

УДК 539.21

© 1997 г. В.Д. ЛАХНО

ОСОБЕННОСТИ ЭПР В ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ КЛАСТЕРАХ ВОДЫ И АММИАКА

Показано, что ширина линии электронного парамагнитного резонанса сольватированного электрона в отрицательно заряженных кластерах воды и аммиака на три порядка превышает ширину линии сольватированного электрона в растворе.

Известно, что ширина линии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) сольватированного электрона в аммиаке является аномально узкой $\Delta H \sim 10^{-2}$ Э [1]. В модели полости это явление объясняется отсутствием взаимодействия электрона со спинами парамагнитных атомов ввиду сильной локализации электрона в полости. В поляронной модели сольватированного электрона это объясняется тем, что вследствие локальной трансляционной инвариантности сверхтонкое взаимодействие

$$H = \sum_{\alpha} A_{\alpha} \sigma I_{\alpha} \quad (1)$$

(где σ, I_{α} – спины электрона и ядра атома α соответственно; A_{α} – константа сверхтонкого взаимодействия электрона с ядром) в первом порядке теории возмущений не изменяет энергию полярона [2].

Как показано в экспериментах Боуна и соавторов [3], состояние электрона в аммиачном кластере $(\text{NH}_3)_n^-$ представляет собой состояние сольватированного электрона. В отличие от объемной среды, однако, в этом случае отсутствует трансляционная инвариантность. По этой причине в рамках модели полярона нет оснований считать линию ЭПР для электрона в отрицательно заряженном кластере узкой. Модель полости применительно к кластерам также вызывает сомнения. В частности, авторы [4] пришли к выводу о неприменимости этой модели к кластерам малых и промежуточных размеров. Таким образом, и при таком подходе нет оснований считать линию ЭПР узкой.

В работе [5] поляронная модель была успешно применена для объяснения электронных свойств отрицательно заряженных кластеров $(\text{NH}_3)_n^-$ и $(\text{H}_2\text{O})_n^-$.

В данной работе мы используем поляронную модель для оценки ширины линии ЭПР в отрицательно заряженном кластере. Считая, что огибающая линии поглощения близка к гауссовой кривой, получим для ширины линии ЭПР сигнала $\Delta\nu$ следующее выражение [1]:

$$\Delta\nu = 2,36\sqrt{M_2}, \quad (2)$$

где M_2 – второй момент линии парамагнитного резонанса. С использованием (1) для M_2 получаем соотношение

$$M_2 = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} A_{\alpha}^2 I_{\alpha} (I_{\alpha} + 1). \quad (3)$$

Постоянная сверхтонкого взаимодействия A_α связана со значением волновой функции электрона $\psi(\alpha)$ на ядре α соотношением

$$A_\alpha = -\frac{16\pi}{3} \frac{\beta \mu_\alpha}{I_\alpha} |\psi(\alpha)|^2, \quad (4)$$

где μ_α – магнитный момент ядра, β – магнетон Бора для электрона.

В континуальной модели полярона [5] считается, что электронная плотность распределена по большому числу молекул в кластере. По этой причине в выражении (3) можно перейти от суммирования к интегрированию по формуле

$$\sum_\alpha \rightarrow \frac{1}{\bar{a}^3} \int d^3r, \quad (5)$$

где $\bar{a}$ – характерное расстояние между ядрами парамагнитных атомов. Оценку ширины линии проведем в предположении, что все ядра, обладающие магнитным моментом, имеют одинаковый спин: $I_\alpha = I$. С использованием (3)–(5) для M_2 получим

$$M_2 = \frac{(16\pi)^2}{27} \frac{I+1}{I} \frac{\beta \mu}{\bar{a}^3} \int |\psi(r)|^4 d^3r, \quad (6)$$

где интегрирование в (6) проводится по объему кластера. Подставляя в (6) волновую функцию, рассчитанную для аммиачного кластера [5], получим для M_2

$$M_2 \approx 1,8 \frac{I+1}{I} \tilde{\epsilon} \frac{\beta^2 \mu^2}{\bar{a}^3 a_B^3} \frac{m^*}{m}, \quad (7)$$

где $\tilde{\epsilon}$ – эффективная диэлектрическая проницаемость, связанная с высокочастотной диэлектрической проницаемостью ϵ_∞ и статической проницаемостью ϵ_0 соотношением $\tilde{\epsilon}^{-1} = \epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_0^{-1}$; m^*/m – отношение эффективной массы к массе свободного электрона в вакууме. В (7) приведен только главный член разложения M_2 по обратным степеням радиуса кластера в пределе $R \rightarrow \infty$.

Для оценки ширины линии положим $\bar{a} = 2a_B$, магнитный момент ядра $\mu \approx 5,05 \cdot 10^{-22}$ эрг · Гс⁻¹, $I = 1$, $\tilde{\epsilon}^{-1} \approx 0,5$, $m^* \approx m$. В результате из (2), (7) получим $\Delta\nu \approx 4 \cdot 10^{-7}$ эВ. Таким образом, ширина линии ЭПР составляет ~40 Э, т.е. на три порядка превосходит типичные значения ширины линии для сольватированного электрона в аммиаке.

Примерно такой же порядок будет иметь ширина линии ЭПР в водном кластере. При этом существенно, что в отличие от объемной воды состояние сольватированного электрона в водном кластере является стабильным, что значительно облегчает экспериментальное изучение эффекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс. М.: Физматгиз, 1961.
2. Дейген М.Ф., Пекар С.И. // ЖЭТФ. 1958. Т. 34. С. 684.
3. Lee G.H., Arnold S.T. et al. // Z. Phys. D. 1991. V. 20. P. 9.
4. Barnett R.N., Cleveland C.L. et al. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. (10). P. 6670.
5. Balabaev N.K., Lakhno V.D. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 240. P. 585.

Институт математических проблем биологии
Российской академии наук, Пущино