЛЕКУЛЫ Na–N₂

Как показано в работах [27, 28], при больших и средних расстояниях R между атомом и центром масс двухатомной молекулы достаточно учесть связь сравнительно небольшого числа вырожденных или почти вырожденных электронных состояний невзаимодействующих частиц. Под почти вырожденными состояниями здесь понимаются различные состояния тонкой структуры, принадлежащие одному электронному терму атома или молекулы. Набор подобных учитываемых состояний ниже будем называть базисом **LM**.

В конкретном случае взаимодействия атома Na в состояниях $^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$ с молекулой $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ набор **LM** включает шесть электронных состояний свободного атома Na, а в состоянии $^2S_{1/2}$ — два. Электронные волновые функции базиса **LM** составной системы можно аппроксимировать ан-

тисимметризованными произведениями волновых функций невзаимодействующих частиц. Однако антисимметризация и, соответственно, обменное взаимодействие будут описываться включением в эффективный гамильтониан системы локального псевдопотенциала Гельмана. Поэтому молекула $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ может рассматриваться как бесструктурный источник силового поля, действующего на валентный электрон атома Na в дополнение к полю, создаваемому атомным остовом Na^+ , что позволяет оперировать с неантисимметризованными произведениями. Таким образом, задача построения ППЭ квазимолекулы $\text{Na}(^2S_{1/2}, ^2P_{1/2}, ^2P_{3/2})-\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ сводится к решению задачи о нахождении уровней энергии в базисе **LM** одного электрона с эффективным гамильтонианом

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}_{\text{Na}} + \hat{V}_{eff}. \quad (2)$$

Здесь $\hat{H}_{\text{Na}}$ — гамильтониан внешнего связанного электрона свободного атома Na, включающий спин-орбитальное взаимодействие, а $\hat{V}_{eff}$ — оператор не зависящего от спиновых переменных эффективного взаимодействия этого электрона с молекулой $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$. В соответствии с изложенным в работах [27, 28] можно записать

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ex} + \hat{V}_q + \hat{V}_d, \quad (3)$$

где $\hat{V}_{ex}$, $\hat{V}_q$ и $\hat{V}_d$ — операторы соответственно обменного, квадруполь-квадрупольного и дисперсионного взаимодействия внешнего связанного электрона атома Na с молекулой $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$. Оператор эффективного взаимодействия $\hat{V}_{eff}$ является функцией координат валентного электрона в пространстве, модуля вектора **R** между центром масс молекулы N_2 и ядром атома Na, а также угла Θ между вектором **R** и осью молекулы N_2 .

2.1. Волновые функции $^2S_{1/2}, ^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ состояний атома Na во внешнем поле симметрии C_s

Первым шагом при расчете элементов матрицы эффективного гамильтониана, определяющей ППЭ, является построение таких электронных волновых функций набора **LM**, которые правильным образом преобразуются под действием операций из группы симметрии системы.

Рассмотрение задачи о построении матрицы эффективного гамильтониана $\hat{H}_{eff}$ в базисе функций набора **LM** потребует использования

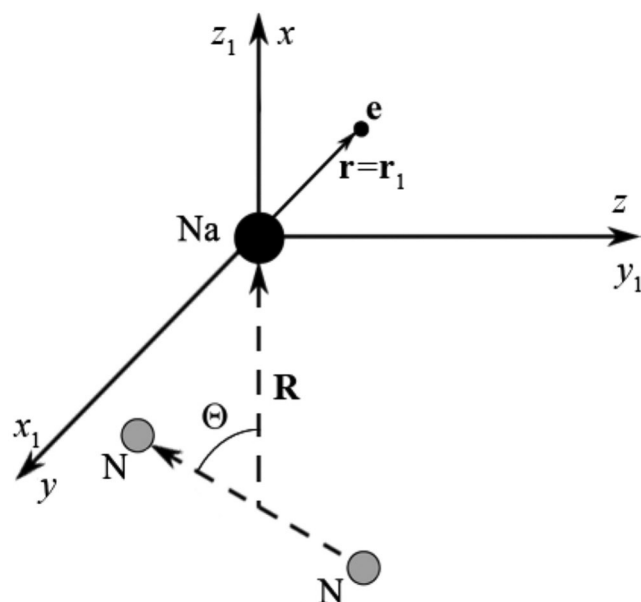


Рис. 1. Системы координат $K(xyz)$ и $K_1(x_1y_1z_1)$, используемые при построении отвечающих набору ЛМ волновых функций правильной симметрии системы $\text{Na}-\text{N}_2$. Здесь $\mathbf{R}$ – вектор между центром масс молекулы N_2 и ядром атома Na , $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}_1$ – радиус-векторы валентного электрона атома Na в системах координат K и K_1 соответственно; Θ – угол между вектором $\mathbf{R}$ и направлением оси молекулы N_2 .

систем координат $x_1y_1z_1$ (система K_1), представленных на рис. 1. При произвольной конфигурации трех ядер рассматриваемой трехатомной системы $\text{Na}-\text{N}_2$ группа симметрии C_s гамильтониана $\hat{H}_{\text{eff}}$ включает тождественное преобразование и отражение в плоскости трех ядер (плоскость x_1y_1 в системе координат K и x_1z_1 в системе координат K_1).

В случае, когда можно пренебречь спин-орбитальным взаимодействием, адиабатические электронные волновые функции могут быть четными (неприводимое представление A') или нечетными (неприводимое представление A'') относительно отражения в плоскости трех ядер. В этом случае спин электрона несуществен, и входящие в набор ЛМ волновые функции валентного электрона атома Na зависят только от $\mathbf{r}_1$ и имеют следующий вид [41, 42]:

$$|s, K_1\rangle = R_{3s}(r_1) Y_{00}(\beta_1, \alpha_1), \quad (4)$$

где

$$R_{3s}(r_1) = 0.702244(r_1 - 0.961)[\exp(-0.71r_1) - 14(0.34 - r_1)\exp(-3.6r_1)], \quad (5)$$

и

$$|p, m, K_1\rangle = R_{3p}(r_1) Y_{1m}(\beta_1, \alpha_1), \quad (6)$$

где

$$R_{3p}(r_1) = 0.148743r_1[25.4\exp(-3.8r_1) - \exp(-0.44r_1)]. \quad (7)$$

Здесь $Y_{lm}(\beta_1, \alpha_1)$ – сферические функции, $m = 0, \pm 1$ – квантовое число проекции углового момента электрона e на ось z_1 , β_1 и α_1 – полярный и азимутальный углы вектора $\mathbf{r}_1$ (см. рис. 1). Энергии уровней и соответствующие волновые функции валентного электрона рассчитываются методом псевдопотенциала: его взаимодействие с остовом описывается локальным потенциалом. Примеры применения метода псевдопотенциала к расчетам квантовых состояний валентных электронов в атомах и молекулах и их энергий можно найти в работах [43–48].

Волновая функция $|s, K_1\rangle$ преобразуется по неприводимому представлению A' . Для функций $|p, m, K_1\rangle$ реализуется следующая ситуация: по неприводимому представлению A' преобразуются функции $|p, z_1\rangle = |p, 0, K_1\rangle$ и

$$|p, x_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|p, 1, K_1\rangle - |p, -1, K_1\rangle),$$

лепестки которых направлены по осям x_1 и z_1 , а по неприводимому представлению A'' преобразуется функция

$$|p, y_1\rangle = -\frac{i}{\sqrt{2}}(|p, 1, K_1\rangle + |p, -1, K_1\rangle),$$

лепесток которой направлен по оси y_1 .

При учете спин-орбитальной связи в волновые функции валентного электрона вводится зависимость от спиновой переменной $\mu = \pm 1/2$ – квантового числа проекции спина электрона на ось z выбранной системы координат. Для нечетного числа электронов группа симметрии C_s имеет единственное неприводимое двузначное представление E'' (крамерсовское вырождение [49]). Вследствие сферической симметрии волновой функции $|s\rangle$ обе волновые функции

$$|^2S_{1/2}, \pm \frac{1}{2}\rangle = |s, K_1\rangle \chi(\pm \frac{1}{2}; K_1), \quad (8)$$

где $\chi(\pm 1/2; K_1)$ – спиновая волновая функция в системе координат K_1 , принадлежат неприводимому двузначному представлению E'' .

Однако рассчитанная в системе координат K_1 матрица эффективного взаимодействия V_{eff} элект-

рона атома Na с молекулой $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ в базисе **LM**, отвечающем уровням энергии $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ и состоящем из функций, зависящих от спиновой переменной μ , имеет достаточно сложный вид. Здесь матрица 6×6 не распадается на две матрицы 3×3 , отвечающие существованию крамерсовского двукратного вырождения для систем с полуцелым спином. Оказывается, что такая распадающаяся матрица получается в системе координат K (см. рис. 1), ось z которой направлена перпендикулярно плоскости трех ядер.

В случае атома Na для состояний 2P_j отвечающие определенным значениям квантовых чисел j полного электронного углового момента и его проекции m_j на ось z волновые функции $|j, m_j\rangle$ задаются следующим выражением [49]:

$$|j, m_j\rangle = \sum_{\mu=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} C_{1, m_j-\mu; \frac{1}{2}, \mu}^{j, m_j} |p, m_j - \mu; K\rangle \chi(\mu; K). \quad (9)$$

Здесь $C_{1, m_j-\mu; \frac{1}{2}, \mu}^{j, m_j}$ — коэффициенты Клебша—Гордана (см. [50]), а функции $|p, m; K\rangle$ имеют вид

$$|p, m; K\rangle = R_{3p}(r) Y_{lm}(\beta, \alpha). \quad (10)$$

Здесь $R_{3p}(r)$ — радиальная волновая функция, определенная в (7), $m = 0, \pm 1$ — квантовое число проекции углового момента электрона e на ось z , β и α — полярный и азимутальный углы вектора $\mathbf{r}$ (см. рис. 1).

Если построение правильно преобразующихся, зависящих от спиновой переменной волновых функций удобно проводить в системе координат K , то для расчета матричных элементов независимого от спиновой переменной оператора эффективного взаимодействия V_{eff} лучше использовать систему координат K_1 , ось z_1 которой направлена по вектору $\mathbf{R}$ между центром масс молекулы N_2 и ядром атома Na (см. рис. 1). Поэтому для последующего расчета матричных элементов в учитывающем спиновую переменную базисе **LM** в системе координат K следует выразить не учитывающие спин-орбитальной связи волновые функции $|p, m; K\rangle$ через определенные выше волновые функции $|p, m; K_1\rangle$.

Переход в систему координат K_1 из системы K осуществляется поворотом с углами Эйлера $\varphi = 0$ вокруг оси z , $\theta = \pi/2$ вокруг оси y и $\psi = \pi/2$ вокруг оси z_1 (см. рис. 1). Углы Эйлера здесь определены так же, как и в монографии [50]. При таком соот-

ношении между системами координат K и K_1 волновые функции $|p, m; K\rangle$ выражаются через волновые функции $|p, m; K_1\rangle$ следующим образом:

$$|p, m; K\rangle = \sum_{m_1=-1}^1 D_{m, m_1}^{1*}(0, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}) |p, m_1; K_1\rangle, \quad (11)$$

где $D_{m, m_1}^1(0, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ — D -функция Вигнера, определенная в [50].

При отражении в плоскости трех атомов одинаковый фазовый множитель i приобретают функции $|1/2, 1/2\rangle, |3/2, 1/2\rangle, |3/2, -3/2\rangle$ (обозначим их как набор $\{+\}$), а множитель $-i$ — функции $|1/2, -1/2\rangle, |3/2, -1/2\rangle, |3/2, 3/2\rangle$ (набор $\{-\}$). Соответственно, матричные элементы оператора V_{eff} между функциями из наборов $\{+\}$ и $\{-\}$ равны нулю, а наборы собственных значений матриц 3×3 , построенных в базисах $\{+\}$ и $\{-\}$, одинаковы, поскольку имеет место двукратное крамерсово вырождение. Далее по тексту всюду используется только набор функций $\{+\}$.

2.2. Матрицы эффективного гамильтониана в базисе набора **LM** для $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ состояний атома Na

Поверхности потенциальной энергии системы атом—двухатомная молекула при больших и средних расстояниях между ними могут быть построены путем диагонализации матрицы $\hat{H}_{LM}$ эффективного гамильтониана (2) в базисе из электронных волновых функций, принадлежащих набору **LM**. Если за нуль отсчета принять энергию состояния $^2P_{1/2}$ свободного атома Na, то эта матрица принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{LM} = & \begin{pmatrix} \delta\epsilon + \langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} | \hat{V}_{eff} | \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} | \hat{V}_{eff} | \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \rangle \\ \langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} | \hat{V}_{eff} | \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \rangle^* & \delta\epsilon + \langle \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} | \hat{V}_{eff} | \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \rangle \\ \langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} | \hat{V}_{eff} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle^* & \langle \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} | \hat{V}_{eff} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle^* \\ \langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} | \hat{V}_{eff} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} | \hat{V}_{eff} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle \\ \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \hat{V}_{eff} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle & \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь $\delta\epsilon = 17.196 \text{ см}^{-1}$ [40] — энергия спин-орбитального расщепления между уровнями $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$ в свободном атоме Na.

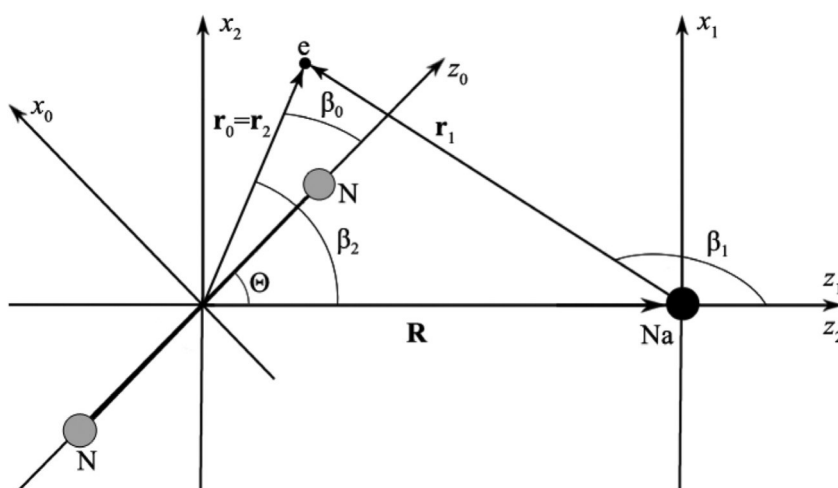


Рис. 2. Системы координат $K_0(x_0y_0z_0)$, $K_1(x_1y_1z_1)$ и $K_2(x_2y_2z_2)$, используемые при расчете матричных элементов $\langle s|\hat{V}_{eff}|s\rangle$ и $\langle p, m_1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, m_2; K_1\rangle$. Здесь $\mathbf{R}$ — вектор между центром масс молекулы N_2 и ядром атома Na; $\mathbf{r}_0$, $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ — радиус-векторы валентного электрона атома Na в системах координат K_0 , K_1 и K_2 соответственно; Θ — угол между вектором $\mathbf{R}$ и направлением оси молекулы N_2 .

Как отмечалось выше, расчет матричных элементов независимого от спиновой переменной оператора эффективного взаимодействия $\hat{V}_{eff}$ удобно проводить в системе координат K_1 . В силу симметрии C_s трехатомной системы, симметрии $D_{\infty, h}$ молекулы N_2 , а также эрмитовости оператора $\hat{V}_{eff}$, соответствующие матричные элементы $\langle p, m_1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, m_2; K_1\rangle$ действительны и удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\langle p, -1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, -1; K_1\rangle = \langle p, 1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, 1; K_1\rangle, \quad (13)$$

$$\langle p, 0; K_1|\hat{V}_{eff}|p, 1; K_1\rangle = \langle p, 1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, 0; K_1\rangle, \quad (14)$$

$$\langle p, -1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, 0; K_1\rangle = -\langle p, 1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, 0; K_1\rangle, \quad (15)$$

$$\langle p, -1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, 1; K_1\rangle = \langle p, 1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, -1; K_1\rangle. \quad (16)$$

Поэтому для расчета собственных значений оператора $\hat{H}_{LM}$ и ППЭ системы $Na(2S_{1/2}, 2P_j) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ достаточно иметь явные выражения для четырех матричных элементов: $\langle p, 0; K_1|\hat{V}_{eff}|p, 0; K_1\rangle$, $\langle p, 1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, 1; K_1\rangle$, $\langle p, 1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, 0; K_1\rangle$ и $\langle p, 1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, -1; K_1\rangle$. В Приложении приведены входящие в матрицу эффективного гамильтониана $\hat{H}_{LM}$ матричные элементы $\langle j_1, m_{j1}|\hat{V}_{eff}|j_2, m_{j2}\rangle$, выраженные через матричные элементы $\langle p, m_1; K_1|\hat{V}_{eff}|p, m_2; K_1\rangle$. Эти результаты получены с учетом соотношений (9), (11), (13)–(16), а также того, что $\hat{V}_{eff}$ не зависит от спиновых переменных.

3. МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПЕРАТОРА ЭФФЕКТИВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

3.1. Матричные элементы оператора обменного взаимодействия

Локальный псевдопотенциал Гельмана [33–35], описывающий обменное отталкивание между валентным электроном атома Na и замкнутой электронной оболочкой молекулы $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ определяется электронной плотностью последней в точке нахождения этого электрона. Известно, что распределение электронной плотности молекул с замкнутыми электронными оболочками достаточно хорошо описывается в рамках метода Хартри–Фока. Это подтверждается, в частности, результатами расчетов этим методом таких определяемых электронной плотностью молекулярных характеристик, как квадрупольный момент и поляризуемость $N_2(X^1\Sigma_g^+)$; см., например, [51, 52]. В работе [53] имеются аналитические выражения для рассчитанных методом Хартри–Фока при равновесном межъядерном расстоянии $R_e = 2.068$ молекулярных орбиталей $\Phi_i(\mathbf{r}_0)$ основной конфигурации ($1\sigma_g^2, 1\sigma_u^2, 2\sigma_g^2, 2\sigma_u^2, 1\pi_u^4, 3\sigma_g^2$) молекулы N_2 в системе координат $x_0y_0z_0$ (система K_0 на рис. 2), ось z_0 которой направлена по оси молекулы. В системе K_0 выражение для электронной плотности молекулы $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ имеет вид

$$\rho_{K_0}(\mathbf{r}_0) = 2\left(\Phi_{1\sigma_g}^2(\mathbf{r}_0) + \Phi_{1\sigma_u}^2(\mathbf{r}_0) + \Phi_{2\sigma_g}^2(\mathbf{r}_0) + \Phi_{2\sigma_u}^2(\mathbf{r}_0) + |\Phi_{1\pi_u, +1}(\mathbf{r}_0)|^2 + |\Phi_{1\pi_u, -1}(\mathbf{r}_0)|^2 + \Phi_{3\sigma_g}^2(\mathbf{r}_0)\right). \quad (17)$$

Вследствие инвариантности электронной волновой функции состояния $X^1\Sigma_g^+$ относительно вращений вокруг оси z_0 электронная плотность $\rho_{K_0}(\mathbf{r}_0)$ в сферических координатах $(r_0; \beta_0; \alpha_0)$ – см. рис. 2, зависит только от r_0 и β_0 :

$$\rho_{K_0}(\mathbf{r}_0) = \rho_{K_0}(r_0, \beta_0). \quad (18)$$

Если бы $\rho_{K_0}(r_0; \beta_0)$ представляла интерес сама по себе, например, для расчета квадрупольного момента $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, то положение начала координат системы K_0 и ее ориентация в пространстве могли бы быть произвольными. Однако в нашем случае рассматривается взаимодействие молекулы N_2 с атомом Na, и поэтому плоскость x_0z_0 совпадает с плоскостью x_1z_1 , а расстояние между началами координат систем K_0 и K_1 равно R .

В системе координат K_0 локальный псевдопотенциал Гельмана [33–35] в точке пространства со сферическими координатами $(r_0; \beta_0; \alpha_0)$ записывается как

$$V_{ex, K_0} = \frac{1}{2} [3\pi^2 \rho_{K_0}(r_0, \beta_0)]^{2/3}. \quad (19)$$

Расчеты матричных элементов $\langle s; K_1 | \hat{V}_{eff} | s; K_1 \rangle$ и $\langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, m_2; K_1 \rangle$ удобно проводить в системе координат K_2 (см. рис. 2), оси $x_2y_2z_2$ которой параллельны осям $x_1y_1z_1$ системы K_1 , а начало координат совпадает с началом координат системы K_0 . Поскольку волновые функции $|s; K_1\rangle$ и $|p, m; K_1\rangle$ определены в системе K_1 (см. (4)–(7)), а электронная плотность $\rho_{K_0}(r_0, \beta_0)$ – в системе K_0 , то для проведения расчетов необходимо выразить полярный угол β_0 и сферические координаты r_1, β_1, α_1 вектора $\mathbf{r}_1$ в системе K_1 через сферические координаты r_2, β_2, α_2 вектора $\mathbf{r}_2$ в системе K_2 . Соответствующие выражения для $\beta_{0, K_2}(\beta_2, \alpha_2, \Theta)$, $r_{1, K_2}(r_2, \beta_2, R)$, $\beta_{1, K_2}(r_2, \beta_2, R)$ и α_{1, K_2} имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \beta_{0, K_2}(\beta_2, \alpha_2, \Theta) &= \\ &= \arccos(\cos \beta_2 \cos \Theta + \sin \beta_2 \cos \alpha_2 \sin \Theta), \end{aligned} \quad (20)$$

$$r_{1, K_2}(r_2, \beta_2, R) = \sqrt{R^2 + r_2^2 - 2Rr_2 \cos \beta_2}, \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \beta_{1, K_2}(r_2, \beta_2, R) &= \\ &= \arccos[(r_2 \cos \beta_2 - R)/r_{1, K_2}(r_2, \beta_2, R)], \end{aligned} \quad (22)$$

$$\alpha_{1, K_2} = \alpha_2, \quad (23)$$

где Θ – угол между вектором $\mathbf{R}$ и направлением оси молекулы N_2 .

В системе координат K_2 локальный псевдопотенциал Гельмана представляется как

$$V_{ex, K_2} = \frac{1}{2} \left\{ 3\pi^2 \rho_{K_0} [r_2, \beta_{0, K_2}(\beta_2, \alpha_2, \Theta)] \right\}^{2/3}. \quad (24)$$

Окончательные расчетные выражения для искомых матричных элементов $\langle s; K_1 | \hat{V}_{ex} | s; K_1 \rangle$ и $\langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_{ex} | p, m_2; K_1 \rangle$ имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \langle s; K_1 | \hat{V}_{ex} | s; K_1 \rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_0^\pi \sin \beta_2 d\beta_2 \times \\ &\times \int_0^{2\pi} d\alpha_2 V_{ex, K_2} R_{3s}^2 [r_{1, K_2}(r_2, \beta_2, R)], \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_{ex} | p, m_2; K_1 \rangle &= \\ &= \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_0^\pi \sin \beta_2 d\beta_2 \int_0^{2\pi} d\alpha_2 V_{ex, K_2} \times \\ &\times R_{3p}^2 [r_{1, K_2}(r_2, \beta_2, R)] J(m_1, m_2; r_2, \beta_2, \alpha_2), \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} J(m_1, m_2; r_2, \beta_2, \alpha_2) &= Y_{1m_1}^* [\beta_{1, K_2}(r_2, \beta_2, R); \alpha_2] \times \\ &\times Y_{1m_2} [\beta_{1, K_2}(r_2, \beta_2, R); \alpha_2]. \end{aligned} \quad (27)$$

В силу симметрии C_s трехатомной системы и симметрии $D_{\infty h}$ молекулы N_2 матричные элементы $\langle s; K_1 | \hat{V}_{ex} | s; K_1 \rangle$, $\langle p, 0; K_1 | \hat{V}_{ex} | p, 0; K_1 \rangle$, $U_{ex}(p, 0, 0; R, \Theta)$, $\langle p, 1; K_1 | \hat{V}_{ex} | p, 1; K_1 \rangle$, $U_{ex}(p, 1, 1; R, \Theta)$ и $\langle p, 1; K_1 | \hat{V}_{ex} | p, -1; K_1 \rangle$, $U_{ex}(p, 1, -1; R, \Theta)$ как функции угла Θ симметричны относительно $\Theta = \pi/2$. Поэтому они аппроксимировались функциями

$$U_{ex}(s; R, \Theta) = \sum_{n=0}^2 U_{ex, n}(s) \exp[-\gamma_n(s)R] Y_{2n, 0}(\Theta, 0), \quad (28)$$

$$\begin{aligned} U_{ex}(p, m_1, m_2; R, \Theta) &= \sum_{n=0}^2 U_{ex, n}(p, m_1, m_2) \times \\ &\times \exp[-\gamma_n(p, m_1, m_2)R] Y_{2n, 0}(\Theta, 0). \end{aligned} \quad (29)$$

Матричный элемент $\langle p, 1; K_1 | \hat{V}_{ex} | p, 0; K_1 \rangle$ как функция угла Θ в силу тех же свойств симметрии системы антисимметричен относительно $\Theta = \pi/2$. Поэтому он аппроксимировался функцией

$$\begin{aligned} U_{ex}(p, 1, 0; R, \Theta) &= \\ &= \sum_{n=0}^2 U_{ex, n}(p, 1, 0) \exp[-\gamma_n(p, 1, 0)R] Y_{2n+1, 0}(\Theta, 0). \end{aligned} \quad (30)$$

Параметры, входящие в аппроксимационные функции (28)–(30), приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры аппроксимации матричных элементов обменного взаимодействия функциями

 $U_{ex}(p, m_1, m_2; R, \Theta)$ и $U_{ex}(s; R, \Theta)$, в см^{-1}

$m_1; m_2$	$U_{ex,0}$	$U_{ex,1}$	$U_{ex,2}$	γ_0	γ_1	γ_2
0; 0	$5.8994 \cdot 10^6$	$0.3200 \cdot 10^6$	$6.8753 \cdot 10^3$	0.66	0.62	0.63
1; 1	$0.5338 \cdot 10^6$	$1.1817 \cdot 10^3$	$-3.9810 \cdot 10^3$	0.82	0.69	0.82
1; -1	$-0.1252 \cdot 10^6$	$4.8019 \cdot 10^4$	$5.6007 \cdot 10^3$	0.83	0.83	0.83
1; 0	$0.1403 \cdot 10^6$	$-4.8871 \cdot 10^4$	$-1.2118 \cdot 10^4$	0.67	0.67	0.67
s	$1.7586 \cdot 10^7$	$1.9681 \cdot 10^6$	$4.8339 \cdot 10^4$	1.06	1.00	0.97

3.2. Матричные элементы оператора квадруполь-квадрупольного взаимодействия

Расчеты матричных элементов оператора квадруполь-квадрупольного взаимодействия $\hat{V}_q$ (так же как и оператора дисперсионного взаимодействия $\hat{V}_d$ в следующем подразделе) удобно проводить с использованием неприводимых тензорных операторов. Неприводимый тензорный оператор $\mathfrak{Z}(\zeta, \lambda)$ ранга ζ , где $\lambda = \zeta, \zeta - 1, \dots, -\zeta$ — это совокупность $2\zeta + 1$ операторов, которые при вращениях системы координат преобразуются так же, как и сферические функции $Y_{\zeta\lambda}(\beta, \alpha)$. Подробно свойства неприводимых тензорных операторов изложены в работах [50, 54]. В терминах этих операторов квадруполь-квадрупольное взаимодействие V_q валентного электрона атома Na с квадрупольным моментом молекулы $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ имеет следующий вид [27, 55, 56]:

$$V_q = \frac{24}{R^5} \sum_{\lambda=-2}^2 \frac{1}{(2-\lambda)!(2+\lambda)!} \times Q_{N_2, K_2}(2, \lambda) Q_{Na, K_1}(2, -\lambda). \quad (31)$$

Здесь $Q_{N_2, K_2}(2, \lambda)$ — компоненты неприводимого тензорного оператора квадрупольного момента $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ в системе K_2 , а $Q_{Na, K_1}(2, -\lambda)$ — компоненты неприводимого тензорного оператора квадрупольного момента Na в системе K_1 (см. рис. 2).

В силу инвариантности электронной волновой функции молекулы $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ относительно вращений вокруг межъядерной оси (ось z_0 системы K_0 на рис. 2) можно записать, что

$$Q_{N_2, K_0}(2, \lambda) = q_{N_2} \cdot \delta_{\lambda, 0}. \quad (32)$$

Здесь $q_{N_2} = -1.13$ — скалярный квадрупольный момент молекулы N_2 [40]. Поскольку неприводимые тензорные операторы при повороте системы координат преобразуются так же, как собственные функции оператора углового момента, а система K_0 получается из системы K_2 поворотом с углами

Эйлера $\varphi = 0$ вокруг оси z_2 , $\theta = \Theta$ вокруг оси y_2 и $\psi = 0$ вокруг оси z_0 , то с учетом (32) имеем

$$Q_{N_2, K_2}(2, \lambda) = \sum_{\lambda_0=-2}^2 D_{\lambda_0, \lambda}^2(0, \Theta, 0) Q_{N_2, K_2}(2, \lambda_0) = (-1)^\lambda \sqrt{\frac{4\pi}{5}} q_{N_2} Y_{2, \lambda}(\Theta, 0). \quad (33)$$

Неприводимый тензорный оператор атома Na представляется в виде

$$Q_{Na, K_1}(2, -\lambda) = -\sqrt{\frac{4\pi}{5}} r_1^2 Y_{2, -\lambda}(\beta_1, \alpha_1). \quad (34)$$

Следует отметить, что выражение (31) для V_q корректно только при таких больших R , на которых электронные плотности взаимодействующих частиц существенно не перекрываются. В работах [57, 58] был предложен и апробирован простой полуэмпирический метод коррекции матричных элементов по их электронным волновым функциям операторов мультипольных взаимодействий типа (31) при достаточно небольших расстояниях между частицами. В рассматриваемом здесь случае квадруполь-квадрупольного взаимодействия эти скорректированные матричные элементы $U_q(p, m_1, m_2; R, \Theta)$ записываются как

$$U_q(p, m_1, m_2; R, \Theta) = F_{d, q}(m_1, m_2; R) \langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_q | p, m_2; K_1 \rangle. \quad (35)$$

Рассчитанное с использованием формул (31), (33), (34) и теоремы Вигнера—Эккарта [49] явное выражение для $\langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_q | p, m_2; K_1 \rangle$ имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_q | p, m_2; K_1 \rangle &= \\ &= \frac{48}{5R^5} \frac{(-1)^{m_2 - m_1}}{(2 + m_1 - m_2)!(2 + m_2 - m_1)!} \times \\ &\times q_{N_2} \sqrt{2\pi} \langle r_{3p}^2 \rangle C_{1, m_2; 2, m_1 - m_2}^{1, m_1} Y_{2, m_2 - m_1}(\Theta, 0), \end{aligned} \quad (36)$$

где $\langle r_{3p}^2 \rangle = 38.9528$ — средний квадрат r_1 в состоянии $|p, m; K_1\rangle$ (см. (6), (7)). Учитывающий перекрытие электронных плотностей молекулы N_2 и атома Na демпфирующий множитель записывается как

$$F_{d,q}(m_1, m_2; R) = 1 - \exp[-\gamma_0(m_1, m_2)R] \sum_{k=0}^5 \frac{[\gamma_0(m_1, m_2)R]^k}{k!}. \quad (37)$$

Здесь $\gamma_0(m_1, m_2)$ — параметры, характеризующие скорость спада силы обменного взаимодействия, обязанного перекрытию электронных плотностей (см. (28)–(30)), значения которых приведены в табл. 2. Численное выражение для $U_q(p, m_1, m_2; R, \Theta)$ в см⁻¹ имеет следующий вид:

$$U_q(p, m_1, m_2; R, \Theta) = 2.3246 \cdot 10^8 \frac{F_{d,q}(m_1, m_2; R)}{R^5} \times \frac{(-1)^{m_2-m_1+1}}{(2+m_1-m_2)!(2+m_2-m_1)!} C_{1,m_2;2,m_1-m_2}^{1,m_1} Y_{2,m_2-m_1}. \quad (38)$$

3.3. Матричные элементы оператора дисперсионного взаимодействия

Пропорциональное R^{-6} дисперсионное взаимодействие обусловлено диполь-дипольным взаимодействием во втором порядке теории возмущений (постоянных дипольных моментов у Na и N_2 нет). Поэтому в терминах неприводимых тензорных операторов диполь-дипольное взаимодействие имеет следующий вид [27, 55, 56]:

$$V_{d-d} = -\frac{2}{R^3} \sum_{\lambda=-1}^1 \frac{1}{(1-\lambda)!(1+\lambda)!} D_{N_2, K_2}(1, \lambda) \times D_{Na, K_1}(1, -\lambda). \quad (39)$$

Здесь

$$D_{N_2, K_2}(1, \lambda) = -\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{k=1}^{14} r_{k2} Y_{1\lambda}(\beta_{k2}, \alpha_{k2}) \quad (40)$$

— компоненты неприводимого тензорного оператора дипольного момента молекулы $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ в системе K_2 , а

$$D_{Na, K_1}(1, -\lambda) = -\sqrt{\frac{4\pi}{3}} r_1 Y_{1,-\lambda}(\beta_1, \alpha_1) \quad (41)$$

— компоненты неприводимого тензорного оператора дипольного момента Na в системе K_1 . Во втором порядке теории возмущений по V_{d-d} матричные элементы оператора V_d определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \langle s; K_1 | V_d | s; K_1 \rangle = & -\frac{4}{R^6} \sum_{\lambda_1=-1}^1 \sum_{\lambda_2=-1}^1 \sum_{k^*} \sum_{n^*} \frac{1}{(U_{k^*} - U_{X^1\Sigma_g^+}) + (\epsilon_{n^*} - \epsilon_{3s})} \times \\ & \times \langle X^1\Sigma_g^+ | D_{N_2, K_2}(1, \lambda_1) | \Psi_{N_2, k^*} \rangle \\ & \langle \Psi_{N_2, k^*} | D_{N_2, K_2}(1, \lambda_2) | X^1\Sigma_g^+ \rangle \times \\ & \times \langle s; K_1 | D_{Na, K_1}(1, -\lambda_1) | \Psi_{Na, n^*} \rangle \times \\ & \times \langle \Psi_{Na, n^*} | D_{Na, K_1}(1, -\lambda_2) | s; K_1 \rangle, \end{aligned} \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_d | p, m_2; K_1 \rangle = & -\frac{4}{R^6} \sum_{\lambda_1=-1}^1 \sum_{\lambda_2=-1}^1 \sum_{k^*} \sum_{n^*} \frac{1}{(U_{k^*} - U_0) + (\epsilon_{n^*} - \epsilon_{3p})} \times \\ & \times \langle X^1\Sigma_g^+ | D_{N_2, K_2}(1, \lambda_1) | \Psi_{N_2, k^*} \rangle \times \\ & \times \langle \Psi_{N_2, k^*} | D_{N_2, K_2}(1, \lambda_2) | X^1\Sigma_g^+ \rangle \times \\ & \times \langle p, m_1; K_1 | D_{Na, K_1}(1, -\lambda_1) | \Psi_{Na, n^*} \rangle \times \\ & \times \langle \Psi_{Na, n^*} | D_{Na, K_1}(1, -\lambda_2) | p, m_2; K_1 \rangle. \end{aligned} \quad (43)$$

В формулах (42) и (43) штрих у знака суммы означает, что при суммировании и интегрировании по всем электронным состояниям k^* и n^* необходимо опустить члены с энергиями, совпадающими с ϵ_{3s} , ϵ_{3p} или $U_{X^1\Sigma_g^+}$.

Для системы $Na + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ энергии возбуждения $U_{k^*} - U_{X^1\Sigma_g^+}$ существенно превышают величины $|\epsilon_{n^*} - \epsilon_{3p}|$ и $\epsilon_{n^*} - \epsilon_{3s}$ для переходов в состояния системы, вносящих основной вклад в суммы по электронным состояниям k^* и n^* в (42). Как отмечалось выше, электронная структура рассматриваемой системы $Na + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ достаточно близка к электронной структуре системы $Na + Ar$ (см. табл. 1). При этом соотношение энергий переходов в Na и Ar примерно такое же, как и в Na и N_2 . В работах [59, 60] было предложено учесть это соотношение при расчете постоянных дисперсионного взаимодействия атомов щелочных металлов с атомами инертных газов и обнулить энергии переходов в атомах щелочных металлов в формулах, аналогичных (42), (43). Рассчитанная в таком приближении постоянная дисперсионного взаимодействия $Na(^2S_{1/2})$ с Ar отличается от экспериментальной величины всего на 10%.

В предложенном в работах [59, 60] приближении выражения (42), (43) принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} \langle s; K_1 | \hat{V}_d | s; K_1 \rangle = \\ = -\frac{2}{R^6} \sum_{\lambda_1=-1}^1 \sum_{\lambda_2=-1}^1 P_{N_2, K_2}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2) \times \\ \times \langle s; K_1 | DD_{Na, K_1}(1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2) | s; K_1 \rangle, \quad (44) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_d | p, m_2; K_1 \rangle = \\ = -\frac{2}{R^6} \sum_{\lambda_1=-1}^1 \sum_{\lambda_2=-1}^1 P_{N_2, K_2}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2) \times \\ \times \langle p, m_1; K_1 | DD_{Na, K_1}(1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2) | p, m_2; K_1 \rangle. \quad (45) \end{aligned}$$

Здесь

$$\begin{aligned} P_{N_2, K_2}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2) = \\ = 2 \sum_{k^*} \frac{\langle X^1 \Sigma_g^+ | D_{N_2, K_2}(1, \lambda_1) | \Psi_{N_2, k^*} \rangle}{U_{k^*} - U_0} \times \\ \times \frac{\langle \Psi_{N_2, k^*} | D_{N_2, K_2}(1, \lambda_2) | X^1 \Sigma_g^+ \rangle}{U_{k^*} - U_0} \quad (46) \end{aligned}$$

— тензор поляризуемости молекулы $N_2(X^1 \Sigma_g^+)$, а

$$\begin{aligned} DD_{Na, K_1}(1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2) = \\ = D_{Na, K_1}(1, -\lambda_1) \times D_{Na, K_1}(1, -\lambda_2). \quad (47) \end{aligned}$$

Поляризуемости $P_{N_2, K_0}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2)$ молекулы $N_2(X^1 \Sigma_g^+)$ рассчитываются и измеряются в системе координат K_0 . В силу инвариантности электронной волновой функции молекулы $N_2(X^1 \Sigma_g^+)$ относительно вращений вокруг межъядерной оси (ось z_0 системы K_0) компоненты тензора поляризуемости $P_{N_2, K_0}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2)$ не равны нулю только при $\lambda_1 + \lambda_2 = 0$. Ненулевые компоненты этого тензора были рассчитаны в работе [51]:

$$\begin{aligned} P_{N_2, K_0}(1, 0; 1, 0) = 14.8425, \\ P_{N_2, K_0}(1, 1; 1, -1) = P_{N_2, K_0}(1, -1; 1, 1) = -10.2351. \quad (48) \end{aligned}$$

Для расчета матричных элементов $\langle s; K_1 | \hat{V}_d | s; K_1 \rangle$ и $\langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_d | p, m_2; K_1 \rangle$ необходимо знание тензора поляризуемости $P_{N_2, K_2}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2)$ в системе координат K_2 . Определить его можно с учетом того факта, что поляризуемости $P_{N_2, K_0}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2)$ и $P_{N_2, K_2}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2)$ переходят друг в друга при вращении системы координат. Причем они преобразуются как прямое произведение неприводимых тензоров первого ранга. Для того чтобы реализовать это преобразование и выразить $P_{N_2, K_2}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2)$ через $P_{N_2, K_0}(1, 0; 1, 0)$ и $P_{N_2, K_0}(1, 1; 1, -1)$, следует ввести не равные нулю только при $\Upsilon=0,2$ и $\Lambda=0,2$ компоненты неприводимого тензора:

зуются как прямое произведение неприводимых тензоров первого ранга. Для того чтобы реализовать это преобразование и выразить $P_{N_2, K_2}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2)$ через $P_{N_2, K_0}(1, 0; 1, 0)$ и $P_{N_2, K_0}(1, 1; 1, -1)$, следует ввести не равные нулю только при $\Upsilon=0,2$ и $\Lambda=0,2$ компоненты неприводимого тензора:

$$PIr_{N_2, K_0}(\Upsilon, 0) = \sum_{\lambda=-1}^1 C_{1, \lambda; 1, -\lambda}^{\Upsilon, 0} P_{N_2, K_0}(1, \lambda; 1, -\lambda). \quad (49)$$

Соответствующие $PIr_{N_2, K_0}(\Upsilon, 0)$ -компоненты неприводимых тензоров поляризуемости $PIr_{N_2, K_2}(\Upsilon, \Lambda)$ в системе K_2 выражаются через $PIr_{N_2, K_0}(\Upsilon, 0)$ следующим образом:

$$PIr_{N_2, K_2}(0, 0) = PIr_{N_2, K_0}(0, 0), \quad (50)$$

$$\begin{aligned} PIr_{N_2, K_2}(2, \Lambda) = \\ = (-1)^\Lambda \sqrt{\frac{4\pi}{5}} PIr_{N_2, K_0}(2, 0) Y_{2\Lambda}(\Theta, 0). \quad (51) \end{aligned}$$

В соответствии со свойствами прямых произведений неприводимых тензорных операторов $P_{N_2, K_2}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2)$ имеем

$$\begin{aligned} P_{N_2, K_2}(1, \lambda_1; 1, \lambda_2) = \\ = C_{1, \lambda_1; 1, \lambda_2}^{0, \lambda_1 + \lambda_2} PIr_{N_2, K_2}(0, \lambda_1 + \lambda_2) + C_{1, \lambda_1; 1, \lambda_2}^{2, \lambda_1 + \lambda_2} \times \\ \times PIr_{N_2, K_2}(2, \lambda_1 + \lambda_2). \quad (52) \end{aligned}$$

Рассчитанные с использованием выражения (47) и теоремы Вигнера—Эккарта [49] явные выражения для $\langle s; K_1 | DD_{Na, K_1}(1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2) | s; K_1 \rangle$ и $\langle p, m_1; K_1 | DD_{Na, K_1}(1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2) | p, m_2; K_1 \rangle$ представляются как

$$\begin{aligned} \langle s; K_1 | DD_{Na, K_1}(1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2) | s; K_1 \rangle = \\ = -\langle r_{3s}^2 \rangle \sqrt{\frac{1}{3}} C_{1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2}^{0, -\lambda_1 - \lambda_2}, \quad (53) \end{aligned}$$

где $\langle r_{3s}^2 \rangle = 18.63$ — средний квадрат величины r_1 в состоянии $|s; K_1\rangle$ и

$$\begin{aligned} \langle p, m_1; K_1 | DD_{Na, K_1}(1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2) | p, m_2; K_1 \rangle = \\ = -4\pi \langle r_{3p}^2 \rangle \left(\sqrt{\frac{1}{12\pi}} C_{1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2}^{0, -\lambda_1 - \lambda_2} \times C_{1, m_2; 0, -\lambda_1 - \lambda_2}^{1, m_1} + \right. \\ \left. + \sqrt{\frac{1}{15\pi}} C_{1, -\lambda_1; 1, -\lambda_2}^{2, -\lambda_1 - \lambda_2} \times C_{1, m_2; 2, -\lambda_1 - \lambda_2}^{1, m_1} \right). \quad (54) \end{aligned}$$

Как и в рассмотренном выше случае квадруполь-квадрупольного взаимодействия выражение (31) для V_q корректно только при таких больших

Таблица 3. Параметры аппроксимации матричных элементов дисперсионного взаимодействия функциями $U_d(p, m_1, m_2; R, \Theta)$ и $U_d(s; R, \Theta)$, см⁻¹

m_1, m_2	A_0	A_2
0; 0	$4.9941 \cdot 10^8$	$1.6233 \cdot 10^8$
1; 1	$2.8538 \cdot 10^8$	$2.9514 \cdot 10^7$
1; -1	0	$3.6148 \cdot 10^7$
1; 0	0	$5.1120 \cdot 10^7$
s	$4.8132 \cdot 10^7$	$9.9558 \cdot 10^6$

R , на которых электронные плотности взаимодействующих частиц существенно не перекрываются. В случае дисперсионного взаимодействия скорректированные, как и в [57, 58], матричные элементы оператора дисперсионного взаимодействия представляются как

$$U_d(s; R, \Theta) = F_{d,d}(s; R) \langle s; K_1 | \hat{V}_d | s; K_1 \rangle, \quad (55)$$

$$U_d(p, m_1, m_2; R, \Theta) = F_{d,d}(m_1, m_2; R) \langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_d | p, m_2; K_1 \rangle, \quad (56)$$

где демпфирующий множитель

$$F_{d,d}(v; R) = 1 - \exp[-\gamma_0(v)R] \sum_{k=0}^6 \frac{[\gamma_0(v)R]^k}{k!}; \quad v \rightarrow m_1, m_2; s. \quad (57)$$

Здесь $\gamma_0(v)$ — параметры, характеризующие скорость спада силы обменного взаимодействия, значения которых приведены в табл. 2. Численные выражения для $U_d(p, m_1, m_2; R, \Theta)$, выраженные в см⁻¹, имеют следующий вид:

$$U_d(s; R, \Theta) = -R^{-6} F_{d,d}(s; R) [A_0(s) + A_2(s) Y_{20}(\Theta, 0)], \quad (58)$$

$$U_d(p, m_1, m_2; R, \Theta) = -R^{-6} F_{d,d}(m_1, m_2; R) [A_0(m_1, m_2) + A_2(m_1, m_2) Y_{2, m_2 - m_1}(\Theta, 0)] \quad (59)$$

В табл. 3 приведены параметры $A_0(v)$ и $A_2(v)$, входящие в выражения (58) и (59).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получены аналитические численные выражения для ППЭ системы $\text{Na}(^2S_{1/2}) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ и 3×3 -матрицы эффективного гамильтониана $\hat{H}_{\text{LM}}$ системы $\text{Na}(^2P_j) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ — см. (12). В случае $\text{Na}(^2S_{1/2}) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ вся необходимая для расчетов информация содержится в табл. 2 и 3. В случае системы

$\text{Na}(^2P_j) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ эта информация содержится в Приложении, табл. 2 и 3. Что касается трех двукратно вырожденных адиабатических ППЭ, коррелирующих при $R \rightarrow \infty$ с уровнями энергии невзаимодействующих $\text{Na}(^2P_j)$ и $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$, то они легко могут быть рассчитаны диагонализацией матрицы (12) при любых представляющих интерес значениях R и Θ .

Следует отметить, что расчеты процесса уширения D-линий атома натрия при столкновениях с молекулой $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ удобно проводить в диабатическом электронно-вращательном базисе (см. [61–63]. Это набор диабатических электронно-вращательных волновых функций, отвечающих определенным значениям полного электронно-вращательного углового момента и его проекции на направление, перпендикулярное плоскости столкновения атома Na с молекулой $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$. Поэтому с практической точки зрения интерес представляют именно входящие в матрицу (12) сами матричные элементы $\langle j_1, m_{j1} | \hat{V}_{\text{eff}} | j_2, m_{j2} \rangle$.

Отметим, что в данной работе был использован приближенный метод расчета соответствующих матричных элементов. Поэтому в дальнейшем желательно провести уточнение полученных результатов. Причем наиболее перспективным представляется следующий подход. Сначала без учета спин-орбитального взаимодействия с использованием квантовохимического метода достаточно высокого уровня следует рассчитать три адиабатических электронных состояния симметрии A' и A'' и соответствующие потенциальные кривые, коррелирующие с состояниями невзаимодействующих $\text{Na}(^2P)$ и $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ при $R \rightarrow \infty$. Затем, следуя подходу из работ [64, 65], произвести переход от адиабатических состояний к диабатическим и использовать полученные диабатические матричные элементы для корректировки параметров, рассчитанных в данной работе для нахождения матричных элементов $\langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_{\text{eff}} | p, m_2; K_1 \rangle$, через которые выражаются матричные элементы $\langle j_1, m_{j1} | \hat{V}_{\text{eff}} | j_2, m_{j2} \rangle$.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500060-4).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Входящие в матрицу эффективного гамильтониана $\hat{H}_{\text{LM}}$ матричные элементы

$\langle j_1, m_{j1} | \hat{V}_{eff} | j_2, m_{j2} \rangle$, выраженные через матричные элементы $\langle p, m_1; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, m_2; K_1 \rangle$, имеют вид:

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{V}_{eff} \middle| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \\ & = \frac{1}{3} \left(\langle p, 0; K | \hat{V}_{eff} | p, 0; K \rangle + 2 \langle p, 1; K | \hat{V}_{eff} | p, 1; K \rangle \right), \\ & \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{V}_{eff} \middle| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \\ & = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\langle p, 1; K | \hat{V}_{eff} | p, 1; K \rangle - \langle p, 0; K | \hat{V}_{eff} | p, 0; K \rangle \right), \\ & \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{V}_{eff} \middle| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \langle p, 1; K | \hat{V}_{eff} | p, 1; K \rangle, \\ & \left\langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{V}_{eff} \middle| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \\ & = \frac{1}{3} \left(2 \langle p, 0; K | \hat{V}_{eff} | p, 0; K \rangle + \langle p, 1; K | \hat{V}_{eff} | p, 1; K \rangle \right), \\ & \left\langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \middle| \hat{V}_{eff} \middle| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \langle p, 1; K | \hat{V}_{eff} | p, -1; K \rangle, \\ & \left\langle \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \middle| \hat{V}_{eff} \middle| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \langle p, 1; K | \hat{V}_{eff} | p, 1; K \rangle. \end{aligned}$$

В свою очередь,

$$\begin{aligned} & \langle p, 1; K | \hat{V}_{eff} | p, 1; K \rangle = \frac{1}{2} \left(\langle p, 0; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, 0; K_1 \rangle + \right. \\ & \left. + \langle p, 1; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, 1; K_1 \rangle - \langle p, 1; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, -1; K_1 \rangle \right), \\ & \langle p, 1; K | \hat{V}_{eff} | p, -1; K \rangle = -\frac{1}{2} \left(\langle p, 0; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, 0; K_1 \rangle + \right. \\ & \left. + i2\sqrt{2} \langle p, 1; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, 0; K_1 \rangle - \right. \\ & \left. - \langle p, 1; K | \hat{V}_{eff} | p, 1; K \rangle + \langle p, 1; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, -1; K_1 \rangle \right), \\ & \langle p, 0; K | \hat{V}_{eff} | p, 0; K \rangle = \langle p, 1; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, 1; K_1 \rangle + \\ & + \langle p, 1; K_1 | \hat{V}_{eff} | p, -1; K_1 \rangle. \end{aligned}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубков М.Г., Дмитриев А.В., Суворова А.В. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 84; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22050065>
2. Фролов В.Л., Куликов Ю.Ю., Троицкий А.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 38; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22100053>
3. Голубков Г.В., Адамсон С.О., Борчевкина О.П. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22050053>
4. Бахметьева Н.В., Жемяков И.Н. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 65; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2210003X>
5. Clemesha B.R. // Adv. Sp. Res. 1990. V. 10. № 10. P. 59; [https://doi.org/10.1016/0273-1177\(90\)90010-W](https://doi.org/10.1016/0273-1177(90)90010-W)
6. Clemesha B.R., Batista P.P., Simonich D.M. et al. // J. Geophys. Res. Atmos. 2004. V. 109. D11306; <https://doi.org/10.1029/2003JD004496>
7. Marsh D.R., Janches D., Feng W. et al. // J. Geophys. Res. Atmos. 2013. V. 118. № 19. P. 11442; <https://doi.org/10.1002/jgrd.50870>
8. Plane J.M.C., Feng W., Dawkins E.C.M. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 10. P. 4497; <https://doi.org/10.1021/cr500501m>
9. Langowski M.P., von Savigny C., Burrows J.P. et al. // Atmos. Meas. Tech. 2016. V. 9. № 1. P. 295; <https://doi.org/10.5194/amt-9-295-2016>
10. Kumar Y.B., Prasanth P.V., Rao D.N. et al. // Earth, Planets Sp. 2007. V. 59. № 6. P. 601; <https://doi.org/10.1186/BF03352722>
11. Gardner C.S., Liu A.Z. // J. Geophys. Res. Atmos. 2010. V. 115. D20302; <https://doi.org/10.1029/2010JD014140>
12. Moussaoui N., Clemesha B.R., Holzlohner R. et al. // Astron. Astrophys. 2010. V. 511. № 3. A31; <https://doi.org/10.1051/0004-6361/200913281>
13. Xun Y., Yang G., Wang J. et al. // Atmosphere. 2020. V. 11. № 3. 284; <https://doi.org/10.3390/atmos11030284>
14. Cheng X., Yang G., Yuan T. et al. // Remote Sens. 2020. V. 12. № 22. 3678; <https://doi.org/10.3390/rs12223678>
15. Clemesha B.R., Martins Jorge M.P.P., Simonich D.M. et al. // Adv. Sp. Res. 1997. V. 19. № 4. P. 681; [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(97\)00163-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(97)00163-4)
16. Allard N., Kielkopf J. // Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54. № 4. P. 1103; <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.54.1103>
17. Demura A.V., Umanskii S.Y., Scherbinin A.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2012. V. 397. № 1. 012033; <https://doi.org/10.1088/1742-6596/397/1/012033>
18. Уманский С.Я., Адамсон С.О., Ветчинкин А.С. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 31; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23040143>
19. Bottcher C. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 35. № 3. P. 367; [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(75\)85621-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)85621-1)
20. Habitz P. // Chem. Phys. 1980. V. 54. № 1. P. 131; [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)80043-7](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)80043-7)
21. Archirel P., Habitz P. // Chem. Phys. 1983. V. 78. № 2. P. 213; [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(83\)85108-8](https://doi.org/10.1016/0301-0104(83)85108-8)
22. Poppe D., Papierowska-Kaminski D., Bonačić-Koutecký V. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. № 2. P. 822; <https://doi.org/10.1063/1.452761>
23. Goldstein R., Grosser J., Hoffmann O. et al. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 5. P. 2144; <https://doi.org/10.1063/1.1337060>
24. Jungen M. // Helv. Chim. Acta. 2001. V. 84. № 6. P. 1459; [https://doi.org/10.1002/1522-2675\(20010613\)84:6<1459::AID-HLCA1459>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1522-2675(20010613)84:6<1459::AID-HLCA1459>3.0.CO;2-J)
25. Figl C., Goldstein R., Grosser J. et al. // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. № 22. P. 11068; <https://doi.org/10.1063/1.1818121>

26. *Rebentrost F., Figl C., Goldstein R. et al.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. № 22. P. 1;
<https://doi.org/10.1063/1.2928716>
27. *Nikitin E.E., Umanskii S.Y.* Theory of slow atomic collisions. V.30. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984;
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-82045-8>
28. *Nikitin E.E., Umanskii S.Y.* // Theor. Chim. Acta. 1973. V. 28. № 2. P. 121;
<https://doi.org/10.1007/BF00528656>
29. *Reznikov A.I., Umanskii S.Y.* // Russ. J. Phys. Chem. 2002. V. 76. № S1. P. S13.
30. *Резников А.И., Уманский С.Я., Чайкина Ю.А.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 7. С. 14.
31. *Галицкий В.М., Никитин Е.Е., Смирнов Б.М.* Теория столкновений атомных частиц. М: Наука, 1981.
32. *Hellmann H.* // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. № 1. P. 61;
<https://doi.org/10.1063/1.1749559>
33. *Гельман Г.* Квантовая химия. М.-Л: Гостехтеоретиздат, 1937.
34. *Гомбаш П.* Проблема многих частиц в квантовой механике. М: Изд-во иностр. лит., 1952.
35. *Baylis W.E.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 6. P. 2665;
<https://doi.org/10.1063/1.1672393>
36. *Pascale J., Vandeplanque J.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 6. P. 2278;
<https://doi.org/10.1063/1.1681360>
37. *Wahlstrand K.J., Numrich R.W., Dahler J.S. et al.* // J. Phys. B At. Mol. Phys. 1977. V. 10. № 9. P. 1687;
<https://doi.org/10.1088/0022-3700/10/9/019>
38. *Czuchaj E., Sienkiewicz J.* // Z. Naturforsch. A. 1979. V. 34. № 6. P. 694;
<https://doi.org/10.1515/zna-1979-0604>
39. *Düren R., Moritz G.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 10. P. 5155;
<https://doi.org/10.1063/1.439994>
40. *Khristenko S. V., Maslov A.I., Shevelko V.P.* Molecules and Their Spectroscopic Properties. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998;
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-71946-2>
41. *Rapp D., Chang C.M.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 10. P. 4283;
<https://doi.org/10.1063/1.1678060>
42. *Rapp D., Chang C.M.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 6. P. 2657;
<https://doi.org/10.1063/1.1679551>
43. *Burke P.G., Chandra N.* // J. Phys. B: At., Mol. Phys. 1972. V. 5. № 9. P. 1696;
<https://doi.org/10.1088/0022-3700/5/9/013>
44. *Kahn L.R., Baybutt P., Truhlar D.G.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 10. P. 3826;
<https://doi.org/10.1063/1.432900>
45. *Czuchaj E., Sienkiewicz J., Miklaszewski W.* // Chem. Phys. 1987. V. 116, № 1. P. 69;
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(87\)80069-1](https://doi.org/10.1016/0301-0104(87)80069-1)
46. *Trail J.R., Needs R.J.* // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. № 20. 204107;
<https://doi.org/10.1063/1.4984046>
47. *Адамсон С.О., Харлампиди Д.Д., Голубков Г.В. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 11;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20040020>
48. *Адамсон С.О., Харлампиди Д.Д., Голубков Г.В. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 9;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20100027>
49. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Курс теоретической физики: Т. 3. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М: Физматлит, 2004.
50. *Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Л: Наука, 1975.
51. *Maroulis G.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 6. P. 2673;
<https://doi.org/10.1063/1.1535443>
52. *Kobus J.* // Phys. Rev. A. 2015. V. 91. № 2. 022501;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.91.022501>
53. *Ransil B.J.* // Rev. Mod. Phys. 1960. V. 32. № 2. P. 245;
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.32.245>
54. *Собельман И.И.* Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз, 1963.
55. *Carlson B.C., Rushbrooke G.S.* // Math. Proc. Camb. Philos. Soc. 1950. V. 46. № 4. P. 626;
<https://doi.org/10.1017/S0305004100026190>
56. *Gray C.G.* // Can. J. Phys. 1968. V. 46. № 2. P. 135;
<https://doi.org/10.1139/p68-020>
57. *Tang K.T., Toennies J.P.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 12. P. 5501;
<https://doi.org/10.1063/1.435678>
58. *Tang K.T., Toennies J.P.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 8. P. 3726;
<https://doi.org/10.1063/1.447150>
59. *Mahan G.D.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 2. P. 950;
<https://doi.org/10.1063/1.1668749>
60. *Mahan G.D.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 6. P. 2755;
<https://doi.org/10.1063/1.1671441>
61. *Amaee B., Bottcher C.* // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1978. V. 11. № 7. P. 1249;
<https://doi.org/10.1088/0022-3700/11/7/022>
62. *Резников А.И., Уманский С.Я.* // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 10. С. 5.
63. *Weeks D.E., Niday T.A., Yang S.H.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 16. P. 1;
<https://doi.org/10.1063/1.2222369>
64. *Rebentrost F., Lester W.A.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 9. P. 3879;
<https://doi.org/10.1063/1.432705>
65. *Alexander M.H., Yang M.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 18. P. 7956;
<https://doi.org/10.1063/1.470213>

INTERACTION OF SODIUM ATOMS WITH MOLECULAR NITROGEN IN THE UPPER ATMOSPHERE OF THE EARTH

S. Y. Umanskii¹, S. O. Adamson¹, A. S. Vetchinkin¹, G. V. Golubkov^{1,2}, M. A. Deminskii³,
O. A. Olkhov¹, I. G. Stepanov¹, Y. A. Chaikina¹, A. I. Shushin¹, M.G. Golubkov^{1*}

¹ *Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

² *National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

³ *Kintech Lab, Moscow, Russia*

*E-mail: golubkov@chph.ras.ru

In recent years numerous satellite data on the yellow glow of the sodium layer (located at an altitude of 85–95 km from the Earth's surface) have become available. Studies of optical activity at sodium D-line frequencies are necessary for a better understanding of the plasma-chemical processes occurring in the mesosphere. It should be taken into account that these processes occur in a neutral environment, where the molecular nitrogen is general component. In this work the analytical numerical expressions for the elements of 3 × 3 matrix of interaction between Na(²P_j) and N₂(X¹Σ_g⁺) and interaction potential between Na(²S_{1/2}) and N₂(X¹Σ_g⁺) were obtained at medium and large interpartical distances that determine radiation lines collisional broadening. The exchange, quadrupole–quadrupole, dispersion, and spin–orbit interactions were taken into account. Exchange interaction between the valence Na electron and N₂(X¹Σ_g⁺) molecule was described by the local Hellman pseudopotential. The effect of the overlap between Na(²S_{1/2}, ²P_j) and N₂(X¹Σ_g⁺) electron densities was taken into account evaluating long-range quadrupole–quadrupole and dispersion interactions.

Keywords: sodium layer, broadening, symmetry, electron density, exchange interaction, irreducible quadrupole–quadrupole interaction, dispersion interaction.

REFERENCES

1. M.G. Golubkov, A.V. Dmitriev, A.V. Suvorova, and G.V. Golubkov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 537 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S199079312203006X>
2. V.L. Frolov, Y.Y. Kulikov, and A.V. Troitsky, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 965 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122050190>
3. G.V. Golubkov, S.O. Adamson, O.P. Borchevkina, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 508 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030058>
4. N.V. Bakhmetieva and I.N. Zhemyakov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 990 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122050177>
5. B.R. Clemesha, *Adv. Sp. Res.* **10**, 59 (1990).
[https://doi.org/10.1016/0273-1177\(90\)90010-W](https://doi.org/10.1016/0273-1177(90)90010-W)
6. B.R. Clemesha, P.P. Batista, D. M. Simonich, and I.S. Batista, *J. Geophys. Res. Atmos* **109**, D11306 (2004).
<https://doi.org/10.1029/2003JD004496>
7. D.R. Marsh, D. Janches, W. Feng, and J. M. C. Plane, *J. Geophys. Res. Atmos.* **118**, 11442 (2013).
<https://doi.org/10.1002/jgrd.50870>
8. J.M.C. Plane, W. Feng, and E. C. M. Dawkins, *Chem. Rev.* **115**, 4497 (2015).
<https://doi.org/10.1021/cr500501m>
9. M.P. Langowski, C. von Savigny, J. P. Burrows, et al., *Atmos. Meas. Tech.* **9**, 295 (2016).
<https://doi.org/10.5194/amt-9-295-2016>
10. Y.B. Kumar, P.V. Prasanth, D.N. Rao, et al., *Earth, Planets Sp.* **59**, 601 (2007);
<https://doi.org/10.1186/BF03352722>
11. C.S. Gardner and A.Z. Liu, *J. Geophys. Res. Atmos.* **115**, D20302 (2010).
<https://doi.org/10.1029/2010JD014140>
12. N. Moussaoui, B.R. Clemesha, R. Holzlohner, et al., *Astron. Astrophys.* **511**, A31 (2010).
<https://doi.org/10.1051/0004-6361/200913281>
13. Y. Xun, G. Yang, J. Wang, et al., *Atmosphere* **11**, 284 (2020);
<https://doi.org/10.3390/atmos11030284>
14. X. Cheng, G. Yang, T. Yuan, et al., *Remote Sens.* **12**, 3678 (2020).
<https://doi.org/10.3390/rs12223678>
15. B.R. Clemesha, M.P.P. Martins Jorge, D. M. Simonich, and P.P. Batista, *Adv. Sp. Res.* **19**, 681 (1997).
[https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(97\)00163-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(97)00163-4)
16. N. Allard and J. Kielkopf, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1103 (1982).
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.54.1103>
17. A.V. Demura, S.Y. Umanskii, A.V. Scherbinin, and A.V. Zaitsevskii, *J. Phys. Conf. Ser.* **397**, 012033 (2012).
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/397/1/012033>
18. S.Y. Umanskii, S. O. Adamson, A. S. Vetchinkin, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 346 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S199079312302032X>
19. C. Bottcher, *Chem. Phys. Lett.* **35**, 367 (1975).
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(75\)85621-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)85621-1)
20. P. Habitz, *Chem. Phys.* **54**, 131 (1980).
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)80043-7](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)80043-7)
21. P. Archirel and P. Habitz, *Chem. Phys.* **78**, 213 (1983).
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(83\)85108-8](https://doi.org/10.1016/0301-0104(83)85108-8)
22. D. Poppe, D. Papierowska-Kaminski, and V. Bonačić-Koutecký, *J. Chem. Phys.* **86**, 822 (1987).
<https://doi.org/10.1063/1.452761>

23. R. Goldstein, J. Grosser, O. Hoffmann, et al., *J. Chem. Phys.* **114**, 2144 (2001).
<https://doi.org/10.1063/1.1337060>
24. M. Jungen, *Helv. Chim. Acta* **84**, 1459 (2001).
[https://doi.org/10.1002/1522-2675\(20010613\)84:6<1459::AID-HLCA1459>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1522-2675(20010613)84:6<1459::AID-HLCA1459>3.0.CO;2-J)
25. C. Figl, R. Goldstein, J. Grosser, O. Hoffmann, and F. Rebentrost, *J. Chem. Phys.* **121**, 11068 (2004).
<https://doi.org/10.1063/1.1818121>
26. F. Rebentrost, C. Figl, R. Goldstein, et al., *J. Chem. Phys.* **128**, 1 (2008).
<https://doi.org/10.1063/1.2928716>
27. E. Nikitin and S. Y. Umanskii, *Theory of slow atomic collisions* (Springer, Heidelberg, 1984).
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-82045-8>
28. E. E. Nikitin and S. Y. Umanskii, *Theor. Chim. Acta.* **28**, 121 (1973).
<https://doi.org/10.1007/BF00528656>
29. A. I. Reznikov and S. Y. Umanskii, *Russ. J. Phys. Chem.* **76**, S13 (2002).
30. A. I. Reznikov, S. Y. Umanskii, and Y. A. Chaikina, *Russ. J. Phys. Chem. B* **1**, 435 (2007).
<https://doi.org/10.1134/S1990793107050016>
31. V. M. Galitsky, E. E. Nikitin, and B. M. Smirnov, *Theory of atomic particles collisions* (Nauka, Moscow, 1981).
32. H. Hellmann, *J. Chem. Phys.* **3**, 61 (1935).
<https://doi.org/10.1063/1.1749559>
33. H. Hellmann, *Quantum chemistry* (State Publication of technical and Theoretical literature, Moscow, Leningrad, 1937).
34. P. Gombash, *Many-particle problem in quantum mechanics* (Inostrannaya Literatura, Moscow, 1952).
35. W.E. Baylis, *J. Chem. Phys.* **51**, 2665 (1969).
<https://doi.org/10.1063/1.1672393>
36. J. Pascale and J. Vandeplanque, *J. Chem. Phys.* **60**, 2278 (1974).
<https://doi.org/10.1063/1.1681360>
37. K.J. Wahlstrand, R.W. Numrich, J.S. Dahler, and S.E. Nielsen, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **10**, 1687 (1977).
<https://doi.org/10.1088/0022-3700/10/9/019>
38. E. Czuchaj and J. Sienkiewicz, *Z. Naturforsch. A* **34**, 694 (1979).
<https://doi.org/10.1515/zna-1979-0604>
39. R. Düren and G. Moritz, *J. Chem. Phys.* **73**, 5155 (1980).
<https://doi.org/10.1063/1.439994>
40. S.V. Khristenko, A.I. Maslov, and V. P. Shevelko, *Molecules and Their Spectroscopic Properties* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998).
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-71946-2>
41. D. Rapp and C.M. Chang, *J. Chem. Phys.* **57**, 4283 (1972).
<https://doi.org/10.1063/1.1678060>
42. D. Rapp and C.M. Chang, *J. Chem. Phys.* **58**, 2657 (1973).
<https://doi.org/10.1063/1.1679551>
43. P.G. Burke and N. Chandra, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **5**, 1696 (1972).
<https://doi.org/10.1088/0022-3700/5/9/013>
44. L.R. Kahn, P. Baybutt, and D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **65**, 3826 (1976).
<https://doi.org/10.1063/1.432900>
45. E. Czuchaj, J. Sienkiewicz, and W. Miklaszewski, *Chem. Phys.* **116**, 69 (1987).
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(87\)80069-1](https://doi.org/10.1016/0301-0104(87)80069-1)
46. J.R. Trail and R.J. Needs, *J. Chem. Phys.* **146**, 204107 (2017).
<https://doi.org/10.1063/1.4984046>
47. S.O. Adamson, D.D. Kharlampidi, G. V. Golubkov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **14**, 235 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120020165>
48. S.O. Adamson, D.D. Kharlampidi, G.V. Golubkov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **14**, 742 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120050164>
49. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Quantum mechanics* (Pergamon Press, Oxford, New York, Frankfurt, 1977).
50. D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, and V.K. Kheronskii, *Quantum theory of angular momentum* (Nauka, Leningrad, 1975).
51. G. Maroulis, *J. Chem. Phys.* **118**, 2673 (2003).
<https://doi.org/10.1063/1.1535443>
52. J. Kobus, *Phys. Rev. A* **91**, 022501 (2015).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.91.022501>
53. B. J. Ransil, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 245 (1960).
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.32.245>
54. I. I. Sobelman, *Introduction to the theory of atomic spectra* (Pergamon press, Oxford, 1972).
<https://doi.org/10.1016/C2013-0-02394-8>
55. B.C. Carlson and G.S. Rushbrooke, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **46**, 626 (1950).
<https://doi.org/10.1017/S0305004100026190>
56. C.G. Gray, *Can. J. Phys.* **46**, 135 (1968).
<https://doi.org/10.1139/p68-020>
57. K.T. Tang and J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **68**, 5501 (1978).
<https://doi.org/10.1063/1.435678>
58. K.T. Tang and J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **80**, 3726 (1984).
<https://doi.org/10.1063/1.447150>
59. G.D. Mahan, *J. Chem. Phys.* **48**, 950 (1968).
<https://doi.org/10.1063/1.1668749>
60. G.D. Mahan, *J. Chem. Phys.* **50**, 2755 (1969).
<https://doi.org/10.1063/1.1671441>
61. B. Amaee and C. Bottcher, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **11**, 1249 (1978).
<https://doi.org/10.1088/0022-3700/11/7/022>
62. A.I. Reznikov and S.Y. Umanskii, *Khim. Fiz.* **23**, 5 (2004).
63. D.E. Weeks, T.A. Niday, and S.H. Yang, *J. Chem. Phys.* **125**, 1 (2006).
<https://doi.org/10.1063/1.2222369>
64. F. Rebentrost and W.A. Lester, *J. Chem. Phys.* **64**, 3879 (1976).
<https://doi.org/10.1063/1.432705>
65. M.H. Alexander and M. Yang, *J. Chem. Phys.* **103**, 7956 (1995).
<https://doi.org/10.1063/1.470213>