

О МЕХАНИЗМЕ УШИРЕНИЯ ОПТИЧЕСКОГО СПЕКТРА
СОЛЬВАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА

Ю. Т. Мазуренко и В. К. Мухоморов

На основе модели полярона Ландау—Пекара рассмотрены характеристики оптического спектра электрона, сольватированного в полярной жидкости, с учетом флуктуаций ориентационной поляризации среды. Показано, что флуктуации поляризации приводят к существенному размытию энергетических термов сольватированного электрона и к уширению его оптического спектра. Вычислены и сопоставлены с опытом значения полуширины спектра электрона, автолокализованного в аммиаке, воде, метаноле и этиленгликоле. Получено удовлетворительное совпадение теоретических и экспериментальных результатов.

1. Как известно, оптический спектр поглощения электрона, сольватированного в полярных жидкостях, имеет вид широкой бесструктурной колоколообразной кривой, близкой к гауссовой. До настоящего времени не удавалось объяснить значительную полуширину этого спектра, составляющую обычно более половины частоты его максимума. Изучение оптических спектров и электропроводности металл-аммиачных растворов показало [1] принципиальную возможность применения континуальной теории поляронов для описания поведения дополнительных электронов плотностью в полярных жидкостях, развитую первоначально для ионных кристаллов [2]. Согласно модели полярона, механизм локализации дополнительного электрона в жидкости связан с образованием потенциальной ямы вследствие ориентационной поляризации среды полем электрона. Естественнo предположить, что уширение оптического спектра сольватированного электрона также связано с эффектами ориентационной поляризации, а именно с различием молекулярных ориентационных конфигураций, принадлежащих разным центрам сольватации.

Применение континуальной модели жидкости, естественно, не позволяет учесть микроскопическую ориентационную неоднородность центров сольватации. В принципе учет ориентационной неоднородности должен проводиться при полностью микроскопическом рассмотрении сольватированного электрона. Такое рассмотрение, однако, было бы очень сложным; кроме того, при микроскопическом рассмотрении необходимы предположения о молекулярной структуре жидкости, которые не всегда строго обоснованы. Тем не менее возможен и другой способ рассмотрения ориентационной неоднородности центров сольватации, основанный на некотором расширении понимания макроскопической модели полярона. Как известно, «точные» значения макроскопических величин в более широком статистическом смысле следует рассматривать лишь как наиболее вероятные значения, окруженные набором менее вероятных значений той же физической величины. Степень неопределенности значения макроскопической величины может быть вычислена с помощью термодинамической теории флуктуаций (т. е. флуктуаций, приводящих от состояния полного равновесия к неполному равновесию). С этой точки зрения вытекающую из расчетов по макроскопической континуальной модели поляризацию диэлектрика, а также соответственно параметры потенциальной ямы и состояния дополнительного электрона следует рассматривать как наиболее вероятные,

либо как средние величины. Тепловые флуктуации поляризации диэлектрика должны приводить к изменению потенциальной ямы и, следовательно, к изменению энергетических термов и частот переходов сольватированного электрона, а тем самым и к уширению его оптического спектра.¹

Ограничения такого подхода связаны с тем, что теория тепловых флуктуаций, вообще говоря, применима к системам, содержащим достаточно большое число молекул (в данном случае это число молекул в области локализации дополнительного электрона). Очевидно, что это ограничение еще более существенно при полностью макроскопическом континуальном рассмотрении сольватированного электрона, когда вообще не учитываются статистические особенности системы. В этом смысле флуктуационный анализ уширения спектра сольватированного электрона справедлив в той же степени, что и определение средней частоты спектра в рамках континуальной модели.

В настоящей работе проведено рассмотрение характеристик оптического спектра сольватированного электрона в полярной жидкости на основе модели полярона с учетом флуктуаций поляризационной потенциальной ямы.

2. Следует отметить, что прямое перенесение методов теории поляронов на полярные жидкости не вполне оправдано. Для ионных кристаллов электрон проводимости является слабо связанным, поэтому в макроскопическом континуальном приближении электронная поляризация не дает вклада в энергию связи электрона (состояния собственных электронов диэлектрика адиабатически следуют за движением лишнего электрона). В то же время для полярных жидкостей, где энергия связи дополнительного электрона сравнима с энергией первого электронного перехода электронов молекул растворителя, критерий электронного адиабатического приближения $\omega_e \ll \omega_0$ (ω_e и ω_0 — частоты света, поглощаемые автолокализованным электроном и прочно связанными электронами диэлектрика в его основном состоянии) не выполняется. В этом случае необходимо воспользоваться методом самосогласованного поля Хартри—Фока [5], т. е. рассматривать совместно электроны среды и дополнительный электрон, а полную волновую функцию записать как антисимметризованное произведение их одноэлектронных спин-орбиталей.

Энергетически стабильное основное состояние дополнительного электрона в полярной жидкости, для которого энергия связи существенно больше, чем в ионных кристаллах, может быть рассмотрено как предельный случай сильно связанного локализованного электрона. Для описания жидкости используем континуальную модель диэлектрика с макроскопической удельной поляризацией $P(r)$. В одноэлектронном приближении метода эффективной массы функционал, определяющий свободную энергию² автолокализованного электрона в изотропно поляризующейся среде, запишем в следующем виде:

$$F_1[\psi_1(r), P] = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\nabla \psi_1|^2 d\tau - \int PD(\psi_1, r) d\tau + \frac{2\pi}{c_1} \int P^2 d\tau, \quad (1)$$

где $\psi_1(r)$ — волновая функция избыточного электрона, $D(\psi_1, r)$ — вектор индукции электростатического поля, соответствующий распределению заряда с плотностью $e|\psi_1|^2$, μ — эффективная масса электрона.

Для прочно связанных дополнительных электронов в полярной жидкости становится существенным вклад электронной поляризации среды в энергию связи электрона, что в одноэлектронном приближении схемы Хартри—Фока учитывается введением параметра $c_1 = 1 - \epsilon_s^{-1}$ [5] (ϵ_s — статическое значение макроскопической диэлектрической проницаемости

¹ Аналогичный подход применялся ранее в работах [3, 4] при рассмотрении уширения молекулярных электронных спектров растворов, связанного с диполь-дипольным ориентационным взаимодействием молекул жидкости.

² Функционал F_1 по смыслу является свободной энергией, так как содержит работу поляризации среды.

среды³ в отличие от фигурирующего в [2] параметра $c_2 = n^{-2} - \epsilon_s^{-1}$ (n^2 — высокочастотная диэлектрическая проницаемость среды). Для самосогласованного состояния электрона и поляризации среды выполняется соотношение

$$P(r) = \frac{c_1}{4\pi} D(\psi_1, r). \quad (2)$$

Соотношение типа (2) в модели полярона используется совместно с (1) для определения самосогласованного состояния поляризации $P(r)$ и распределения заряда электрона $e|\psi_1|^2$. При учете флуктуаций поляризации среды условие полного самосогласования (2) не должно соблюдаться, так как флуктуации приводят к отклонению от состояния полного термодинамического равновесия.

В качестве флуктуирующей части поля поляризации следует выбрать инерционную составляющую поляризации (в полярных жидкостях фактически ориентационную поляризацию), которая связана с движением более медленным, чем движение сольватированного электрона. Электронную поляризацию среды будем считать всегда согласованной с электронным распределением $|\psi_1|^2$. Таким образом, флуктуации носят адиабатический характер, т. е. не приводят к изменению квантовых чисел автолокализованного электрона, а только отражаются на положении его уровней энергии. Поскольку инерционная поляризация с учетом флуктуаций оказывается не согласованной с распределением избыточного заряда $e|\psi_1|^2$, ее необходимо задать независимым образом. Обычно флуктуационное состояние задается как результат действия на систему фиктивных внешних полей. Для удобства дальнейшего рассмотрения представим инерционную составляющую поляризации с учетом ее флуктуаций как результат воздействия на диэлектрик поля некоторого электронного распределения $e|\psi_2|^2$. Тогда полную поляризацию $P_1(r)$ можно записать в виде

$$P_1(r) = \frac{1}{4\pi} [c_2 D(\psi_2, r) + c_3 D(\psi_1, r)], \quad (3)$$

где $c_3 = 1 - n^{-2}$. Первый член в (3) представляет собой инерционную часть динамической поляризации и учитывает флуктуации, связанные с молекулярным движением. Второй член описывает поляризацию, обусловленную движением связанных электронов среды. Величина флуктуации зависит от различия между $\psi_2(r)$ и фактической волновой функцией $\psi_1(r)$, при $\psi_2 = \psi_1$ поляризация среды полностью согласована с распределением электронной плотности дополнительного электрона и выражение (3) совпадает с (2). Влияние флуктуаций на состояние автолокализованного электрона теперь может быть определено с помощью независимого варьирования $\psi_2(r)$.

Подставляя (3) в (1), получим функционал, описывающий состояния дополнительного электрона, адиабатически следующие за флуктуациями поляризации

$$F_2[\psi_1, \psi_2] = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\nabla \psi_1|^2 d\tau + \frac{c_3}{4\pi} \left(\frac{c_3}{2c_1} - 1 \right) \int D^2(\psi_1, r) d\tau + \frac{c_2^2}{8\pi c_1} \int D^2(\psi_2, r) d\tau - \frac{c_2^2}{4\pi c_1} \int D(\psi_1, r) D(\psi_2, r) d\tau. \quad (4)$$

3. Основному состоянию избыточного электрона соответствует сферически симметричная волновая функция, которую запишем в следующем однопараметрическом виде:

$$\psi_1(r) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r}, \quad (5)$$

где α — параметр, определяемый прямым вариационным методом из условия минимума функционала (4), при заданной $\psi_2(r)$.

³ Для дополнительных электронов низкой концентрации ϵ_s принимается равным величине диэлектрической проницаемости чистого растворителя.

Рассмотрение флуктуационной задачи имеет смысл, если сами флуктуации не слишком велики по сравнению со средними величинами. Отсюда следует, что введенная фиктивная волновая функция $\psi_2(r)$ не должна существенно отличаться от фактической волновой функции электрона $\psi_1(r)$.

Кроме того, чтобы не усложнять задачу, желательно иметь один варьируемый параметр, описывающий флуктуации. Учитывая эти соображения, примем, что функция $\psi_2(r)$, описывающая неравновесную поляризацию среды, также является сферически симметричной и может быть записана

$$\psi_2(r) = \sqrt{\frac{\alpha_1^3}{\pi}} e^{-\alpha_1 r}, \quad (6)$$

где $\alpha_1 > 0$ — свободно варьируемый параметр.

Подставляя формулы (5) и (6) в функционал (4), определим полную энергию локализованного электрона в флуктуационной потенциальной яме (предполагается, что движение молекул среды носит классический характер)

$$F_2(\alpha, \alpha_1) = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} - 0.625 c_2 \left(1 - \frac{c_3}{2c_1}\right) e^2 \alpha + 0.3125 \frac{c_2^2}{c_1} e^2 \alpha - \frac{e^2 c_1^2}{c_1} \left[\alpha_1 - \frac{\alpha_1^3 (\alpha_1 + 2\alpha)}{(\alpha_1 + \alpha)^3} \right]. \quad (7)$$

Из условия $\min_{\alpha} F_2(\alpha, \alpha_1)$ нетрудно установить функциональную связь между параметрами α и α_1

$$\frac{\hbar^2}{e^2 \mu} \alpha (\alpha + \alpha_1)^4 = 0.625 (\alpha + \alpha_1) \frac{c_2}{c_1} \left(1 - \frac{c_3}{2c_1}\right) + \frac{c_2^2}{c_1^2} (\alpha_1 + 4\alpha) \frac{c_2^2}{c_1^2}. \quad (8)$$

Как показал анализ уравнения (8), достаточно хорошей аппроксимацией его решения, приводящей к незначительным погрешностям вычисляемых физических величин, является аналитическое выражение

$$\alpha_1 = 2.6514 \frac{\alpha^2 (\alpha - \alpha_{\min})^{1/2}}{(\alpha_{\max} - \alpha)^{1/2}} \left(\frac{\hbar^2}{e^2 \mu c_1} \right)^{1/2}, \quad (9)$$

где

$$\alpha_{\min} = 0.625 e^2 \mu c_2 (2c_1 - c_3) / 2c_1^2 \hbar^2,$$

$$\alpha_{\max} = 0.625 e^2 \mu c_2 (2c_1 - c_3) / 2c_1^2 \hbar^2 + c_2^2 e^2 \mu / c_1^2 \hbar^2.$$

Поскольку выражение (8) получено из вариационного принципа, то корни этого полинома должны давать верхний предел для энергии электрона, т. е. из четырех его корней выбран тот, который соответствует меньшей собственной энергии электрона.

Пусть частота оптического спектра поглощения локализованного электрона соответствует фотопереходу из основного состояния (1s) в первое возбужденное состояние 2p. Волновую функцию, ортогональную к волновой функции основного состояния, также запишем в однопараметрическом виде

$$\psi_3(r) = \sqrt{\frac{\beta^5}{\pi}} r \cos \beta e^{-\beta r}, \quad (10)$$

где β — параметр, определяемый вариационным методом из функционала

$$F_3(\psi_3) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\nabla \psi_3|^2 d\tau - \frac{c_1}{8\pi} \int D^2(\psi_3, r) d\tau \quad (11)$$

при дополнительном условии нормированности волновой функции (10).

Подставляя (10) в функционал (11), можно показать, что

$$F_3(\beta) = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2\mu} - 0.196 e^2 c_1 \beta. \quad (12)$$

Условие экстремума $F_3(\beta)$ определяет значение вариационного параметра $\beta = 0.196 e^2 \mu c_1 / \hbar^2$.

В сильно поляризуемом диэлектрике энергия фотовозбуждения избыточного электрона из основного состояния, соответствующая вертикальному переходу $1s \rightarrow 2p$, может быть представлена в виде

$$\hbar\omega(\alpha, \alpha_1, \beta) = \text{abs}[F_2(\alpha, \alpha_1) - F_3(\beta)] + W(\alpha_1, \beta), \quad (13)$$

где $W(\alpha_1, \beta)$ — энергия ориентационной переполаризации диэлектрика, соответствующая переходу от поля поляризации, согласованного с распределением заряда $e|\psi_3|^2$, к поляризации, определяемой функцией $\psi_2(\mathbf{r})$.

$$W = \frac{c_2}{8\pi} \int |\mathbf{D}(\psi_2, \mathbf{r}) - \mathbf{D}(\psi_3, \mathbf{r})|^2 d\tau = 0.5e^2c_2\beta [0.625\alpha_1/\beta - 0.609 + \beta^4/(\alpha_1 + \beta)^4 + 2\alpha_1\beta^4/(\alpha_1 + \beta)^5]. \quad (14)$$

Используя (9), (13) и (14), энергию фотоперехода $\hbar\omega$ можно выразить как функцию одного параметра — α_1 , либо α . Из соображений удобства расчетов в качестве варьируемого параметра предпочтительней выбрать α . Варьирование α , отвечающее флуктуации поля поляризации диэлектрика, приводит к изменению $\hbar\omega(\alpha)$, т. е. к уширению спектра. Для определения величины уширения необходимо задать функцию распределения вероятностей значений α . Согласно термодинамической теории флуктуаций, эту функцию можно представить (при постоянном объеме) в виде $\exp(-\Delta\Phi(\alpha)/kT)$, где $\Delta\Phi(\alpha)$ — изменение свободной энергии в зависимости от флуктуирующего параметра α вблизи его равновесного значения α_0 . Термодинамический анализ флуктуаций имеет смысл лишь в тех случаях, когда выполняется условие $\tau \gg \hbar/kT$, где τ — время, характеризующее процесс изменения какой-либо физической величины, имеющей неравновесное значение и применяемой для характеристики флуктуаций. Очевидно, для изменения ориентационной упорядоченности молекулярной конфигурации в полярной жидкости, когда $\tau \approx 10^{-10}$ с, при $T=300$ К неравенство соблюдается. Учитывая изложенное, определим дисперсию D полосы поглощения сольватированного электрона

$$D^2 = (\overline{\hbar\omega})^2 - (\overline{\hbar\omega})^2, \quad (15)$$

где $(\overline{\hbar\omega})^n = N \int_{\alpha_0}^{\alpha_{\max}} \hbar\omega^n(\alpha, \beta) \exp(-\Delta\Phi/kT) d\alpha$, N — нормировочная константа,

$\Delta\Phi(\alpha) = \left. \frac{\partial^2 F_2}{\partial \alpha^2} \right|_{\alpha=\alpha_0} \frac{\Delta\alpha^2}{2}$, $\alpha_0 = 0.3125e^2\mu c_1/\hbar^2$, значение вариационного параметра, соответствующего равновесной конфигурации молекулярного окружения, и определяется из выражения $J = \min_{\psi_1} F_2(\psi_1, \psi_2)$ при дополнительном условии $\psi_1 = \psi_2$.

Неопределенным параметром теории остается эффективная масса электрона, которая должна быть найдена из сравнения каких-либо рассчитанных свойств сольватированного электрона и известных экспериментально. Удобно воспользоваться известным значением положения максимума полосы поглощения, которая в данном расчете соответствует равновесной поляризации среды, т. е.

$$\hbar\omega_{\max}(1s \rightarrow 2p) = \text{abs} \left[\frac{\hbar^2\alpha_0^2}{2\mu} - \frac{5\alpha_0 e^2 c_1}{16} - \frac{\hbar^2\beta^2}{2\mu} + 0.196e^2 c_1 \beta \right] + 0.5e^2 c_2 \beta [0.625\alpha_0/\beta - 0.609 + \beta^4/(\alpha_0 + \beta)^4 + 2\alpha_0\beta^4/(\alpha_0 + \beta)^5]. \quad (16)$$

Сопоставление теоретических значений $\hbar\omega_{\max}$ по (16) и экспериментальных величин позволяет определить эффективную массу электрона в полярной жидкости.

4. Результаты теоретического определения характеристик оптических спектров и экспериментальные данные для сольватированного электрона в различных полярных растворителях приведены в таблице. В качестве полярных жидкостей были выбраны аммиак, в котором электроны химически стабильны (с точки зрения времени существования автолокализованного состояния электрона), а также вода, метанол и этиленгликоль

Растворитель	ϵ_g	n	$T, ^\circ\text{C}$	μ/m_e	$-\epsilon(1s), \text{эВ}$	$\hbar\omega_{\text{max}}^{(\text{эксп.})}, \text{эВ}$	$W_{1/2}^{(\text{теор.})}, \text{эВ}$	$W_{1/2}^{(\text{эксп.})}, \text{эВ}$
NH_3	22.7	1.325	-48	0.68	2.46	0.885 [6]	0.67	0.46 [6]
H_2O	78.3	1.333	25	1.23	4.79	1.73 [6]	1.07	0.93 [6]
Метанол	32.6	1.329	25	1.46	5.47	1.97 [7]	1.16	1.29 [7]
Этиленгликоль	38.7	1.432	25	1.69	6.40	2.16 [7]	1.35	1.35 [7]

(химически метастабильные системы).⁴ Значения полуширины спектров $W_{1/2}$ вычислялись из величины дисперсии D в предположении гауссовой формы полосы поглощения. Предсказанные теоретические значения полуширины оптического спектра для трех последних растворителей находятся в хорошем соответствии с экспериментом [6, 7]. Для электрона в аммиаке расчет приводит к несколько завышенному значению по сравнению с данными опыта. По-видимому, причиной такого расхождения в этом случае является завышение вклада оптической составляющей поляризации в электронные состояния при использовании метода Хартри—Фока. Можно думать, что металл-аммиачные растворы по своим свойствам ближе к предельному случаю полярона слабой связи, имеющему место в ионных кристаллах. Действительно, энергия связи $\epsilon(1s)$ избыточного электрона в аммиаке меньше (по абсолютной величине), чем в других рассматриваемых растворителях. Расчет полуширины оптического спектра электрона в аммиаке, выполненный вышеизложенным методом по полярной модели [2], привел к значению полуширины $W_{1/2}=0.47 \text{ эВ}$, весьма близкой к экспериментальному (при $\mu=1.63 m_e$, $\epsilon(1s)=-1.8 \text{ эВ}$, где m_e — масса свободного электрона). В то же время применение модели полярона слабой связи для остальных растворителей приводит к явно заниженным по сравнению с опытом значениям полуширины. Так например, для этиленгликоля расчет дает $W_{1/2}=0.8 \text{ эВ}$. Здесь, конечно, надо иметь в виду, что для молекул достаточно больших размеров континуальная модель диэлектрика уже не отвечает действительности. Кроме того, может сказываться отклонение линейной зависимости поляризации диэлектрика от внешнего электростатического поля, приводящее к насыщению поляризации.

С точки зрения подтверждения применимости используемого метода самосогласованного поля для описания поведения автолокализованных электронов в полярной жидкости, были рассчитаны и другие их свойства. Наиболее полные экспериментальные данные имеются для гидратированного электрона. Теоретические значения энергии поляризационной гидратации электрона $H_s^{(\text{теор.})}=1.59 \text{ эВ}$, а сила осциллятора для перехода $1s \rightarrow 2p$ равна $f^{(\text{теор.})}=0.68$. Эти результаты также находятся в удовлетворительном согласии с данными эксперимента: $H_s^{(\text{эксп.})}=1.6 \text{ эВ}$ и $f^{(\text{эксп.})}=0.71$ [6].

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты позволяют количественно объяснить значительную ширину оптического спектра сольватированного в полярной жидкости электрона как следствие флуктуаций ориентационной поляризации среды или, иными словами, как следствие теплового ориентационного движения полярных молекул жидкости.

Литература

- [1] М. Ф. Дейген. ЖЭТФ, 26, 300, 1954.
- [2] С. И. Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов. ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
- [3] Ю. Т. Мазуренко. Опт. и спектр., 33, 42, 1972.
- [4] Ю. Т. Мазуренко. Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 615, 1973.
- [5] J. Jortner, S. A. Rice, E. G. Wilson. Proc. Weyl. Conf. Metal Ammonia Solutions, Lille (1962), ed. G. Lepoutre, M. T. Sienko, 1963.
- [6] Э. Харт, М. Анбар. Гидратированный электрон. Атомиздат, М., 1973.
- [7] S. Arai, M. C. Sauer. J. Chem. Phys., 44, 2297, 1966.

Поступило в Редакцию 25 апреля 1975 г.

⁴ Время жизни локализованных электронов в рассматриваемых метастабильных системах существенно больше времени ориентационной релаксации среды.