

УДК 539.2

© 1998 г. В.Д. ЛАХНО

МОДЕЛЬ F' -ЦЕНТРА ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ МЕТАЛЛ-АММИАЧНЫХ КЛАСТЕРОВ

Показано, что состояние избыточного электрона в кластере $\text{Li}(\text{NH}_3)_n^-$ имеет ту же природу, что и состояние электрона в F' -центре в ионных кристаллах. Полученные результаты находятся в согласии с имеющимися экспериментальными данными.

Масс-спектрометрические и фотоэлектронные данные свидетельствуют об отсутствии критического размера у отрицательно заряженных металл-аммиачных кластеров $\text{Li}(\text{NH}_3)_n^-$ [1]. На первый взгляд, полученные результаты на вызывают удивления, так как литий обладает положительным сродством к электрону, т.е. имеется стабильный ион Li^+ . Результаты экспериментов [1] свидетельствуют, однако, о том, что избыточный электрон атома лития в кластере $\text{Li}(\text{NH}_3)_n^-$ находится в сольватированном состоянии, т.е. не привязан к атому лития. В то же время, согласно экспериментальным данным [2], электрон в кластере аммиака может находиться в сольватированном состоянии только, если число молекул NH_3 превышает 35. Согласно [3–5], существование критического размера у отрицательно заряженного аммиачного кластера связано с полярной природой состояния электрона в кластере. В соответствии с [3–5] при образовании такого состояния основную роль вносит коллективный эффект. Вклад отдельной молекулы в полярное состояние при этом невелик, однако суммарное поле, создаваемое диполями всех полярных молекул, создает потенциальную яму, достаточно глубокую для удержания электрона в кластере. В рамках такого континуального подхода включение в рассмотрение атома лития, расположенного в произвольном месте в кластере, не влияет на количественные результаты. Другими словами, кластер $\text{Li}(\text{NH}_3)_n^-$ должен был бы обладать, как и кластер $(\text{NH}_3)_n^-$, критическим размером. В действительности в этом рассуждении совершенно не учитывается тот факт, что нейтральный атом Li , включенный в состав кластера, может перейти в состояние Li^+ с переходом валентного электрона в сольватированное состояние.

При математическом описании этого явления будем исходить из того, что ион Li^+ находится в центре кластера. Это предположение находится в соответствии с экспериментальными данными [6]. В континуальном подходе размер иона можно считать точечным. Таким образом, в рассматриваемой модели оба электрона в кластере $\text{Li}(\text{NH}_3)_n^-$ взаимодействуют с поляризацией кластера, друг с другом и с положительным ионом Li^+ , расположенным в центре кластера. Функционал полной энергии такой системы имеет вид

$$I_{F'} = \frac{\hbar^2}{2m_{cl}} \int |\nabla_n \Psi(r_1, r_2)|^2 dV_1 dV_2 +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\hbar^2}{2m_{cl}} \int |\nabla_{r_2} \Psi(r_1, r_2)|^2 dV_1 dV_2 - \\
& - e \int_{\Omega} |\Psi(r_1, r_2)|^2 \Pi(r_1) dV_1 dV_2 - \\
& - e \int_{\Omega} |\Psi(r_1, r_2)|^2 \Pi(r_2) dV_1 dV_2 - \\
& - \frac{Ze^2}{\epsilon_{ocl}} \int \frac{|\Psi(r_1, r_2)|^2}{r_1} dV_1 dV_2 - \frac{Ze^2}{\epsilon_{ocl}} \int \frac{|\Psi(r_1, r_2)|^2}{r_2} dV_1 dV_2 + \\
& + \frac{\tilde{\epsilon}_{cl}}{8\pi} \int [\nabla_r \Pi(r)]^2 dV - \frac{e^2}{\epsilon_{\infty cl}} \int_{\Omega} \frac{|\Psi(r_1, r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dV_1 dV_2. \quad (1)
\end{aligned}$$

Первые два члена в правой части (1) соответствуют кинетической энергии электронов, m_{cl} — масса электрона в кластере. Следующие два члена отвечают потенциальной энергии электронов в потенциале поляризации $\Pi(r)$, e — заряд электрона, далее идут два члена, описывающие взаимодействие электронов с положительным зарядом Ze , предпоследний член соответствует потенциальной энергии поля поляризации, последний член описывает отталкивание электронов друг от друга. Величины ϵ_{ocl} , $\epsilon_{\infty cl}$ — статическая и высокочастотная диэлектрические постоянные кластера, $\tilde{\epsilon}_{cl}^{-1} = \epsilon_{\infty cl}^{-1} - \epsilon_{ocl}^{-1}$ — обратная эффективная диэлектрическая проницаемость.

При записи функционала (1) мы учли, что возможны несколько случаев.

1) Оба электрона распределены в основном внутри кластера. В этом случае интегрирование в третьем, четвертом и восьмом членах в правой части (1) достаточно проводить только по объему кластера Ω .

2) Оба электрона распределены в основном вне кластера. Этот случай не реализуется, так как он аналогичен случаю отрицательно заряженного иона H^- в вакууме. Стабильное состояние в этом случае соответствовало бы электронному радиусу меньше радиуса кластера, что противоречит сделанному предположению.

3) Наконец, возможен случай, когда один электрон локализован внутри кластера, а другой вне. В континуальном приближении этот случай аналогичен проблеме электрона, распределенного вне кластера. Решение такой задачи приводит к поверхностным состояниям, которые нестабильны [3–5].

Таким образом, реализуется только первый случай. Отметим, что в пределе бесконечного радиуса $R_{cl} \rightarrow \infty$ рассматриваемый случай переходит в случай F' -центра в ионных кристаллах, рассмотренный в [7].

Будем искать приближенное решение задачи (1), представляя двухэлектронную волновую функцию электрона в мультипликативном виде:

$$\Psi(r_1, r_2) = \Psi(r_1)\Psi(r_2). \quad (2)$$

Вариация функционала (1) по $\Pi(r)$ приводит к уравнению Пуассона для потенциала $\Pi(r)$, совпадающему с уравнением Пуассона (4) для биполярона [8]. Подставляя решение (5) этого уравнения из работы [8] в функционал (1), получим с учетом соотношения (2) для функционала $I_{F'}$ следующее выражение:

$$\begin{aligned}
I_{F'} = & \frac{\hbar^2}{2m_{cl}} \int |\nabla \Psi|^2 dV - \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty cl}} - \frac{2}{\epsilon_{ocl}} \right) \times \\
& \times e^2 \int_{\Omega} \frac{|\Psi(r)|^2 |\Psi(r')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV dV' +
\end{aligned}$$

$$+ \frac{2e^2}{\tilde{\epsilon}_{cl} R_{cl}} - \frac{2Ze^2}{\epsilon_{0cl}} \int \frac{|\Psi(r)|^2}{r} dV. \quad (3)$$

Полученный функционал (3) в точности совпадает с функционалом (1), рассмотренным в [9] для случая нейтрального кластера, если заменить входящие в (3) величины $\epsilon_{\infty cl}$, ϵ_{0cl} , $\tilde{\epsilon}_{cl}$ и m_{cl} на ϵ_{∞} , ϵ_0 , $\tilde{\epsilon}$ и m , входящие в (1), из [9] с помощью соотношений

$$m_{cl} = 2m, \quad (4)$$

$$1/\epsilon_{\infty cl} - 2/\epsilon_{0cl} = 1/2\tilde{\epsilon}, \quad (5)$$

$$2/\epsilon_{0cl} = 1/\epsilon_0, \quad (6)$$

$$2(1/\epsilon_{\infty cl} - 1/\epsilon_{0cl})/R_{cl} = 1/\tilde{\epsilon}R. \quad (7)$$

Таким образом, если подставить в левые части (4) – (7) физические значения параметров для интересующего нас кластера, то правые части (4) – (5) дадут нам такие значения m , $\tilde{\epsilon}$, ϵ_0 и R , которые надо подставить в решенную задачу в работе [9]. В случае кластера аммиака положим $\epsilon_{\infty cl} = 1,77$, $\epsilon_{0cl} = 22$. Согласно (5), это соответствует $\tilde{\epsilon} = 1,054$. Из соотношения (4) и $m_{cl} = m_0$ следует, что $m = 0,5 m_0$. Соответственно из (6) находим $\epsilon_0 = 11$ и из (7) получаем $R = 0,9R_{cl}$. Найденные значения достаточно близки к значениям параметров для водных кластеров $\tilde{\epsilon} = 1,012$, $m = 0,7 m_0$, к которым наиболее чувствительна рассмотренная в [9] модель. Согласно [9], для этих значений параметров результаты слабо зависят от радиуса кластера R_{cl} при $n \geq 4$. Это означает, что практически при любом радиусе кластера аммиака существует связанное состояние электрона (согласно экспериментальным данным [1] в силу недостаточной чувствительности установки не наблюдались кластеры с $\text{Li}(\text{NH}_3)_2^-$). Таким образом, для кластеров $\text{Me}(\text{NH}_3)_n^-$, где Me – атом металла, рассмотренная модель приводит к отсутствию критического радиуса кластера. Отметим, что этот вывод справедлив даже для таких металлов, которые имеют отрицательное сродство к электрону: Cs , Mg , Mn , Zn , Sr , Cu , Ba , Hg , Rn . Чтобы оценить энергию фотоионизации отрицательно заряженного металл-аммиачного кластера, будем исходить из полученной в работе [9] аппроксимации электронной энергии W , соответствующей функционалу I_F . Согласно [9], для больших n энергия электрона $W = W_{F'}$ хорошо аппроксимируется зависимостью

$$W = -\frac{2}{\Gamma^2} \frac{e^4 m}{\tilde{\epsilon}^2 \hbar^2} + \frac{B(\epsilon, Z\tilde{\epsilon})}{R}, \quad (8)$$

где B , Γ – численные коэффициенты, зависящие от отношения $Z\tilde{\epsilon}/\epsilon_0$; Γ протабулирован в задаче об F -центре [10]. Для полученных нами значений параметров $\tilde{\epsilon} = 1,054$ и $\epsilon = 11$ с использованием результатов [10] получим $\Gamma = 2,9$. При этих значениях параметров $B \approx 0$ [9]. С использованием значения $m = 0,5$ из (8) для W получим $W_{F'} = -2,91$ эВ. Это значение соответствует энергии электронных состояний в отрицательно заряженном металл-аммиачном кластере, отвечающей функционалу (3) модели F' -центра. Для оценки потенциала ионизации мы можем воспользоваться величиной энергии $W \equiv W_F$, полученной для различных значений n в нейтральном кластере аммиака (зависимость $W(n)$ на рис. 5 из [9]). В частности, для $n = 10$, согласно [9], $W_F = -2,4$ эВ. Потенциал ионизации в этом случае равен $IP = W_F - W_{F'} = 0,51$ эВ, что близко к экспериментальному значению 0,48 эВ [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takasu R., Hashimono K., Fuke K. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 258. P. 94.
2. Lee G.H., Arnold S.T., Eaton J.G. et al. // Z. Phys. D. 1991. V. 20. P. 9.
3. Balabaev N.K., Lakhno V.D. // D. Chem. Phys. Lett. 1995. V. 240. P. 585.
4. Балабаев Н.К., Лахно В.Д. // ЖФХ. 1995. Т. 69. С. 1358.
5. Балабаев Н.К., Лахно В.Д. // Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 59. № 8. С. 111.
6. Hertel I.V., Huglin C., Nitsch C., Schulz C.P. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 1767.
7. Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов. М.: Гостехиздат, 1951.
8. Лахно В.Д. // Изв. РАН. Сер. физ. 1996. Т. 60. № 9. С. 65.
9. Балабаев Н.К., Лахно В.Д., Панкратов А.Н., Устинин М.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 1997. Т. 61. № 9. С. 1828.
10. Лахно В.Д., Балабаев Н.К. // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 55. (2). С. 308; Препринт ОНТИ НЦБИ. Пушино, 1981.

Институт математических проблем биологии
Российской академии наук,
Пушино