Доклады Академии Наук СССР
1953. Том XCI, № 3

ФИЗИКА

О. Б. ФИРСОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ НА РАССТОЯНИЯХ МЕНЬШЕ $5\cdot 10^{-9}$ см

(*Представлено академиком В. А. Фоком 30 V 1953*)

При столкновении атомов с относительной скоростью намного меньше чем 10^8 см/сек состояние электронов меняется в основном адиабатически так, что их энергия является функцией только расстояния R и начального состояния. В этом случае движение атомных ядер можно описывать как движение с потенциальной энергией:

$$U(R) = \frac{Z_1 Z_2}{R} e^2 + E(R), \tag{1}$$

где первый член справа — кулоновское взаимодействие ядер с зарядами $Z_1 e$ и $Z_2 e$, второй член — полная энергия электронов минус их энергия при $R \to \infty$.

Несмотря на относительно малую скорость ядер, энергия их относительного движения может быть очень велика по сравнению с энергией валентных электронов вследствие большой величины приведенной массы $M_1 M_2 : (M_1 + M_2)$. Для того чтобы при этом происходило значительное рассеяние сталкивающихся атомов, необходимо их сближение на такие малые R (когда $U(R)$ становится порядка энергии относительного движения ядер), что электронные оболочки обоих атомов почти полностью перекрываются.

По статистической модели атома Томаса — Ферми, полная энергия электронов в атоме равна $-0{,}77\, me^4 Z^{7/3} \hbar^2$ (эмпирическое значение численного коэффициента $\sim 0{,}6$). Следовательно, $E(R)$ при полном сближении ядер ($R = 0$) будет:

$$E(R)\,|_{R\to 0} = -0{,}77\, \frac{me^4}{\hbar^2} \left([Z_1 + Z_2]^{7/3} - Z_1^{7/3} - Z_2^{7/3}\right). \tag{2}$$

Ниже мы будем пользоваться приближенной формулой:

$$(Z_1 + Z_2)^{7/3} - Z_1^{7/3} - Z_2^{7/3} \cong \frac{7}{3} Z_1 Z_2 (Z_1 + Z_2)^{1/3}, \tag{3}$$

что дает максимальную ошибку 4% (при $Z_2 \approx {}^1/_3 Z_1$), меньшую, чем ошибка в самой формуле (2). Тогда, ограничиваясь первым членом разложения $E(R)$ по степеням R и подставляя в (1), получим:

$$U(R)\,|_{R\to 0} \approx \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \left(1 - 1{,}8\, [Z_1 + Z_2]^{1/3} \frac{me^2}{\hbar^2} R + \ldots\right) \tag{4}$$

Формулой (4) можно пользоваться, например, для определения максимального сближения сталкивающихся атомов, когда существенны расстояния

$$R \ll \frac{1}{1{,}8\,(Z_1 + Z_2)^{1/3}} \frac{\hbar^2}{me^2}. \tag{5}$$

Однако часто выражение (4) оказывается недостаточным и необходимо, хотя бы приближенно, определить $E(R)$ в (1) для области изменения R, где $U(R)$ порядка энергии относительного движения сталкивающихся атомов.

Изменение энергии электронов $E(R)$, при удалении ядер с зарядами $Z_1 e$ и $Z_2 e$ на расстояние R, можно определить как изменение энергии электронов атома с зарядом ядра $((Z_1+Z_2)e)$, когда на расстоянии R от его центра помещен заряд $+Z_2 e$, а в центре помещен заряд $-Z_2 e$. Тогда в первом приближении теории возмущений, если оно применимо, изменение энергии электронов равно произведению заряда $Z_1 e$ на среднюю разность потенциалов, создаваемую электронами при невозмущенном движении на расстоянии $r=R$ и $r=0$ от центра атома, т. е.

$$U(R) \simeq \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} - 1{,}8\,(Z_1+Z_2)^{1/3} Z_1 Z_2 \frac{me^4}{\hbar^2} - Z_2 e\,(\varphi_1(0) - \varphi_1(R)). \qquad (6)$$

Известно, что критерий применимости теории возмущений при рассеянии электрона, имеющего скорость v на кулоновском центре с зарядом $Z_2 e$, есть:

$$\frac{Z_2 e^2}{\hbar v} \ll 1. \qquad (7)$$

В данном случае существенно, что кулоновское поле зарядов $Z_2 e$ и $-Z_2 e$ на расстояниях больших по сравнению с R убывает быстрее, чем R^{-1}. Поэтому мы воспользуемся (7), подставляя в качестве $1/v$ среднее значение этой величины в точке, где находится заряд $+Z_2 e$.

В статистической модели атома среднее значение $1/v$ равно

$$\frac{1}{v} = \frac{3m}{2\hbar\,(3\pi^2 n)^{1/3}}, \qquad (8)$$

где n — среднее число электронов в единице объема определяется через потенциал Томаса — Ферми $\varphi(R)$:

$$e\varphi(R) = \frac{(Z_1+Z_2)\,e^2}{R}\,\chi\left([Z_1+Z_2]^{1/3}\frac{me^2}{\hbar^2}R\right) = \frac{\hbar^2}{2m}\,(3\pi^2 n(R))^{2/3}; \qquad (9)$$

$\chi(x) = 1 - 1{,}8\,x + 1{,}6\,x^{3/2} - \ldots \sim \frac{100}{x^3}$ — универсальная функция. (Обычно употребляется функция $\chi\left(\frac{x}{0{,}885}\right)$, т. е. $\chi(x) = 1 - 1{,}59\,x + \frac{4}{3}x^{3/2} - \ldots \sim \frac{144}{x^3}$.)

Из (9), (8) и (7) вытекает неравенство

$$(Z_1+Z_2)^{1/3}\frac{me^2}{\hbar^2}R \ll \frac{8}{9}\,\frac{(Z_1+Z_2)^{4/3}}{Z_2^2}\,\chi\left([Z_1+Z_2]^{1/3}\frac{me^2}{\hbar^2}R\right). \qquad (10)$$

Неравенство (10), разрешенное относительно R, можно для существующих значений Z_1 и Z_2 приближенно выражать формулой

$$R \ll \frac{5\cdot 10^{-9}\,\text{см}}{(Z_1+Z_2)^{1/3}}\left(\sqrt[3]{1 - \frac{3\,(Z_1+Z_2)^{4/3}}{Z_2^2}} - 1\right). \qquad (10а)$$

При $Z_2 = 1$ и $Z_1 = 63$ (10а) дает $R \ll 10^{-8}$ см.

Потенциал $\varphi_1(R)$, создаваемый электронами на расстоянии R от ядра, есть потенциал Томаса — Ферми $\varphi(R)$, определяемый формулой (9), минус кулоновский потенциал создаваемый ядром, т. е.

$$\varphi_1(R) = \frac{(Z_1+Z_2)\,e}{R}\left\{\chi\left([Z_1 - Z_2]^{1/3}\frac{me^2}{\hbar}R\right) - 1\right\}. \qquad (11)$$

Таким образом, выражение для изменения энергия электронов, входящее в (6), согласно (11) будет

$$
\begin{gathered}
-Z_2 \epsilon(\varphi_1(0)-\varphi_1(R)) = \\
=(Z_1+Z_2) Z_2 e^2 \left\{1{,}8\,(Z_1+Z_2)^{1/3} \frac{me^2}{\hbar^2} + \frac{\chi\left([Z_1+Z_2]^{1/3} \frac{me^2}{\hbar^2} R\right)-1}{R}\right\}. \qquad (12)
\end{gathered}
$$

Выражение (12) не симметрично по отношению к Z_1 и Z_2, между тем как оно должно быть симметрично по смыслу данного выше определения. Полученное несоответствие есть следствие того, что мы ограничиваемся первым приближением теории возмущений, которая в данном случае представляет разложение $E(R)$ в ряд по степеням $Z_2/(Z_1+Z_2)$. Поэтому первое приближение применимо пока $Z_2/(Z_1+Z_2)$ мало. Однако, в пределах применимости первого приближения, всегда можно прибавить или отнять величину второго порядка малости, т. е. вместо $(Z_1+Z_2) Z_2$ в качестве множителя перед фигурной скобкой (12) написать $Z_1 Z_2$. С другой стороны, когда $Z_2/(Z_1+Z_2)$ приближается к единице, то, очевидно, (12) должно переходить в то же выражение с заменой Z_2 на Z_1 и наоборот. При этом $(Z_1+Z_2) Z_1$ снова можно заменить на $Z_1 Z_2$ — на этот раз в силу малости $Z_1/(Z_1+Z_2)$.

Итак, заменяя в (12) множитель $(Z_1+Z_2) Z_2$ на $Z_1 Z_2$ и подставляя (12) в (6), получим:

$$
U(R)=\frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \chi\left([Z_1+Z_2]^{1/3} \frac{me^2}{\hbar^2} R\right). \qquad (13)
$$

В силу сказанного формула (13) справедлива, когда $Z_2 \ll Z_1+Z_2$ и когда $Z_2 \approx Z_1+Z_2$, т. е. $Z_1 \ll (Z_1+Z_2)$.

Ограничиваясь двумя первыми членами разложения (13) в ряд по R, получим формулу (4), которая в пределах ее применимости справедлива для любых Z_1 и Z_2, в том числе и для $Z_1 \approx Z_2$. Кроме того, если бы после учета второго приближения теории возмущений получалась точная формула, то вид члена второго порядка малости по отношению к $Z_2/(Z_1+Z_2)$ мог бы быть только таким, по приведенным выше соображениям симметрии, чтобы в формуле (12) просто заменился множитель $(Z_1+Z_2) Z_2$ на $Z_1 Z_2$ (так как $(12) > 0$, а поправка второго приближения к энергии основного состояния всегда отрицательна, то (12), во всяком случае уменьшается). Изложенные соображения позволяют считать, что формула (13), полученная после симметризация по Z_1 и Z_2 (замены $(Z_1+Z_2) Z_2$ на $Z_1 Z_2$) формулы (12), дает приблизительно верную интерполяцию и для случая $Z_2 \approx Z_1$.

Необходимо отметить, что, на первый взгляд, в силу (10) формула (12) должна оставаться справедливой в ее первоначальном виде для достаточно малых R и при $Z_2 \approx Z_1$. Однако при этом, согласно (10), должно быть $R \ll \frac{4}{Z_1+Z_2} \frac{\hbar^2}{me^2}$. Но в этой области уже нельзя пользоваться статистической моделью атома, а, следовательно, критерием (10) и выражением (11), так как применимость статистической модели ограничена неравенством $\frac{1}{Z_1+Z_2} \frac{\hbar^2}{me^2} \ll R \ll \frac{\hbar^2}{me^2}$.

Подстановка точного значения $(\varphi_1(0)-\varphi_1(R))$, очевидно, также привела бы к формуле несимметричной по отношению к Z_1 и Z_2, но это доказывает лишь то, что применимость первого приближения теории возмущений при $Z_2 \approx Z_1$, по крайней мере, находится на пределе для любых R. Тот факт, что (12) не может быть справедлива для $R < \frac{1}{Z_1+Z_2} \frac{\hbar^2}{me^2}$, не имеет значения, так как в этой области само значение $(\varphi_1(0)-\varphi_1(R)) Z_2 e$ очень мало по сравнению с остальными членами в (6).

Приравнивая (13) энергии относительного движения сталкивающихся атомов, получим расстояние R наибольшего сближения ядер. Например, для столкновения атомов неона и аргона при энергии относительного движения $5 \cdot 10^3$ эв по формуле (13) получается $R = 2 \cdot 10^{-9}$ см. При чисто кулоновском взаимодействии получилось бы $R = 5{,}2 \cdot 10^{-9}$ см, а по формуле (4) $R = 0{,}8 \cdot 10^{-9}$ см.

Для ионизованных атомов в (13) нужно заменить $\chi(x)$ на соответствующую функцию $\chi_i(x)$ ионизованного атома с зарядом ядра $(Z_1 + Z_2)\,e$ и прибавить постоянную $Z_1 Z_2 (Z_1 + Z_2)^{1/3} \frac{me^4}{\hbar^2} (1{,}8 - \alpha) - \Delta E_i$, где $\alpha = -\left(\frac{d\chi(x)}{dx} - \frac{d\chi_i(x)}{dx}\right)_{x\to 0}$, а ΔE_i — разность потенциалов ионизации атома с номером $(Z_1 + Z_2)$ и ионизованного атома Z_1 или Z_2.

Если число удаленных электронов $z \ll (Z_1 + Z_2)$, то в пределах атома $U_i(R)$ практически совпадает с $U(R)$ для нейтральных атомов. Это и естественно, ибо процессы, происходящие с валентными электронами, не могут существенно изменить взаимодействие атома при расстоянии между ядрами $R \ll 10^{-8}$ см.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
18 XII 1952