

УДК 539.2

© 1998 г. Г.Н. ЧУЕВ, Н.Л. ЛЕОНОВА, В.Д. ЛАХНО

МНОГОЗАРЯДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ АНИОНЫ

Получены критерии образования стабильного состояния электрона, связанного на отрицательно заряженных кластерах из полярных молекул $X^-(H_2O)_n$ и $X^-(NH_3)_n$, где X^- – отрицательно заряженный ион, расположенный в центре кластера. Для водного кластера его критический размер R_c , при котором возможен захват электрона кластером, равен 16,6 Å. Для аммиачного кластера $R_c = 45$ Å. Потенциал ионизации водного кластера $[X(H_2O)_n]^{-2}$ при $R = R_c$ равен 2 эВ, для аммиачного кластера $[X(NH_3)_n]^{-2} = 0,72$ эВ.

Исследованию многозарядных кластеров посвящено большое число работ [1]. Экспериментально легче получить многозарядные кластерные катионы, вследствие чего их свойства изучены значительно лучше кластерных анионов. В данной работе будут получены критерии образования связанного электронного состояния на отрицательно заряженном кластере, состоящем из полярных молекул.

В дальнейшем будет предполагаться, что отрицательно заряженный кластер состоит из достаточно большого числа полярных молекул, имеет сферическую форму, а в центре такого кластера находится отрицательно заряженный ион X_c с зарядом q . Для рассматриваемых ниже водных и аммиачных кластеров величина V_0 , представляющая разность между дном зоны проводимости в безграничной среде и вакуумом, полагается равной нулю.

Очевидно, что связанное состояние электрона с таким кластером возможно только в случае кластеров достаточно большого радиуса. Условие образования такого состояния определяется двумя конкурирующими вкладами в энергию электрона: кулоновским отталкиванием между электроном и отрицательным ионом и притяжением электрона к кластеру, обусловленным взаимодействием электрона с поляризацией кластера. Функционал полной энергии электрона в этом случае имеет вид

$$I = -\frac{\hbar^2}{2m} \int |\nabla \Psi(r)|^2 dV - e \int_{\Omega} |\Psi(r)|^2 \Pi(r) dV + \frac{\tilde{\epsilon}}{8\pi} \int_{\Omega} (\nabla_r \Pi(r))^2 dV - \int e\Phi(r) |\Psi(r)|^2 dV, \quad (1)$$

где e – заряд электрона. Первый член в правой части (1) представляет кинетическую энергию электрона с эффективной массой m , второй соответствует взаимодействию электрона с поляризацией кластера, третий определяет потенциальную энергию поляризации кластера с эффективной диэлектрической проницаемостью $\tilde{\epsilon}^{-1} = \epsilon_{\infty}^{-1} - \epsilon_0^{-1}$ (где $\epsilon_{\infty}^{-1} - \epsilon_0^{-1}$ – высокочастотная и статическая диэлектрические проницаемости кластера), последний член описывает взаимодействие электрона с отрицательным ионом, создающим потенциал Φ , равный

$$\Phi(r) = \begin{cases} -q/(\epsilon_0 r) - q/R(1 - 1/\epsilon_0), & r \leq R \\ -q/r, & r > R \end{cases}, \quad (2)$$

где $-q$ – заряд иона, R – радиус кластера. Интегрирование во втором и третьем члене в (1) проводится только по объему кластера Ω .

В дальнейшем будем предполагать, что электрон локализован в основном внутри кластера. Если сделать противоположное предположение, то основной вклад во взаимодействие электрона с кластером вносило бы кулоновское отталкивание и связанное состояние было бы невозможно. Мы также ограничимся случаем достаточно большой величины диэлектрической постоянной ϵ_0 , что соответствует случаям кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\epsilon_0 = 80$) и $(\text{NH}_3)_n$ ($\epsilon_0 = 22$). В результате с учетом соотношения (2) функционал (1) можно приближенно заменить на следующий:

$$I = \frac{\hbar^2}{8m} \int_{\Omega} |\nabla \Psi|^2 dV - e \int_{\Omega} |\Psi|^2 \Pi(r) dV + \frac{\tilde{\epsilon}}{8\pi} \int_{\Omega} (\nabla \Pi)^2 dV + \frac{qe}{R}. \quad (3)$$

Функционал (3) отличается от исследованного в работах [2–4] только наличием постоянного слагаемого qe/R в правой части (3). Таким образом, с использованием результатов [2–4] получим для функционала (3) выражение

$$I = -1,48 \frac{\mu}{\tilde{\epsilon}^2} + \frac{7,2}{R} \left[\frac{1}{\tilde{\epsilon}} + 2 \frac{q}{e} \right] [\text{эВ}]. \quad (4)$$

В (4) энергия выражена в электронвольтах, а радиус кластера измеряется в ангстремах, $\mu = m/m_0$, где m_0 – масса свободного электрона в вакууме. Критический размер кластера R_c , при котором возможно стабильное состояние, определяется из условия $I \leq 0$ и имеет вид

$$R_c = 4,88 \frac{\tilde{\epsilon}^2}{\mu} \left[\frac{1}{\tilde{\epsilon}} + 2 \frac{q}{e} \right]. \quad (5)$$

Для расчета энергии электрона в кластере W можно воспользоваться аппроксимацией для W , полученной в [2] для случая $q = 0$. В результате выражение для W примет вид

$$W = -4,43 \frac{\mu}{\tilde{\epsilon}^2} + \frac{14,4}{R} \left(1 + \frac{1}{\tilde{\epsilon}} \right). \quad (6)$$

Величина $|W|$ представляет собой потенциал ионизации кластера и может быть измерена в экспериментах по фотоотрыву электрона из кластера.

Оценим критический размер кластера (5) в случае кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n^{-2}$ и $(\text{NH}_3)_n^{-2}$. Для кластера, состоящего из молекул воды, с $\tilde{\epsilon} = 1,81$, $q = e$ и $\mu = 2,44$ [2] получим $R_c = 16,6 \text{ \AA}$. Для кластера, состоящего из молекул аммиака, с $\tilde{\epsilon} = 1,92$, $q = e$, $\mu = 1$ критический размер равен $R_c = 45 \text{ \AA}$.

Энергия электрона $W(R_c)$ для кластера с $R = R_c$, согласно (5), (6), равна

$$W(R_c) = -\frac{\mu}{\tilde{\epsilon}^2} \frac{1,49\tilde{\epsilon}^{-1} + 8,86q/e - 2,94}{\tilde{\epsilon}^{-1} + 2q/e} [\text{эВ}]. \quad (7)$$

Из (7) следует, что в случае водного кластера с $q = e$ $W(R_c) = -2 \text{ эВ}$. Для аммиачного кластера с $q = e$ имеем $W(R_c) = -0,72 \text{ эВ}$.

Полученные результаты полезно сравнить со значениями для биполярных состояний [5]. Из такого сравнения следует, что критический радиус кластера, необходимый для образования стабильного электронного состояния на отрицательно заряженном кластере, меньше, чем критическое значение для биполярного состояния ($R_c = 21 \text{ \AA}$). Аналогичный вывод справедлив и для аммиачного кластера, в котором биполярные состояния возможны при $R_c = 80 \text{ \AA}$.

Это обстоятельство позволяет в процессе масс-спектро스코пического эксперимента различать природу состояний в кластерах с близким отношением заряда к массе для рассмотренных кластеров воды и аммиака.

Выше мы полагали, что отрицательный ион (X^-) расположен в центре кластера. Более сложным является случай, когда ион не находится в центре кластера. Так, например, согласно [6], ионы галогидных атомов $X^- = (Cl^-, Br^-, I^-)$, сольватированные в водных кластерах, располагаются не в центре, а на поверхности кластера. В частности, к такому выводу приводят теоретические оценки энергии сольватации [7], основанные на континуальной модели. В этом случае условия для образования двукратного заряженного кластера $[X(H_2O)_n]^{-2}$ могут быть более благоприятны, поскольку влияние отталкивающего воздействия на электрон со стороны X^- вследствие большего эффективного расстояния между электроном и ионом (чем в случае центрального расположения иона) будет меньше. Таким образом, можно ожидать что в случае расположения иона X^- на поверхности водного кластера критический размер кластера $[X(H_2O)_n]^{-2}$ будет такого же порядка, что и в отсутствие X^- , т.е. $n_c \sim 11-17$ [2-4]. Соответственно для $[X(NH_3)_n]^{-2}$ величина $n_c \approx 20-40$ [2-4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Echt O., Märk T.D.* // Cluster of Atoms and Molecules. II / Ed. Haberland H. Berlin: Springer-Verlag, 1994. P. 183.
2. *Balabaev N.K., Lakhno V.D.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 240. P. 585.
3. *Балабаев Н.К., Лахно В.Д.* // ЖФХ. 1995. Т. 69. С. 1358.
4. *Балабаев Н.К., Лахно В.Д.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 59. № 8. С. 111.
5. *Лахно В.Д.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1996. Т. 60. № 9. С. 65.
6. *Markovich G., Pollak S., Giniger R., Cheshnovsky O.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 54. P. 9344.
7. *Makov G., Nitzan A.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 3459.

Институт математических проблем биологии
Российской академии наук,
Пушино