

АНАЛИЗ ФОРМЫ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ГИДРАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА

В. К. Мухоморов и Ю. Т. Мазуренко

В адиабатическом приближении на основании полуклассической теории, описывающей процесс локализации дополнительного электрона в полярной жидкости, выполнено исследование формы оптического спектра гидратированного электрона. Теоретический результат удовлетворительно описывает форму и интенсивность полосы поглощения. Уширение спектра объясняется взаимодействием электрона с флуктуациями ориентационной поляризации среды, а его асимметрия — оптическими переходами в высшие возбужденные состояния. Проведено обсуждение температурной зависимости и влияние давления на спектр, как следствие изменения эффективной массы автолокализованного электрона.

1. Как известно [1], оптический спектр поглощения гидратированного электрона (e_{aq}^-) представляет собой широкую, интенсивную, бесструктурную полосу с длинным крылом, простирающуюся в ультрафиолетовую область. В настоящей работе на основании полученных ранее результатов [2] по уширению спектров сольватированного электрона рассмотрен вопрос о контуре оптического спектра e_{aq}^- и его температурной зависимости.

Согласно интерпретации [2], расширение спектра поглощения электрона в полярных жидкостях обусловлено флуктуациями поля поляризации среды, которые фактически связаны с тепловым ориентационным движением молекул жидкости. Взаимодействие электрона с различными конфигурациями среды приводит к размыванию уровней энергии его стационарных состояний и тем самым к уширению оптического спектра. При этом структура спектра, связанная с переходами между состояниями электрона с различными квантовыми числами, оказывается скрытой вследствие ориентационного расширения этих переходов. Чтобы учесть такого рода структуру одновременно с флуктуационным уширением, можно представить спектр поглощения электрона $S(\omega)$ в следующем виде (с точностью до постоянного множителя и полагая, что ориентационное уширение может быть описано гауссовой кривой):

$$S(\omega) = \frac{Ne^2}{mc} \sum_n f_n D_n^{-1} \exp[-(\hbar\omega - \hbar\omega_n)^2 / 2D_n^2], \quad (1)$$

где D_n — стандарт случайной величины $\hbar\omega$; f_n и $\hbar\omega_n$ — сила осциллятора и энергия перехода из основного в n -е возбужденное состояние, N — число поглощающих центров в единице объема в нормальном состоянии. Суммирование выполняется по всем возбужденным состояниям, удовлетворяющим правилам отбора для оптических переходов электрона. Примем, что основным состоянием связанного электрона является $1s$ -состояние, описываемое однопараметрической¹ волновой функцией следующего вида:

$$\psi_{1s}(r) = a^{3/2} \pi^{-1/2} \exp(-ar), \quad (2)$$

¹ Более гибкими аппроксимирующими волновыми функциями будут функции, содержащие несколько независимых вариационных параметров.

где α — вариационный параметр, различный для разных ориентационных конфигураций среды.

В приближении метода эффективной массы электронный терм основного состояния дополнительного электрона (модель независимых частиц [3]), адиабатически (безынерционно), следующий за флуктуациями сферически-симметричного поля поляризации, можно записать следующим образом [2]:

$$F_1(\alpha) = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m^*} - 0.625e^2 c_3 \left(1 - \frac{c_3}{2c_1}\right) \alpha - 0.6875 \frac{e^2 c_3^2 \alpha_1}{c_1} + \frac{e^2 c_3^2}{c_1} \frac{\alpha_1^3 (\alpha_1 + 2\alpha)}{(\alpha_1 + \alpha)^3}, \quad (3)$$

где $c_1 = 1 - \epsilon_s^{-1}$, $c_2 = n^{-2} - \epsilon_s^{-1}$, $c_3 = 1 - n^{-2}$; ϵ_s и n_2 — статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости среды,² $m^* = 1.23 m$ [2] — эффективная масса e_{aq}^- (m — масса свободного электрона). Случайная величина α_1 , характеризует флуктуации поляризационной потенциальной ямы и связана с α следующим образом [2]:

$$\alpha_1 = 2.6514 \alpha^{3/2} (\alpha - \alpha_{\min})^{1/2} (\alpha_{\max} - \alpha)^{-1/2} (\hbar^2 / e^2 m^* c_1), \quad (4)$$

здесь

$$\alpha_{\min} = 0.625 e^2 m^* c_3 (2c_1 - c_3) / 2c_1^2 \hbar^2, \\ \alpha_{\max} = 0.625 e^2 m^* c_3 (2c_1 - c_3) / 2c_1^2 \hbar^2 + c_3^2 e^2 m^* / c_1^2 \hbar^2.$$

Таким образом, полная энергия основного состояния системы связанный электрон—растворитель является функционалом поляризации диэлектрика, при этом изменению параметра α_1 отвечает флуктуационное изменение инерционной составляющей макроскопической поляризации.

Строго говоря, модель полярона может быть использована, когда потенциал диэлектрика характеризуется трансляционной симметрией и радиус локализации дополнительного электрона охватывает достаточно большой объем. В пределах небольших объемов, размеры которых, однако, значительно превышают постоянную решетки, для молекул жидкости характерна высокоупорядоченная структура кристаллического типа [4]. Тогда, если радиус локализации связанного электрона превышает постоянную квазикристаллической структуры жидкости, можно воспользоваться методом эффективной массы в теории сольватированного электрона.

Для определения возбужденных волновых функций e_{aq}^- , ортогональных к основному состоянию, воспользуемся прямым вариационным методом, выбирая в качестве базисных волновых функций однопараметрические водородоподобные функции. Тогда волновая функция $2p$ -состояния имеет вид

$$\psi_{2p}(\mathbf{r}) = \beta^{3/2} \pi^{-1/2} r \cos \vartheta \exp(-\beta r), \quad (5)$$

с вариационным параметром β . Полную энергию нижнего самосогласованного электронно-возбужденного состояния, разрешенного для оптического перехода, можно записать [2]

$$F_2(\beta) = \hbar^2 \beta^2 / 2m^* - 0.196 e^2 c_1 \beta. \quad (6)$$

Условие экстремума $F_2(\beta)$ позволяет определить значение параметра $\beta = 0.196 e^2 c_1 m^* / \hbar^2$.

Частота света, соответствующая вертикальному $1s \rightarrow 2p$ -переходу, определяется из соотношения

$$\hbar \omega_{1s \rightarrow 2p}(\alpha, \alpha_1, \beta) = \text{abs} [F_1(\alpha) - F_2(\beta)] + W_{12}(\alpha_1, \beta), \quad (7)$$

где выражение

$$W_{12}(\alpha_1, \beta) = e^2 c_2 \beta [0.3125 \alpha_1 / \beta - 0.3045 + \beta^4 / 2 (\alpha_1 + \beta)^4 + \alpha_1 \beta^4 / (\alpha_1 + \beta)^5] \quad (8)$$

² Отклонение локальной диэлектрической проницаемости от своего среднего макроскопического значения за счет флуктуаций не учитывается.

описывает ориентационную переполаризацию диэлектрика из состояния с поляризацией, характеризуемой параметром α_1 , в состояние с равновесной поляризацией, соответствующей $2p$ -возбужденному состоянию электрона.

Из приведенных соотношений (3), (4), (6)—(8) определим энергию фотоперехода электрона из основного состояния, соответствующего равновесной конфигурации растворителя ($\alpha = \alpha_0 = 0.3125 e^2 c_1 m^* / \hbar^2$) в первое разрешенное возбужденное состояние: $\hbar \omega_{\max} (1s \rightarrow 2p) = 1.73$ эВ. На базе волновых функций (2) и (5) найдем для этого перехода силу осциллятора $f(1s \rightarrow 2p) = 0.68$.

Аналогичный подход можно использовать для нахождения высших возбужденных состояний автолокализованного электрона. Запишем волновые функции электрона в $3p$ -состоянии в следующем однопараметрическом виде:

$$\psi_{3p}(\mathbf{r}) = (2\xi^5/3\pi)^{1/2} (2r - \xi r^2) \cos \vartheta \exp(-\xi r) \quad (9)$$

и соответственно для $4p$ -состояния

$$\psi_{4p}(\mathbf{r}) = (\lambda^5/5\pi)^{1/2} (5r - 5\lambda r^2 + \lambda^2 r^3) \cos \vartheta \exp(-\lambda r). \quad (10)$$

Можно показать, что в адиабатическом приближении полные энергии связанного электрона будут иметь следующий вид:

$$F_3(\xi) = \hbar^2 \xi^2 / 2m^* - 0.097 e^2 c_1 \xi \quad (11)$$

для $3p$ самосогласованного состояния и

$$F_4(\lambda) = \hbar^2 \lambda^2 / 2m^* - 0.076 e^2 c_1 \lambda \quad (12)$$

для $4p$ самосогласованного состояния. Из условия $\min_{\xi} F_3(\xi)$ и $\min_{\lambda} F_4(\lambda)$ определим значения вариационных параметров $\xi = 0.097 m^* e^2 c_1 / \hbar^2$ и $\lambda = 0.076 m^* e^2 c_1 / \hbar^2$.

Распределение в полосе частот вертикальных фотопереходов из нормального состояния в $3p$ электронно-возбужденное состояние определяется из соотношения

$$\hbar \omega_{1s \rightarrow 3p}(\alpha, \alpha_1, \xi) = \text{abs}[F_1(\alpha) - F_3(\xi)] + W_{13}(\alpha_1, \xi), \quad (13)$$

где энергия перестройки инерционной составляющей поляризации может быть записана в следующей параметрической форме:

$$W_{13}(\alpha_1, \xi) = e^2 c_2 \xi \left\{ 0.3125 \alpha_1 / \xi - 0.2364 + \frac{\xi^4}{3(\alpha_1 + \xi)^4} \left[4 + \frac{8(\alpha_1 - \xi)}{(\alpha_1 + \xi)} + \frac{5\xi(\xi - 4\alpha_1)}{(\alpha_1 + \xi)^2} + \frac{15\alpha_1 \xi^2}{(\alpha_1 + \xi)^3} \right] \right\}. \quad (14)$$

Аналогично получим для радиационного перехода в $4p$ -состояние

$$\hbar \omega_{1s \rightarrow 4p}(\alpha, \alpha_1, \lambda) = \text{abs}[F_1(\alpha) - F_4(\lambda)] + W_{14}(\alpha_1, \lambda), \quad (15)$$

где

$$W_{14}(\alpha_1, \lambda) = e^2 c_2 \lambda \left\{ 0.3125 \alpha_1 / \lambda - 0.0981 + \lambda^4 / 2 (\alpha_1 + \lambda)^4 \times \right. \\ \left. \times \left[5 + \frac{10(\alpha_1 - 2\lambda)}{(\alpha_1 + \lambda)} + \frac{5\lambda(7\lambda - 10\alpha_1)}{(\alpha_1 + \lambda)^2} + \frac{15\lambda^2(7\alpha_1 - 2\lambda)}{(\alpha_1 + \lambda)^3} + \frac{21\lambda^3(\lambda - 10\alpha_1)}{2(\alpha_1 + \lambda)^4} + \frac{42\alpha_1 \lambda^4}{(\alpha_1 + \lambda)^4} \right] \right\}. \quad (16)$$

Согласно полученным формулам (11)—(16), при заданных значениях параметров ξ и λ можно определить частоты вертикальных переходов из нормального состояния в соответствующие возбужденные.

Выполненные расчеты привели к следующим значениям энергий радиационных переходов и сил осцилляторов $e_{ag}^- : \hbar \omega_{\max} (1s \rightarrow 3p) = 2.79$ эВ, $\hbar \omega_{\max} (1s \rightarrow 4p) = 3.16$ эВ, $f(1s \rightarrow 3p) = 0.13$, $f(1s \rightarrow 4p) = 0.05$.

2. Функцию (7), непрерывную на отрезке $(\alpha_{\min}, \alpha_{\max})$, с учетом формул (4) и (8) удобно разложить в ряд около значения $\alpha_0 \in (\alpha_{\min}, \alpha_{\max})$, соот-

ветствующего равновесной конфигурации растворителя. Для нашей цели достаточно ограничиться линейным приближением

$$\hbar\omega_{1s \rightarrow 2p}(\alpha) = \hbar\omega_{1s \rightarrow 2p}(\alpha_0) + 1.068e^2c_2(\alpha - \alpha_0), \quad (17)$$

где

$$\hbar\omega_{1s \rightarrow 2p}(\alpha_0) = \hbar\omega_{\max}(1s \rightarrow 2p) = \text{abs}[F_1(\alpha_0) - F_2(\beta)] + W_{12}(\alpha_0, \beta).$$

Как показано в [2], с помощью теории термодинамических флуктуаций распределение вероятностей величины α может быть представлено в виде

$$\varphi(\alpha) = (2\sigma^2\pi)^{-1/2} \exp[-(\alpha - \alpha_0)^2/2\sigma^2], \quad (18)$$

где $\sigma = [m^*kT/\hbar^2(1 + 1.2c_2^2/c_1^2)]^{1/2}$, T — абсолютная температура.

На основании соотношений (17) и (18), учитывая, что для условий поставленной задачи $\sigma \ll m^*e^4c_1^2/\hbar^2$, определим дисперсию (средне-кватратичное отклонение) величины $\hbar\omega_{1s \rightarrow 2p}$

$$D^2(1s \rightarrow 2p) = 1.14m^*e^4c_2^2kT/\hbar^2(1 + 1.2c_2^2/c_1^2). \quad (19)$$

Отсюда можно найти полуширину контура $W_{1/2}$, обусловленную только переходом в первое возбужденное состояние $W_{1/2} = 1.09$ эВ. Таким образом, при квазистационарном рассмотрении процесса взаимодействия флуктуаций поля поляризации и локализованного электрона существует значительная дисперсия в энергии связи электрона.

Используя формулу (19), можно получить простое безразмерное соотношение, связывающее дисперсию полосы и положение ее максимума, не зависящее от эффективной массы электрона и температуры

$$\frac{D(1s \rightarrow 2p)}{\sqrt{\hbar\omega_{\max}kT}} = \frac{6.28c_1/c_2}{\sqrt{(1 + 1.2c_1^2/c_2^2)(1 + 1.4c_1/c_2)}}. \quad (20)$$

Доступная экспериментально определению комбинация величин в левой части (20) является функцией только макроскопических параметров среды. Как показал анализ, для полярных жидкостей при условии выполнения критериев применимости рассматриваемой теории локализации электрона это соотношение удовлетворительно соблюдается.

Выполняя разложение в ряд по α выражений (13) и (15) около равновесного значения α_0 и используя функцию распределения (18), найдем дисперсию случайной величины $\hbar\omega$ для переходов в 3p- и 4p-состояния

$$D^2(1s \rightarrow 3p) = 1.40m^*e^4c_2^2kT/\hbar^2(1 + 1.2c_2^2/c_1^2), \quad (21)$$

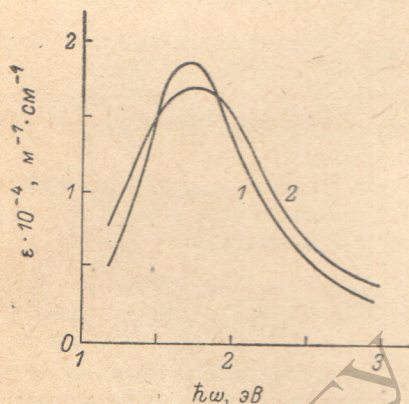
$$D^2(1s \rightarrow 4p) = 1.42m^*e^4c_2^2kT/\hbar^2(1 + 1.2c_2^2/c_1^2). \quad (22)$$

Из сравнения формул (19), (21) и (22) видно, что возмущение со стороны флуктуирующего поля поляризации примерно в одинаковой степени расширяет полосы поглощения для переходов в различные квантовые состояния со слабой тенденцией к увеличению ширины с ростом главного квантового числа возбужденного состояния.

На основании полученных результатов можно с помощью (1) построить спектр поглощения e_{aq}^- с учетом переходов $1s \rightarrow 2p, 3p, 4p$. На рисунке приведено графическое сравнение экспериментального [1] и теоретического спектров поглощения автолокализованного электрона в воде при 25° С. Теоретическая кривая правильно передает значения ширины полосы и ее асимметрию, связанную с переходами в высшие возбужденные состояния. Рассчитанные значения молярного коэффициента экстинкции $\epsilon(\hbar\omega)$ также удовлетворительно соответствуют экспериментальным величинам. Полуширина полосы и ее максимальная интенсивность определяются главным образом переходом $1s \rightarrow 2p$.

3. Напомним, что единственным неизвестным параметром теории является эффективная масса e_{aq}^- , которая выбирается таким образом, чтобы совпадали теоретическое и экспериментальное значения частоты максимума полосы поглощения. Если считать m^* постоянной величиной, то вытекаю-

щее из теории положение максимума спектральной полосы почти не зависит от температуры. Для объяснения наблюдаемого заметного температурного сдвига максимума необходимо предположить существование температурной зависимости эффективной массы связанного электрона в дипольной жидкости. Изменение эффективной массы электрона при изменении температуры может быть связано с изменением плотности воды, приводящем к изменению постоянной квазикристаллической структуры, и с изменением степени упорядоченности структуры жидкости. Строгий анализ такой зависимости в настоящее время не представляется возможным, тем не менее попытаемся сделать некоторые оценки. Как известно, эффективная масса дополнительного электрона в периодическом поле связана с параметром периодичности (a) соотношением $m^* = -\hbar^2/Ea^2$, где E — энергетический параметр, зависящий от вида периодического потенциала. Если считать [4], что в жидкой воде сохраняется тетраэдрический льдоподобный каркас, то величине a , по-видимому, следует приписать значение постоянной периодичности такой структуры. При этом



Оптический спектр поглощения ϵ_{ω}
1 — опыт, 2 — расчет.

изменение a с температурой должно определяться тепловым расширением льдоподобной структуры, а не жидкости в целом. В связи с этим при вычислении зависимости a от температуры в жидкой воде мы используем объемный коэффициент теплового расширения квазикристаллической структуры воды $\beta = 2.74 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [6]. Отсюда, считая что m^* и a являются функциями температуры ($a = \text{const } V^{1/3}$, где V — молярный объем), выразим изменение эффективной массы через β следующим образом:

$$\frac{1}{m^*} \frac{dm^*}{dT} = -\frac{2}{3} \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = -\frac{2}{3} \beta, \quad (23)$$

что приводит к оценке $d(m^*/m)/dT = -2.2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, вблизи 25° C . С другой стороны, из формулы (7) следует

$$\frac{d\hbar\omega_{\max}}{dT} = 1.4 \frac{d(m^*/m)}{dT} + 0.7 \cdot 10^{-3} \frac{d\varepsilon_s}{dT}. \quad (24)$$

Вычисляя температурный коэффициент смещения по формуле (24), где для воды $d\varepsilon_s/dT = -0.36 \text{ K}^{-1}$ [5], получим $d\hbar\omega_{\max}/dT = -3.4 \cdot 10^{-2} \text{ эВ} \cdot \text{K}^{-1}$, причем, как оказалось, основной вклад в это значение вносит первый член (24). Эксперимент дает близкую величину $d\hbar\omega_{\max}/dT = -2.9 \cdot 10^{-2} \text{ эВ} \cdot \text{K}^{-1}$ [1]. Используя найденную зависимость $m^*(T)$ и формулу (19), определим коэффициент температурного изменения полуширины спектра гидратированного электрона $dW_{1/2}/dT = 0.08 \cdot 10^{-2} \text{ эВ} \cdot \text{K}^{-1}$ при 25° C . Из эксперимента [1] следует $dW_{1/2}/dT \approx 0.07 \cdot 10^{-2} \text{ эВ} \cdot \text{K}^{-1}$. Из зависимости m^* от T в нашей модели следует, что сила осциллятора также должна зависеть от температуры. Расчет приводит к следующему значению $df/dT = 0.12 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$. Для электрона, сольватированного в аммиаке, эксперимент подтверждает уменьшение силы осциллятора с понижением температуры [8].

Аналогичным образом можно установить зависимость величины смещения максимума полосы от внешнего давления (P) при постоянной температуре. Выражая изменения эффективной массы от давления через изотермический коэффициент сжимаемости γ , получим: $(1/m^*) (dm^*/dP) = -(2/3V) (dV/dP)_T = 2\gamma/3$.

Пренебрегая слабой зависимостью диэлектрической проницаемости воды от давления и полагая $\gamma \approx 50 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$ [7] для льда I (для воды $\gamma \approx 40 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$ [7]), найдем $d\hbar\omega_{\max}/dP = 0.57 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{атм}^{-1}$, которое

также хорошо согласуется с экспериментальным значением $0.50 \cdot 10^{-4}$ эВ. атм.⁻¹ [1].³

Таким образом, проведенный теоретический анализ показывает, что учет ориентационного уширения и переходов в высшие возбужденные состояния позволяет удовлетворительно описать форму спектра гидратированного электрона. Асимметрия спектра при этом объясняется переходами электрона в высшие разрешенные квантовые состояния. Температурные изменения спектра и влияние давления на положение спектра могут быть приписаны изменению эффективной массы электрона. Кроме того, исследование закономерностей внешних воздействий на оптический спектр автолокализованного электрона показало, что характер гидратации и основные свойства связанного электрона в дипольной жидкости в широком интервале изменения внешних параметров остаются постоянными.

Литература

- [1] Э. Харт, М. Анбар. Гидратированный электрон. Атомиздат, М., 1973.
- [2] Ю. Т. Мазуренко, В. К. Мухоморов. Опт. и спектр., 41, № 1, 1976.
- [3] J. Jortner, S. A. Rice, E. G. Wilson. Proc. Weyl Conf. Metal Ammonia Solution, Lille (1962), ed. by G. Lepoutre, M. J. Sienko, 1963.
- [4] Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев. Новые свойства жидкости. «Наука», М., 1971.
- [5] Я. Ю. Ахадов. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. Изд. Стандартов, М., 1972.
- [6] В. А. Михайлов. Ж. структ. хим., 8, 189, 1967.
- [7] Справочник химика, т. 1. «Химия», Л., 1971.
- [8] M. Gold, W. L. Jolly. Inorg. Chem., 1, 818, 1962.

Поступило в редакцию 25 марта 1976 г.

³ В рассматриваемой модели локализации дополнительного электрона действие электрического поля ионов или добавление неэлектролита (одноатомные спирты) должно сдвигать максимум полосы поглощения в сторону коротких длин волн, так как для дипольных жидкостей эти факторы действуют аналогично увеличению давления и уменьшению температуры, способствуя стабилизации квазикристаллической структуры (уменьшение энтропии системы). В этой связи представляет интерес исследование спектров $e_{\sigma q}^-$ в магнитно обработанной воде, которая способствует процессу кристаллизации [4].