

ДИСПЕРСИОННА ЕНЕРГИЯ НА СВОБОДЕН ЕЛЕКТРОН В СФЕРИЧНА ДУПКА

И. Б. Иванов

При облъчване на някои вещества (напр. циклохексан) с γ -лъчи в тях се образуват свободни електрони, които обуславят проводимостта им. Опитните изследвания показали, че за протичането на електрически ток е необходима определена активираща енергия, чиято стойност не може да бъде обяснена само с енергията на поляризационно взаимодействие на електрона с веществото. Аналогично положение може да възникне и в други случаи — например при полупроводниците. Ето защо е необходимо да се изчисли и приносят на дисперсионното взаимодействие на електрона с веществото. Опит за такова изчисление е настоящата работа.

Ще предположим, че освободеният при облъчването електрон попада в някой дефект на кристалната структура — дупка, която за простота ще разглеждаме като сферична. Тъй като електронът може да идва много близо до стените на дупката, то взаимодействието между диполния момент на молекулата* и мултиполния момент на електрона не може да се разглежда като взаимодействие между идеални мултиполи. Ето защо ще въведем, както прави това Лондон [1], реални мултиполи, разполагайки в полюсите подходящо подобрени точкови заряди. Ще приемем също, че молекулите на веществото, в което е разположена дупката, са сферични, а съответните диполи — точкови. Всички непримувани величини се отнасят за електрона в дупката, а примуваните — за молекулата.

Нека основното състояние на електрона в дупката бъде α , а основното състояние на молекулата — α' . Възбудените състояния ще означим съответно с β и β' . E_α , $E_{\alpha'}$, E_β и $E_{\beta'}$ са енергиите на съответните състояния, а ψ_α , $\psi_{\alpha'}$, ψ_β и $\psi_{\beta'}$ — съответните вълнови функции. Тогава според пертурбационната теория енергията на взаимодействие на електрона в дупката с молекулата ще бъде

* Ще пренебрегнем мултиполните моменти на молекулата от по-висок порядък, защото те дават много малък принос в енергията на взаимодействие.

$$(1) \quad W = - \sum_{\beta, \beta'} \frac{\langle \alpha, \alpha' | U | \beta, \beta' \rangle^2}{E_{\beta} + E_{\beta'} - E_{\alpha} - E_{\alpha'}}$$

където сумирането се извършва по всички състояния $\alpha \neq \alpha'$ и $\beta \neq \beta'$. В горния израз $\langle \alpha, \alpha' | U | \beta, \beta' \rangle$ е матричният елемент на моментната енергия на електростатичното взаимодействие U между електрона в дупката и всички електрони в молекулата* за преходите $\alpha \rightarrow \beta$ и $\alpha' \rightarrow \beta'$. Тъй като електронната плътност при даден преход $\alpha \rightarrow \beta$ е $e_0 \rho_{\alpha\beta}$ (e_0 — заряд на електрона, а $\rho_{\alpha\beta} = \psi_{\alpha} \psi_{\beta}^*$), за матричният елемент получаваме

$$(2) \quad \langle \alpha, \alpha' | U | \beta, \beta' \rangle = e_0^2 \sum_i \int \int \frac{\rho_{\alpha\beta} \rho_{\alpha'\beta'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

където \mathbf{r} и \mathbf{r}' са съответно радиус-векторите на електрона в дупката и на i -тия електрон в молекулата, а $d\mathbf{r}$ и $d\mathbf{r}'$ — съответните елементарни обеми. Сумирането се извършва по всички електрони на молекулата.

Едно добро приближение за вълновата функция на електрона в сферична дупка с радиус R_0 може да бъде намерено лесно, като се реши уравнението на Шрьодингер за случая при гранично условие безкрайно голяма потенциална енергия на електрона извън дупката. Резултатът е [3]:

$$(3) \quad \psi_{lmn} = A_{lmn} P_l^{(m)}(\cos\theta) e^{im\varphi} \frac{1}{\sqrt{r}} J_{l+\frac{1}{2}}(K_{ln}r)$$

където l , m и n са трите квантови числа, A_{lmn} — ортонормираща константа, $P_l^{(m)}$ — присъединена функция на Лежандър, а $J_{l+\frac{1}{2}}$ — функция на Бесел. Константата

$$K_{ln} = \sqrt{\frac{2m_0 E_{ln}}{\hbar^2}}$$

(m_0 — маса на електрона, E_{ln} — енергия на състоянието l, n , а $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, където h е константата на Планк) се определя от условието за непроницаемост на стените на дупката ($\psi(R_0) = 0$), което дава

$$J_{l+\frac{1}{2}}(K_{ln}R_0) = 0.$$

Ако с X_{ln} означим n -тия корен на Беселевата функция, ще получим

$$X_{ln} = K_{ln}R_0 = R_0 \sqrt{\frac{2m_0 E_{ln}}{\hbar^2}}$$

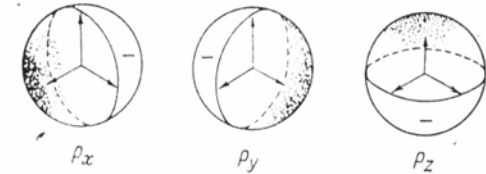
* Според теоремата на Хелман—Файман взаимодействията електрон—ядро са без значение [2].

откъдето за енергията имаме

$$(4) \quad E_{ln} = X_{ln}^2 \frac{\hbar^2}{2mR_0^2}$$

Енергията E_{ln} не зависи от квантовото число m , което може да приема $2l+1$ стойности от $-l$ до $+l$; поради това всяко състояние е $2l+1$ пъти изродено. Енергията на взаимодействие на електрона в дупката с дадена молекула от веществото зависи обаче от m . Тъй като при промяна на m големината на мултиполния момент на електрона не се променя, а се променя само ориентацията му (вж. фиг. 1), то при новата стойност на m винаги може да се намери такава молекула, че конфигурацията на системата мултипол—молекула да бъде същата, както в предишния случай.* Тъй като ние се интересуваме от енергията на взаимодействие на електрона с веществото, ще извършим по-нататък едно интегриране по целия обем на веществото. Явно е, че при това зависимостта на енергията на взаимодействие от m ще изчезне. Ето защо всички изчисления ще бъдат проведени за най-простия случай $m=0$ и получените резултати ще бъдат умножени по кратността на израждане $2l+1$. По същите причини ще изпускате индекса m при обозначение на функциите и константите.

Фиг. 1. Разпределение на електронната плътност, изчислена от уравнение (3), за състоянието $2p$ при стойности на m 0, 1, -1

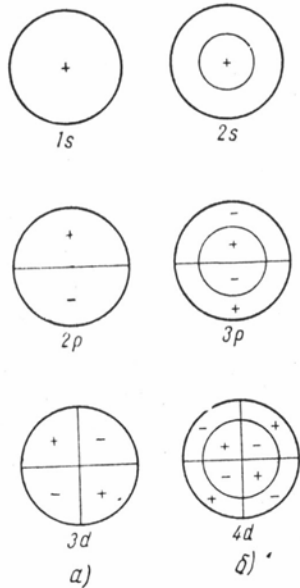


Функциите P_l и $J_{l+\frac{1}{2}}(x)$ за първите няколко стойности на l ($m=0$) се дават от следните изрази:

Таблица 1

l	$P_l(\cos\theta)$	$J_{l+\frac{1}{2}}(x)$
0	1	$\sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sin x$
1	$\cos\theta$	$\sqrt{\frac{2}{\pi x}} \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x \right)$
2	$3 \cos^2\theta - 1$	$\sqrt{\frac{2}{\pi x}} \left[\left(\frac{3}{x^2} - 1 \right) \sin x - \frac{3}{x} \cos x \right]$

* Това е строго вярно само ако тялото се разглежда като флуид с постоянна плътност. При отчитане на кристалната структура това положение важи приблизително.



Фиг. 2. Разпределение на електронната плътност (при $m=0$) за състоянията s , p и d

Ако $n=1$ (X_{l1} тогава ще бъде първият отличен от нула корен на $J_{l+\frac{1}{2}}$), ψ_{l1} може да сменя знака си само вследствие промяната на знака на ρ_l . Както се вижда от фиг. 2 а, тогава преходът от състояние $1s$ ($l=0$) в състояние $2p$ ($l=1$) ще води до образуването на диполи, преходът $1s \rightarrow 3d$ ($l=2$) — до квадруполи и т. н. Ако $n > 1$, $J_{l+\frac{1}{2}}$ също сменя знака си при определено разстояние от центъра (фиг. 3) и при едно по-прецизно разглеждане би трябвало да се има пред вид и този ефект. Тъй като приносят на тези състояния в израза за енергията е по-малък, няма да усложняваме проблема и ще игнорираме, както обикновено се постъпва, тази промяна на знака.

Да въведем за преходите $s \rightarrow p$, които водят до образуването на диполи, положителните и отрицателните електронни плътности [1]

$$(5) \quad \left. \begin{aligned} \rho_{\alpha\beta}^+ &= \frac{1}{2}(\rho_{\alpha\beta} + |\rho_{\alpha\beta}|); \\ \rho_{\alpha\beta}^- &= \frac{1}{2}(\rho_{\alpha\beta} - |\rho_{\alpha\beta}|). \end{aligned} \right\}$$

Както лесно се вижда, $\rho_{\alpha\beta}^+$ е положителна и равна на $\rho_{\alpha\beta}$ в областите, в които последната е положителна, и нула, там, където $\rho_{\alpha\beta} < 0$, докато $\rho_{\alpha\beta}^-$ е нула в първия случай и равна на $\rho_{\alpha\beta}$ във втория. Това е еквивалентно на представянето на $\rho_{\alpha\beta}$ във формата

$$(6) \quad \rho_{\alpha\beta} = \rho_{\alpha\beta}^+ + \rho_{\alpha\beta}^-.$$

Тогава вместо (2) ще получим

$$(7) \quad \langle \alpha\alpha' U \beta\beta' \rangle = e_0^2 \sum_i \iint \frac{\rho_{\alpha\beta}^+(r) \rho_{\alpha'\beta'}^+(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + e_0^2 \sum_i \iint \frac{\rho_{\alpha\beta}^-(r) \rho_{\alpha'\beta'}^-(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

Радиус-векторите на центровете на „тежестта“ на положителните и отрицателните заряди ще бъдат съответно

$$(8) \quad \mathbf{r}_+ = \frac{\int \rho_{\alpha\beta}^+ \mathbf{r} d\mathbf{r}}{\int \rho_{\alpha\beta}^+ d\mathbf{r}} \quad \text{и} \quad \mathbf{r}_- = \frac{\int \rho_{\alpha\beta}^- \mathbf{r} d\mathbf{r}}{\int \rho_{\alpha\beta}^- d\mathbf{r}},$$

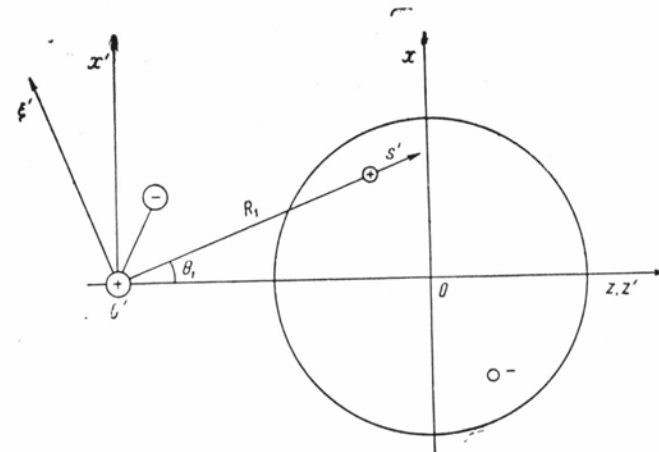
а съответните заряди —

$$(9) \quad e_+ = e_0 \int \rho_{\alpha\beta}^+ d\mathbf{r} \quad \text{и} \quad e_- = e_0 \int \rho_{\alpha\beta}^- d\mathbf{r}.$$

Замествайки тук $\rho_{\alpha\beta}^+$ и $\rho_{\alpha\beta}^-$ от (5), вследствие ортонормираността на вълновите функции получаваме

$$(10) \quad e_{\pm} = \frac{e_0}{2} \int (\rho_{\alpha\beta}^{\pm} \pm |\rho_{\alpha\beta}|) d\mathbf{r} = \pm \frac{e_0}{2}.$$

Нека за простота да приемем, че центровете на молекулата и на дупката, точките \mathbf{r}_+ и \mathbf{r}_- , и електронът лежат в една равнина — това



Фиг. 3

с нищо не променя резултатите, а съществено опростява изчисленията. Да въведем две координатни системи: Oxz с начало в центъра на дупката и $O'x'z'$ с начало в центъра на молекулата (фиг. 3). Осите на двете системи са успоредни и ориентирани така, че осите Oz и $O'z'$ да съвпадат. Да въведем и координатната система $O\xi'\zeta'$, ориентирана така, че оста $O'\zeta'$ да минава през центъра на положителните товари \mathbf{r}_+ . Тогава изразът $\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$, участващ в първия интеграл (7), може да бъде представен посредством координатите на i -тия електрон и разстоянието R_1 между центъра на молекулата и точката \mathbf{r}_+ :

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{1}{R_1} \left[\left(\frac{\xi_i}{R_1} \right)^2 + \left(1 - \frac{\zeta_i'}{R_1} \right)^2 \right]^{-1/2}.$$

Развивайки този израз в ред по степените на малките величини $\frac{\xi_i}{R_1}$ и $\frac{\zeta_i}{R_1}$, като се ограничим с първо приближение, ще получим

$$\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \frac{1}{R_1} \left(1 + \frac{\zeta_i'}{R_1} \right).$$

Тъй като

$$\zeta_i' = x_i' \sin \theta_1 + z_i' \cos \theta_1,$$

където θ_1 е ъгълът $\zeta' O' z'$, получаваме окончателно

$$(12) \quad \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \frac{1}{R_1} \left(1 + \frac{x_i' \sin \theta_1 + z_i' \cos \theta_1}{R_1} \right).$$

Същите изчисления за отрицателния полюс, който се отчита посредством втория интеграл (7), дават

$$(13) \quad \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \frac{1}{R_2} \left(1 + \frac{x_i' \sin \theta_2 + z_i' \cos \theta_2}{R_2} \right),$$

където R_2 и θ_2 имат същия смисъл, както R_1 и θ_1 , но се отнасят за точката \mathbf{r}_- .

След като заместим (11) в първия интеграл на (7), ще получим следния израз:

$$\frac{e_0^2}{R_1} \left[\sum_i \int \rho_{\alpha\beta}^+ d\mathbf{r} \int \rho_{\alpha'\beta'} d\mathbf{r}' + \frac{\sin \theta_1}{R_1} \int \rho_{\alpha\beta}^+ d\mathbf{r} \int \sum_i x_i' \rho_{\alpha'\beta'} d\mathbf{r}' + \right. \\ \left. + \frac{\cos \theta_1}{R_1} \int \rho_{\alpha\beta}^+ d\mathbf{r} \int \sum_i z_i' \rho_{\alpha'\beta'} d\mathbf{r}' \right].$$

Първият член дава нула вследствие ортогоналността на $\rho_{\alpha'\beta'}$. Преходът $\alpha' \rightarrow \beta'$ може да се извърши до едно от трите състояния* p_x , p_y и p_z . За прехода $\alpha' \rightarrow p_x$ третият интеграл се анулира вследствие нечетността на подинтегралната функция, а вторият дава $\frac{|\mu_{\alpha' p_x}|}{e_0}$, където $|\mu_{\alpha' p_x}|$ е матричният елемент на диполния момент на разглеждания преход. При $\alpha' \rightarrow p_z$ вторият интеграл ще се анулира, а третият ще даде $\frac{|\mu_{\alpha' p_z}|}{e_0}$. Преходите $\alpha' \rightarrow p_y$ дават нула. Разбира се, до аналогичен резултат води и заместването на (12).

Тогава за прехода, при който възниква $|\mu_{\alpha' p_x}|$ получаваме:

$$(13) \quad \langle \alpha \alpha' | U | \beta p_x \rangle = \frac{e_0}{2} |\mu_{\alpha' p_x}| \left(\frac{\sin \theta_2}{R_1^2} - \frac{\sin \theta_2}{R_2^2} \right),$$

а за прехода, даващ компонента $|\mu_{\alpha' p_z}|$ —

* Състоянието β' в случая е p -състоянието на молекулата.

$$(14) \quad \langle \alpha \alpha' | U | \beta p_z \rangle = \frac{e_0}{2} |\mu_{\alpha' p_z}| \left(\frac{\cos \theta_1}{R_1^2} - \frac{\cos \theta_2}{R_2^2} \right).$$

В горните изрази състоянието β може да бъде кое да е от p -състоянията $[2p, 3p, \dots, (n+1)p]$. Ако състоянието α е $1s$, замествайки (13) и (14) в (1) получаваме за приноса на p -състоянията в енергията на взаимодействие израза

$$W_p = -3 \sum_{n, \beta'} \frac{\langle 1s, \alpha' | U | (n+1)p, p_x \rangle^2 + \langle 1s, \alpha' | U | (n+1)p, p_z \rangle^2}{E_{\beta'} + E_{(n+1)p} - E_{\alpha'} - E_{1s}} = \\ = -\frac{e_0^2}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\beta'} \frac{\mu_{\alpha' \beta'}^2}{E_{\beta'} - E_{\alpha'} + \Delta E_{1s, (n+1)p}} \left(\frac{1}{R_{1, (n+1)p}^4} + \frac{1}{R_{2, (n+1)p}^4} - \frac{2 \cos \theta_{(n+1)p}}{R_{1, (n+1)p}^2 R_{2, (n+1)p}^2} \right),$$

където $\theta = \theta_1 - \theta_2$ е ъгълът между R_1 и R_2 , а $\Delta E_{1s, (n+1)p} = E_{(n+1)p} - E_{1s}$. Освен това е отчетен факта, че вследствие сферичната симетрия на молекулата

$$|\mu_{\alpha' p_x}|^2 = |\mu_{\alpha' p_z}|^2 = \frac{\mu_{\alpha' \beta'}^2}{3},$$

където $\mu_{\alpha' \beta'}$ е диполният момент на молекулата, възникнал при прехода $\alpha' \rightarrow \beta'$. Множителят $2l+1=3$ държи сметка за трикратното израждане на p -състоянията. Опитът показва, че енергията на възбуждане $E_{\beta'} - E_{\alpha'}$ е близка до енергията на йонизация I на молекулата. Тогава е валидно приблизително съотношението [3]:

$$\sum_{\beta'} \mu_{\alpha' \beta'}^2 = \frac{3}{2} I \alpha',$$

където α' е поляризуемостта на молекулата. Така получаваме окончателно

$$(15) \quad W_p = -\frac{3e_0^2 I \alpha'}{8} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{I + \Delta E_{1s, (n+1)p}} \left(\frac{1}{R_{1, (n+1)p}^4} + \frac{1}{R_{2, (n+1)p}^4} - \frac{2 \cos \theta_{(n+1)p}}{R_{1, (n+1)p}^2 R_{2, (n+1)p}^2} \right).$$

Както се вижда от фиг. 2, при състоянията $d(l=2)$ има четири области, следователно трябва да въведем четири полюса, които лежат в една равнина. Вместо (6) за случая ще имаме

$$\rho_{\alpha\beta} = \rho_{\alpha\beta}^+ + \rho_{\alpha\beta}'' + \rho_{\alpha\beta}^- + \rho_{\alpha\beta}'.$$

Аналогичният на (7) израз ще съдържа четири интеграла, като за всеки един от тях ще важи развитие от вида (11), но със съответни-

те стойности за разстоянията R_i и ъглите θ_i между OO' и съответната права R_i . Формулата (9) дава за заряда на полюса

$$e_{\pm} = e_o \int \rho_{\alpha\beta}^{\pm} dr = \pm \frac{e_o}{4}.$$

Съответните на (13) и (14) изрази ще съдържат по четири събираеми. Например:

$$\langle \alpha\alpha' U \beta p_{\alpha'} \rangle = \frac{e_o}{4} \mu_{\alpha' p_{\alpha'}} \left(-\frac{\sin \theta_1}{R_1} + \frac{\sin \theta_2}{R_2} - \frac{\sin \theta_3}{R_3} + \frac{\sin \theta_4}{R_4} \right).$$

Изчисления, аналогични на тези за състоянията p , водят в крайна сметка до израза*

$$(16) \quad W_d = -\frac{5e_o^2 I' \alpha'}{32} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{I' + \Delta E_{1s, (n+2)d}} \sum_{i,j=1}^d (-1)^{i+j} \frac{\cos \theta_{ij}}{R_i^2 R_j^2},$$

където $\theta_{ij} = \theta_i - \theta_j$ и е въведена кратността на израждане $2l+1 = 2.2+1 = 5$. Всички величини във вътрешната сума са функции на n .

Подобни изчисления могат да се проведат за състоянията $l=3$, $l=4$ и т. н., така че

$$(17) \quad W = W_p + W_d + W_f + \dots,$$

но поради бързото спадане на енергията на взаимодействие с нарастване на l като че ли е достатъчно да се ограничим до състоянията d .

Формулите (15) и (16) са валидни за произволна система, в която линейният размер на обема, предоставен за движение на електрона, е съизмерим с разстоянието до малката сферична молекула. В граничния случай, когато този размер клони към нула, горните формули преминават в съответните изрази на Лондон [4] и Маргенау [5], според които енергията е пропорционална на R^{-6} за дипол-диполно взаимодействие и R^{-8} за дипол-квадруполно взаимодействие. За да приложим тези резултати за електрон в сферична дупка, трябва да изчислим координатите r_+ и r_- , а оттам и R_i и θ_i . Поради симетрията на вълновите функции достатъчно е изчислението да се проведе само за един от полюсите. Тогава интегрирането в (8) трябва да се извършва по съответната област, където $\rho_{\alpha\beta}$ не променя знака си. За целта трябва да заместим $\rho_{\alpha\beta} = \psi_{\alpha} \psi_{\beta}^*$ от формулите от таблица 1, $dr = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$ и съответните компоненти на вектора

$$r = (r \sin \theta \cos \varphi, r \sin \theta \sin \varphi, r \cos \theta).$$

* Този резултат, който съдържа като частен случай (15) (ако се приеме, че горната граница на сумата е 2), показва, че общата формула за преход до състояние с произволна стойност на l трябва да има същия вид, но горната граница на втората сума ще бъде $2l$. Трябва да се държи, разбира се, сметка и за кратността на израждането.

За едно от състоянията p интеграционната област е $0 \leq r \leq R_o$, $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$ и $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, а за едно от състоянията d (напр. това с $m=2$)

$$0 \leq r \leq R_o, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq \frac{\pi}{2}.$$

След нормализация на съответните функции получаваме за компонентите на r_{\pm} за кой да е преход $1s \rightarrow (n+1)p$

$$x_{\pm} = y_{\pm} = 0;$$

$$z_{\pm} = \pm \pi f_p(X_{(n+1)p}) \left[\frac{2R_o}{3 \varphi_p(X_{(n+1)p})} \right]^{1/2},$$

където

$$f_p(x) = \frac{1}{(x^2 - \pi^2)^{1/2} x} \left(\cos x - \frac{3x^2 - \pi^2}{x(x^2 - \pi^2)} \sin x \right)$$

и

$$\varphi_p(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos 2x - 1}{x^3} + \frac{1}{x} + \frac{\sin 2x}{2x^2} \right).$$

Координатите на един от положителните полюси за прехода $1s \rightarrow (n+2)d$ се дават съответно с изразите

$$x_{\pm} = 0,$$

$$y_{\pm} = z_{\pm} = \frac{3\pi F_d(X_{(n+2)d})}{16 f_d(X_{(n+2)d})} R_o,$$

а останалите могат да бъдат намерени лесно с подходящо подбиране на знака на коефициента пред R_o . Функциите $F_d(x)$ и $f_d(x)$ се дават с изразите

$$F_d(x) = \frac{3}{2x^2} \left[\ln \frac{x+\pi}{x-\pi} - C_i(x+\pi) + C_i(x-\pi) \right] + \frac{\pi \sin x}{x^2 - \pi^2} + \frac{\pi(5x^2 - 3\pi^2)}{x(x^2 - \pi^2)^2} (1 + \cos x)$$

и

$$f_d(x) = \frac{3\pi}{2x^2} \left[\frac{2x^2}{3(x^2 - \pi^2)} \sin x + S_i(x+\pi) + S_i(x-\pi) \right],$$

където $S_i(x)$ и $C_i(x)$ представляват съответно интегрален синус и интегрален косинус.

Ако с L означим разстоянието от полюса до центъра на дупката, получаваме

$$L_{2p} = 0,3034 R_o$$

и

$$L_{3d} = 0,4935R_0.$$

Интегрирането на израза (15) за W_p може да се извърши точно (при условие, че дупките са достатъчно отдалечени, така че взаимодействието между тях да може да се пренебрегне), като се въведе биполарна координатна система с центрове, разположени в положителния и отрицателния полюс (вж. фиг. 4 — за опростяване на чертежа оста O_y не е представена). Координатите R_1 и R_2 са свързани с x , y и z :

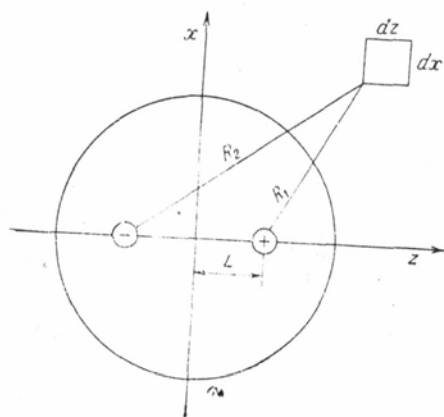
$$R_1^2 = x^2 + (z-L)^2;$$

$$R_2^2 = x^2 + (z+L)^2.$$

Якобианът на трансформацията е $\frac{R_1 R_2}{2Lx}$, така че

$$dzdx = \frac{R_1 R_2}{2Lx} dR_1 dR_2. \text{ Вследствие}$$

аксиалната симетрия на системата интегрирането по y може да се извърши, като елементарната площ $dx dz$, намираща се на разстояние x от оста Oz , се завърти около последната.



Фиг. 4

Така намираме за елементарния обем

$$d\tau = 2\pi x dx dz = \frac{\pi R_1 R_2}{L} dR_1 dR_2.$$

Според косинусовата теорема

$$2\cos\theta = \frac{R_1^2 + R_2^2 - 4L^2}{R_1 R_2}.$$

Ако с $Cd\tau$ означим броя на молекулите в обема $d\tau$, енергията на взаимодействие U_p на диполите $1s \rightarrow p$ с всички молекули на веществото може да бъде представена чрез израза ($c = \text{const}$)

$$U_p = \frac{C\pi}{L} \int \int W_p(R_1, R_2) R_1 R_2 dR_1 dR_2.$$

Нека $R = R_0 + a$ е разстоянието между центъра на дупката и центрите на най-близките до нея молекули, имащи радиус a . Тогава,

* За простота вместо $R_{1(n+1)p}$ и $R_{2(n+1)p}$ ще пишем само R_1 и R_2 , тъй като в случая това не може да доведе до недоразумения.

ако за независим променлива приемем R_1 , при интегрирането трябва да разграничим две области: $R_1 > R + L$ и $R_1 < R + L$. В първия случай сферата с радиус R_1 , описана около положителния полюс, съдържа в себе си сферата с радиус R и съответните граници са

$$R + L \leq R_1 \leq \infty; \quad R_1 - 2L \leq R_2 \leq R_1 + 2L.$$

Във втория случай двете сфери се пресичат и интегрирането по R_2 трябва да се извършва само по стойностите, по-големи от минималната стойност $(R_2)_{\min} = \sqrt{2(L^2 + R^2) - R_1^2}$, съответстваща на пресичането. Така намираме

$$R - L \leq R_1 \leq R + L; \quad \sqrt{2(L^2 + R^2) - R_1^2} \leq R_2 \leq R_1 + 2L.$$

След извънредно дълги, но несрещащи принципи пречки изчисления получаваме окончателно

$$(18) \quad U_p = -\frac{3\pi}{8} e_0^2 I \alpha' C R_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(y_{(n+1)p})}{\beta_{(n+1)p} (I' R_0^2 + A_{(n+1)p})},$$

където

$$f(y) = \frac{8y^3}{1-y^4} + 2 \ln \frac{1+y}{1-y} - 2 \arcsin \frac{2y}{1+y^2}$$

и е използвана връзката (4), която дава

$$E_{(n+1)p} - E_{1s} = \frac{\hbar^2}{2mR_0^2} (X_{(n+1)p} - \pi) = \frac{A_{(n+1)p}}{R_0^2}.$$

С $\beta_{(n+1)p}$ и $y_{(n+1)p}$ са означени безразмерните променливи

$$\beta_{(n+1)p} = \frac{L_{(n+1)p}}{R_0};$$

$$y_{(n+1)p} = \frac{L_{(n+1)p}}{R}.$$

Интегрирането на (16) надали е възможно, но в този случай може да се извърши сумирането по първите съседи, а след това да се използва формулата на Маргенау [5]. Това е възможно, защото квадрупол-диполното взаимодействие спада много бързо с разстоянието и още на сравнително малки разстояния реалния квадрупол може да бъде разглеждан като точков. Изчислението му дава

$$\langle 1s | r^4 | 1s \rangle = \int_0^{R_0} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \psi_{1s}^2(r, \theta, \varphi) r^6 \sin\theta dr d\theta d\varphi = R_0^4 \left(\frac{1}{5} + \frac{1}{2\pi^2} - \frac{3}{4\pi^4} \right)$$

или

$$\langle 1s | r^4 | 1s \rangle = 0,2432 R_o^4.$$

Друга величина, характеризираща електрона, е поляризуемостта му α . Общата вариационна формула за система от електрони със сферична симетрия е [6]

$$\alpha = \frac{4}{9a_o} \langle 1s | r^2 | 1s \rangle^2,$$

където

$$a_o = \frac{\hbar^2}{me_o^2}$$

е радиусът на първата орбита на Бор, а

$$\langle 1s | r^2 | 1s \rangle = \int_0^{R_o} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{1s}^2 r^4 \sin\theta dr d\theta d\varphi.$$

Прости изчисления дават

$$\langle 1s | r^2 | 1s \rangle = R_o^2 \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2\pi^2} \right) = 0,2827 R_o^2,$$

откъдето

$$\alpha = 0,03551 \frac{R_o^4}{a_o}.$$

В заключение изказвам благодарност на д-р Лионел Салем от CNRS (Франция) за помощта, оказана при настоящото изследване.

Катедра по физикохимия

Представена на 20. XII. 1966 г

ЛИТЕРАТУРА

1. London, F., Journ. Phys. Chem., 46, 305 (1942).
2. Hellmann, H., Quatenchemie, Leipzig (1937); Феуман, R. P., Phys. Rev., 56, 340 (1939).
3. Козман, У., Введение в квантовую химию, Москва (1960).
4. London, F., Zs. Phys. Chem., B11, 222 (1930).
5. Margenau, H., Rev. Mod. Phys., 11, 1 (1939).
6. Гиршфельдер, Дж., Ч. Кертис и Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, Москва (1961).

ENERGIE DE DISPERSION D'UN ELECTRON LIBRE DANS UN TROU SPHERIQUE

I. B. Ivanov

Résumé

L'énergie d'interaction d'un électron dans un trou avec le milieu ambiant est constituée de deux parties: énergie de polarisation et énergie de dispersion. Le but de l'article présenté est le calcul de l'énergie de dispersion dans le cas d'un trou sphérique. Puisque le rayon du trou peut être considérable on a introduit des dipôles, quadripôles, etc. réels d'après la méthode donnée par F. London. Les coordonnées des „centres de gravité“ des charges positives et négatives pour les transitions s→p et s→d ont été calculés. On a calculé aussi l'énergie d'interaction de l'électron dans un état donné avec une molécule de la substance. L'intégration de cette expression afin d'obtenir l'énergie d'interaction de l'électron avec toute la substance n'a été possible que dans le cas des transitions s→p.