

УДК 539.21

© 1997 г. Н.К. БАЛАБАЕВ, В.Д. ЛАХНО, А.Н. ПАНКРАТОВ,
М.Н. УСТИНИН**ПОЛЯРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В НЕЗАРЯЖЕННЫХ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРАХ**

Исследуется континуальная модель кластера полярных молекул. В предположении поляронной природы сольватированного электрона удастся описать экспериментальные данные по ионизации кластеров $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$.

Введение

Прогресс в экспериментальном изучении молекулярных кластеров позволяет приблизиться к пониманию микроскопической природы явления сольватации электрона в конденсированных средах, состоящих из полярных молекул. В настоящее время доступны экспериментальные данные по энергии фотоотрыва электрона от заряженных кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ и аммиака $(\text{NH}_3)_n^-$ [1] и энергии ионизации нейтральных кластеров с примесями натрия $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ [2]. Заряженные кластеры аммиака обнаружены только при $n \geq 35$. В противоположность этому водный кластер удерживает избыточный электрон практически при любом числе молекул. Данные для нейтральных кластеров получены для воды при $n \leq 20$ и для аммиака при $n < 35$. Эксперименты по фотоотрыву электрона от нейтральных кластеров аммиака свидетельствуют о том, что электрон в таком кластере является сольватированным и с ростом числа молекул энергия электрона в кластере стремится к энергии электрона в растворе. В отличие от аммиачных кластеров энергия электрона в нейтральном водном кластере принимает постоянное значение при $n \geq 4$, близкое к значению энергии гидратированного электрона.

Перечисленные выше основные экспериментальные результаты представляют собой богатый материал для последовательного теоретического осмысления этих явлений в рамках одной математической модели. Согласно общепринятому представлению связанное состояние электрона в полярной среде обусловлено локальной поляризацией дипольных моментов молекул среды, индуцируемой самим электроном. На основе представления о самосогласованном состоянии электрона и полярной среды при континуальном описании последней были построены и исследованы математические модели избыточного электрона в кластере [3, 4]. При этом в работе авторов [4] рассматривалась модель, не предполагающая образования полости для электрона. Расчеты подтвердили существование критического размера заряженного кластера и дали хорошее количественное согласие с экспериментом. При этом, как оказалось, феномен критического размера тесно связан с существованием поверхностного состояния электрона, экспериментально ненаблюдаемого. Поверхностное состояние избыточного электрона в кластере первоначально было обнаружено в расчетах квантовой молекулярной динамики [5].

Попытка теоретического расчета нейтрального кластера, проведенная в экспериментальной работе [2], основана на решении одноэлектронного линейного уравнения

Шредингера с модельным потенциалом. При этом удается удовлетворительно описать состояние электрона в нейтральном кластере лишь при $n \leq 4$. При большем числе молекул в кластере, по мнению авторов работы [4], осуществляется переход к независимой двухцентровой локализации катиона и электрона в кластере. В настоящей работе для моделирования нейтрального кластера развивается подход, основанный на теории полярона Пекара [6] и работах [4, 7–9], приводящий к решению нелинейного уравнения Шредингера. Как будет показано ниже, существующие экспериментальные данные могут быть описаны в рамках представления об одноцентровой локализации катион-электронной пары в кластере.

Математическая модель

Кластер полярных молекул представляется диэлектрическим поляризуемым шаром Ω радиуса R в вакууме. Катиону щелочного металла соответствует точечный заряд Ze в центре шара. Эффективный поверхностный заряд на границе кластера равен нулю. Состояния электрона в кластере рассматриваются как состояния связанного потенциала акцептора полярона. При этом электрон описывается квантово с некоторой эффективной массой $m = \mu m_0$, где m_0 – масса электрона в вакууме:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}) + e \left(\frac{Ze}{\epsilon_0 |\vec{r}|} + \frac{e}{\tilde{\epsilon}} \int_{\Omega} \frac{|\psi(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + a \right) \psi(\vec{r}) + W\psi(\vec{r}) = 0, \quad (1)$$

$$\int_{R^3} |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1, \quad (2)$$

$$\tilde{\epsilon}^{-1} = \epsilon_{\infty}^{-1} - \epsilon_0^{-1}, \quad (3)$$

где ϵ_0 – статическая, $\epsilon_{\infty} = n^2$ – высокочастотная (n – показатель преломления), $\tilde{\epsilon}$ – эффективная диэлектрическая проницаемость, постоянные в кластере. Вне кластера, в вакууме, $\epsilon_0 = \epsilon_{\infty} = 1$, $\tilde{\epsilon} = 0$. Величина a принимает некоторое постоянное значение внутри кластера, выбираемое из условия непрерывности всего потенциала на границе кластера, и равна нулю вне кластера. Таким образом, потенциал поляризации, индуцируемой распределенным зарядом электрона, обращается в нуль на границе кластера.

Задача (1), (2) является нелинейной для волновой функции $\psi(\vec{r})$ и энергии электрона W . При $R = 0$ уравнение (1) переходит в обычное уравнение для электрона в атоме водорода. При $R = \infty$ задача превращается в задачу об F -центре в однородной полярной среде [8]. Случай $Z = 0$, соответствующий заряженному кластеру, разобран в [4]. $Z = 1$ соответствует нейтральному кластеру. В дальнейшем Z рассматривается как непрерывный параметр модели.

Выражение (3) для эффективной диэлектрической проницаемости получено Пекаром [6] в предположении двойного адиабатического приближения: движение электрона намного быстрее ориентационных дипольных колебаний молекулы среды, но медленнее характерных осцилляций внутренних электронных состояний атомов среды. При изучении свойств модели $\tilde{\epsilon}$ рассматривается как параметр.

Далее приводятся сферически-симметричные состояния электрона в рамках задачи (1), (2), что соответствует представлению об одноцентровой локализации катиона и электрона в кластере.

Метод решения

Метод решения представляет собой развитие подхода, используемого в [4, 7–9]. Согласно [9], сферически-симметричные решения исходного уравнения Шредингера (1) находятся из решений краевой задачи:

$$\begin{cases} \xi'' + \left(\frac{\eta}{x} - 1\right)\xi = 0 \\ \quad \quad \quad 0 < x < x_R; \quad \xi'' + \left(\frac{\hat{q}}{x} - 1\right)\xi = 0, \quad x > x_R; \\ \eta'' + \frac{\xi^2}{x} = 0 \end{cases} \quad (4)$$

$$\xi(x) \in C^1(0, \infty), \quad \xi(0) = \xi(\infty) = 0, \quad \eta(0) = \hat{q}/\epsilon_0, \quad \eta(x_R) = \hat{q}. \quad (5)$$

При этом энергия электрона выражается через интеграл от решения задачи (4), (5):

$$|W| = \frac{2m_0 e^4}{\hbar^2} \frac{\mu}{\tilde{\epsilon}^2} \Gamma^{-1}, \quad \text{где} \quad \Gamma = \int_0^\infty \xi^2(x) dx.$$

Собственные параметры задачи (4), (5) $\hat{q}$ и x_R суть безразмерные заряды катиона и радиус кластера. Значения соответствующих размерных величин зависят от решения задачи (4), (5) следующим образом:

$$Z = \frac{\hat{q}}{\tilde{\epsilon}} \Gamma^{-1}, \quad R = \frac{\hbar^2}{2m_0 e^2} \frac{\tilde{\epsilon}}{\mu} \Gamma x_R.$$

Дифференциальные уравнения (4) представляют собой нелинейные "поляронные" уравнения на интервале $(0, x_R)$ и линейное уравнение атома водорода на интервале (x_R, ∞) .

Рассмотрим метод решения краевой задачи (4), (5). Уравнение для ξ , линейное и однородное при $x > x_R$, заменой переменных $\xi' = \rho \xi$ сводится к уравнению Риккати:

$$\rho' + \rho^2 + \frac{\hat{q}}{x} - 1 = 0.$$

Решение этого уравнения с начальным условием $\rho(\infty) = -1$ определяет однопараметрическое семейство решений $\xi(x)$, экспоненциально убывающих на бесконечности. Таким образом, краевое условие $\xi(\infty) = 0$ может быть численно перенесено на границу кластера. Рассмотрим два крайних условия при $x = x_R$ как уравнения от двух неизвестных $\xi'(0)$ и $\eta'(0)$ недостающих начальных данных слева. Такой способ решения именуется пристрелкой. Для нахождения семейства решений, отвечающих одному и тому же физическому заряду Z , рассмотрим три уравнения: два крайних условия при $x = x_R$ и условие $\hat{q}\Gamma^{-1} = \text{const}$ от четырех неизвестных $\{\xi'(0), \eta'(0), \hat{q}, x_R\}$. В общем случае они определяют кривую в четырехмерном пространстве, численное воспроизведение которой возможно с помощью программного комплекса CURVE [10], реализующего алгоритм движения по кривой.

Свойства модели

Нелинейная краевая задача при каждом наборе значений параметров $\{\hat{q}, x_R, \epsilon_0\}$ обнаруживает множественность решений, качественно различающихся количеством узлов $\xi(x)$. На рис. 1 представлены первые два таких решения в физических переменных: распределения электронной плотности и соответствующие им потенциалы. Из этого рисунка следует, что в основном состоянии (кривая 1) электрон практически полностью локализован внутри кластера, в то время как первое возбужденное состояние (кривая 2) является сильно диффузным: распределение электронной плотности выходит далеко за пределы кластера.

На рис. 2 представлены проекции некоторых кривых, найденных численно в соответствии с изложенным выше методом решения. Каждая кривая определяет семейство

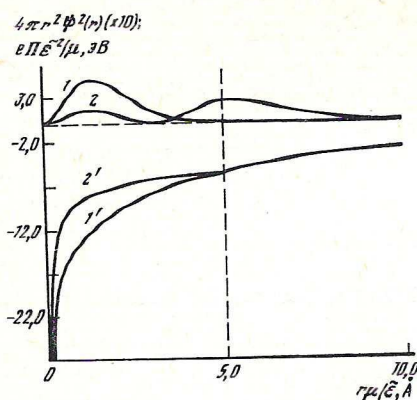


Рис. 1

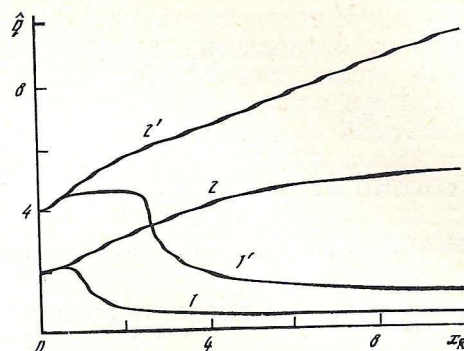


Рис. 2

Рис. 1. Распределения электронной плотности (1, 2) и потенциалы (1', 2'), соответствующие основному (1, 1') и возбужденному (2, 2') состояниям электрона в кластере при $Z\tilde{\epsilon} = 2$ и $\epsilon_0 = 20$. Пунктир – граница кластера

Рис. 2. Связь между безразмерными зарядом $\tilde{g}$ и радиусом xR , обеспечивающая постоянство значения $Z\tilde{\epsilon}$, равного 0,1 вдоль кривых 1, 1' и 2, 2', при $\epsilon_0 = 20$. Расчеты 1, 2 соответствуют нулевой 1', 2' – первой модам волновой функции $\tilde{g} = 2, 4, \dots$ собственные значения безразмерного уравнения атома водорода (4)

решений исходного нелинейного уравнения Шредингера при фиксированных значениях всех параметров физической системы, кроме радиуса кластера.

Для иллюстрации возможной зависимости энергии электрона от радиуса кластера на рис. 3 представлены несколько семейств решений. При $Z = 0$ воспроизводятся результаты для заряженного кластера [4], свидетельствующие о существовании критического размера такого кластера. При сколь угодно малом значении Z появляется S-образная зависимость энергии от радиуса, обусловленная образованием слабо связанного водородоподобного состояния электрона на кластере. В некотором диапазоне изменения радиуса сосуществуют три электронных состояния, различающихся распределением электронной плотности по отношению к кластеру (рис. 4). Отметим, что значения $Z\tilde{\epsilon} < 1$ для нейтрального кластера в вакууме являются нефизическими.

Представленные на рис. 3 качественные возможные формы зависимости энергии электрона от размера кластера допускают наглядную интерпретацию в рамках модели. Поведение электрона определяется двумя конкурирующими факторами: связью с положительным зарядом и самосогласованным взаимодействием с поляризацией среды. При увеличении радиуса кластера вклад первого фактора в энергию электрона уменьшается вследствие экранирования потенциала заряда полярной областью, а второго фактора – увеличивается. Отсюда следует, что энергия электрона может изменяться немонотонным образом. Увеличение значения $Z\tilde{\epsilon}$ может происходить за счет увеличения заряда Z , т.е. усиления роли первого фактора, или за счет увеличения $\tilde{\epsilon}$, что означает ослабление обратной связи во взаимодействии электрона с поляризацией.

Энергия электрона W при больших R хорошо аппроксимируется линейной зависимостью

$$W \frac{\tilde{\epsilon}^2}{\mu} = A(\epsilon, Z\tilde{\epsilon}) + B(\epsilon, Z\tilde{\epsilon}) R^{-1} \frac{\tilde{\epsilon}}{\mu}. \quad (6)$$

В частности, при $Z = 0$ величины A и B не зависят от ϵ и $\tilde{\epsilon}$. Из соотношения (6) может быть получено размерное кластерное уравнение для реальной физической системы.

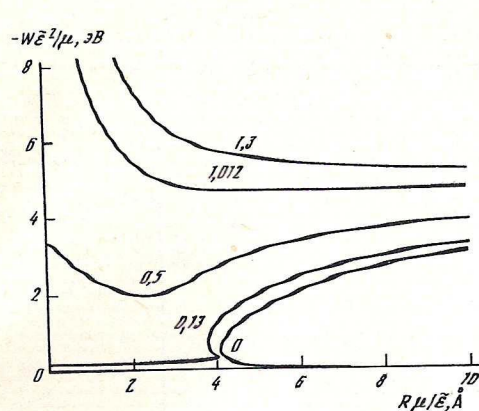


Рис. 3

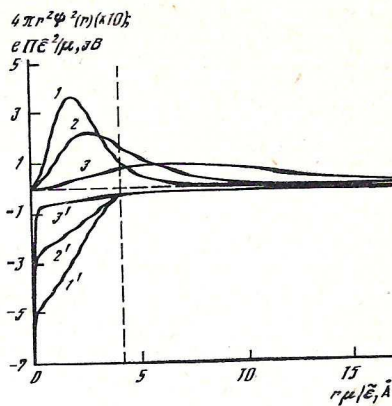


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости энергии основного состояния электрона от радиуса кластера при значениях $Z\tilde{\epsilon}$, отмеченных на кривых, и $\epsilon_0 = 80$ для воды. Расчет при $Z = 1$ и $\tilde{\epsilon} = 1,012$ качественно соответствует постоянному потенциалу ионизации кластеров $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_m$. Значение $\mu = 0,7$ приводит к количественному согласию со значением энергии гидратированного электрона 3,17 эВ [2]

Рис. 4. Распределения электронной плотности (1, 2, 3) и потенциалы (1', 2', 3'), соответствующие внутреннему (1, 1'), поверхностному (2, 2') и внешнему (3, 3') состояниям электрона в кластере при $Z\tilde{\epsilon} = 0,1$ и $\epsilon_0 = 20$. Пунктир – граница кластера

При этом необходимо задать значения параметров поляронного описания μ и $\tilde{\epsilon}$ и априорное значение диэлектрической проницаемости среды ϵ . Если предположить, что μ не зависит от радиуса полярной области (по крайней мере, для больших кластеров), то можно сделать следующий вывод из вида зависимости (6): качественный характер изменения энергии электрона от радиуса кластера определяется значением $\tilde{\epsilon}$, а величина μ лишь нормирует асимптотическое значение энергии. Это означает однозначный выбор значений эффективных параметров из сопоставления (6) с размерным кластерным уравнением, аппроксимирующим экспериментальные данные.

Сравнение с экспериментом

На рис. 5 приведено сравнение расчета с экспериментальными данными для нейтральных кластеров аммиака. Значения параметров близки к тем, что выбирались для сравнения с заряженными кластерами аммиака, проводившегося на основе анализа размерного кластерного уравнения [4]. Из рис. 5 следует, что в случае нейтральных кластеров рассчитанная зависимость хорошо аппроксимирует экспериментальные данные при малых n . Линейная экстраполяция рассчитанной зависимости к конденсированной среде приводит к значению 1,5 эВ, что согласуется со значением энергии электрона, сольватированного жидким аммиаком [2]. Состояние электрона в аммиачном кластере радиуса 10 Å показано на рис. 1.

Интерпретация экспериментальных данных для воды может быть получена из рис. 3. Зависимость, при которой, начиная с некоторого радиуса, энергия постоянна, реализуется только при $\tilde{\epsilon} = 1,012$. Разумные значения $\epsilon_\infty = 1,77$ и $\epsilon_0 = 80$ для воды при условии выполнения (3) дают значение $\tilde{\epsilon} = 1,81$. При этом значении достигается согласие в рамках размерного уравнения с экспериментальными данными для заряженных кластеров [4]. Значение $\tilde{\epsilon} = 1,012$ требует принятия $\epsilon_\infty = 1$. В этом случае частота осцилляции электрона близка к частоте внутренних оболочек атомов. В рамках модели можно сделать вывод, что сольватированный электрон в нейтральном водном кластере сильнее взаимодействует с индуцируемой им поляризацией по сравнению

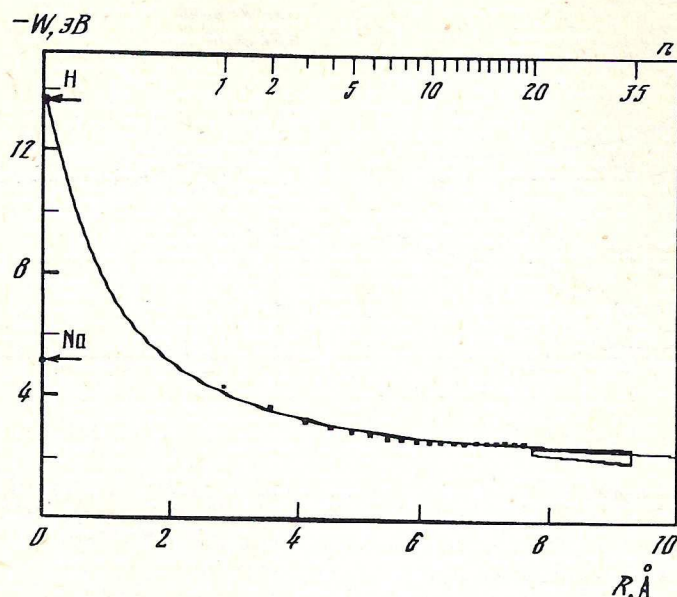


Рис. 5. Зависимость энергии электрона в основном состоянии от радиуса кластера при значениях $\epsilon_0 = 22$, $\xi = 2$, $\mu = 1$, соответствующих аммиаку [4]. Нанесены экспериментальные значения потенциала ионизации кластеров $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ для $n < 35$ согласно [2]. Размер символов соответствует экспериментальным погрешностям. На оси ординат нанесены энергии электрона атома водорода и $3s$ -электрона атома натрия. Вверху — шкала по числу молекул в кластере. Соответствие между числом молекул и радиусом кластера устанавливалось формулой $R = R_s n^{1/3}$, где $R_s = 2,85 \text{ \AA}$ [4] — эффективный радиус одной молекулы

с заряженным кластером. Экстраполяции экспериментальных данных по заряженным и нейтральным кластерам к конденсированной среде приводят к значениям энергии электрона 3,3 и 3,17 эВ соответственно [1, 2]. Несмотря на близость этих величин, состояния электрона, полученные при расчете, существенно различаются. Средний радиус, вычисленный по распределению электронной плотности, составляет 1,7 Å для заряженного и 3,17 Å для нейтрального кластеров.

Обсуждение результатов

В данной работе достигнуто количественное согласие с экспериментальными данными для малых кластеров аммиака в рамках констинуальной модели. По-видимому, структуры рассматриваемых малых кластеров слабо влияют на поведение сольватированного электрона, о чем свидетельствует отсутствие ярко выраженных специфических размерных эффектов. С этой точки зрения замена кластера эффективным диэлектрическим шаром достаточно оправдана. В целом вопрос о применимости модели остается дискуссионным. Результаты сравнения с экспериментом позволяют надеяться, что модель работает не только внутри, но и за пределами применимости исходных предположений, сделанных в теории полярона [6].

Попытка получить соответствие с экспериментальными данными для заряженных и нейтральных кластеров воды в рамках исследуемой модели приводит к выводу о существенном различии электронных состояний в таких кластерах. Справедливость этого вывода связана с вопросом о применимости рассматриваемой модели для описания состояний гидратированного электрона в кластере.

В заключение отметим, что немонотонная и S-образная зависимость на рис. 3, соответствующие, как отмечалось, нефизической области параметров для кластеров в вакууме в принципе могут реализоваться, если кластер встроен в неполярную матрицу

с достаточно большой диэлектрической проницаемостью. Обсуждение возможных физических следствий, вытекающих из этих зависимостей, также выходит за рамки данной статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-04-11432).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee G.H., Arnold S.T., Eaton J.G., Sarkas H.W., Bowen K.H., Ludewigt C., Haberland H. // Z. Phys. D. 1991. V. 20. P. 9.
2. Hertel I.V., Huglin C., Nitsch C., Schulz C.P. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 1767.
3. Stampfli P., Bennemann K.H. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2635.
4. Балабаев Н.К., Лахно В.Д. // ЖФХ. 1995. Т. 69. С. 1358; Chem. Phys. Lett. 1995. V. 240. P. 585.
5. Barnett R.N., Landman V., Cleveland C.L., Jortner J. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 811.
6. Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов М.: Гостехиздат, 1951.
7. Балабаев Н.К., Лахно В.Д. // ТМФ. 1980. Т. 45. С. 139.
8. Лахно В.Д., Балабаев Н.К. // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 55. С. 308.
9. Balabaev N.K., Lakhno V.D., Molchanov A.M., Atanasov B.P. // J. Mol. Electron. 1990. V. 6. P. 155.
10. Балабаев Н.К., Луневская Л.В. Движение по кривой в n -мерном пространстве. Алгоритмы и программы на ФОРТРАНЕ. Пущино: ОНТИ НЦБИ АН СССР, 1978.

Институт математических проблем биологии
Российской академии наук, Пущино