

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОНА, СОЛЬВАТИРОВАННОГО В ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Г. Н. Чуев*

*Институт математических проблем биологии Российской академии наук
142292, Пущино, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 10 сентября 1998 г.

Исследовано поведение электрона, сольватированного в электролите. Формализм теории основан на вариационной оценке континуальных интегралов, он сводит задачу к исследованию самосогласованного среднего поля, создаваемого ионами и электроном. Использование групповых разложений Майера позволяет учесть короткодействующие взаимодействия и найти выражения для эффективного потенциала электрона и бинарных корреляционных функций электрон — ион, электрон — нейтральный атом в зависимости от макро- и микроскопических параметров электролитов. В пределе высоких концентраций ионов поведение электрона определяется только кулоновским взаимодействием, которое приводит к образованию состояния поляронного типа. Это состояние электрона слабо зависит от термодинамических параметров электролита. В противоположном пределе низких концентраций электрон образует состояние типа полости. Наличие ионов приводит к дополнительной локализации электрона и экспериментально проявляется как сдвиг полосы поглощения в сторону больших энергий. Полученная оценка этого сдвига для гидратированного электрона согласуется с экспериментальными данными.

1. ВВЕДЕНИЕ

Сольватированный электрон — избыточный электрон, находящийся в жидкой или газообразной средах и не образующий химических связей, — является объектом как интенсивного теоретического исследования, так и численного моделирования (см. обзоры [1–5]). Такая смешанная квантовоклассическая система удобна для демонстрации возможностей различных численных методов (квантовая молекулярная динамика, метод интегралов по путям, различные комбинированные схемы). В последнее время появилось большое число работ [6–13] (см. также обзоры [14, 15]), где проблема сольватированного электрона рассматривается на основе статистической теории.

В настоящий момент существуют развитые экспериментальные методы и накоплен большой экспериментальный материал о поведении сольватированного электрона в различных средах [16–21]. Среди всего разнообразия этих экспериментальных фактов особо выделяется поведение электрона в жидких электролитах, где конкурируют два типа взаимодействий: дальнодействующее кулоновское притяжение и короткодействующее отталкивание между электроном и частицами жидкости. Эта конкуренция приводит к тому, что поведение электрона, сольватированного в электролите, существенно зависит от концентрации ионов и принципиально различно для сильных и слабых электролитов.

Данная статья посвящена статистической теории электрона, сольватированного в электролите. Формализм этой теории, основанный на методе континуальных интегра-

* E-mail: chu@impb.serpukhov.su

лов, позволяет свести задачу к исследованию самосогласованного среднего поля, создаваемого электроном, а затем использовать статистические подходы, разработанные в теории жидкости. С помощью вариационных оценок континуальных интегралов удастся определить физику поведения электрона на микроскопическом уровне и получить «почти аналитически» зависимости структурных и энергетических характеристик сольватированного электрона от макро- и микроскопических параметров жидкости (плотности, температуры, давления, размера и заряда молекул, и т. д.).

В разд. 2 изложен формализм метода, сводящий проблему к исследованию большой статистической суммы системы, которая определяется через континуальный интеграл по электрическому полю, индуцируемому зарядами в жидкости. В разд. 3 оценка этого интеграла проводится в приближении среднего поля, что позволяет определить эффективный потенциал для сольватированного электрона, а также бинарные функции электрон — ион и электрон — нейтральный атом в зависимости от состояния электролита. Два предельных случая — низких и высоких концентраций ионов в электролите — рассматриваются соответственно в разд. 4 и 5. Использование различных приближений для бинарных корреляционных функций, таких как приближение хаотических фаз, гиперцепное, или приближение Перкуса—Йевики, дает возможность определить поведение электрона в этих двух предельных случаях и установить связь между состоянием электрона и термодинамическими параметрами электролита. Раздел 6 посвящен обсуждению полученных результатов. В Приложении представлен вывод для выражения большой статистической суммы через континуальный интеграл по электрическому полю.

2. ФОРМАЛИЗМ МЕТОДА

Рассмотрим электрон, сольватированный в классической жидкости. Атомы жидкости, с которыми взаимодействует этот электрон, создают для него сложное потенциальное поле. Детальное рассмотрение этого поля является чрезвычайно сложной задачей. Однако наличие большого параметра \tilde{N} — числа взаимодействующих атомов жидкости — позволяет считать это потенциальное поле случайным, провести его самоусреднение и определить поведение сольватированного электрона в зависимости от усредненных параметров жидкости. В таком статистическом подходе задача сводится к расчету большой статистической суммы. Для электрона, сольватированного в классической жидкости, большая статистическая сумма Ξ может быть записана через конфигурационный интеграл, зависящий от конфигурации классических частиц: $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots = \mathbf{R}^{\{N\}}$, и континуальный интеграл по координате электрона $\mathbf{r}(\tau)$:

$$\Xi = \sum_{N \geq 0} \frac{z^N}{N!} Q_{N+1}, \quad z = \left(\frac{2\pi M}{\beta} \right)^{-3/2} \exp(\beta\mu)V, \quad (1)$$

$$Q_{N+1} = \int D[\mathbf{r}(\tau)] \int d\mathbf{R}^{\{N\}} \exp \left\{ -\beta U_{ss} - \int_0^\beta d\tau \left[\frac{1}{2} \dot{\mathbf{r}}^2(\tau) + \sum_i^N u(\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{R}_i) \right] \right\}.$$

Здесь $U_{ss}(\mathbf{R}^{\{N\}})$ — потенциал взаимодействия между частицами жидкости, $u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ — парный потенциал взаимодействия электрона с одной частицей жидкости, \mathbf{R}_i — коор-

дината i -ой классической частицы. В приведенном соотношении $k_B T = 1/\beta$ — температура (мы используем систему единиц, в которой $\hbar = 1$, $m = 1$, $e = 1$), V — объем системы, μ и M — химический потенциал и масса частиц.

Задача об определении состояния сольватированного электрона сводится к вычислению интеграла (1). Размерность этого интеграла очень велика. Поэтому основная проблема теоретического анализа заключается в разумном уменьшении этой размерности при сохранении всех интересных физических свойств исследуемой системы.

Мы будем предполагать, что жидкость, в которой сольватирован электрон, является электролитом с плотностью ρ . Этот электролит содержит как частицы с зарядом ± 1 , относительное число которых c , так и нейтральные атомы, плотность которых $(1-c)\rho$, а координаты — \mathbf{R}_{i0} . Потенциал взаимодействия U_{ss} включает короткодействующую отталкивающую часть U_s типа потенциала твердых сфер и дальнедействующее кулоновское взаимодействие $u_{\pm q} = \pm u_q = \pm 1/|\mathbf{R}_{iq} - \mathbf{R}_{jq}|$ для заряженных частиц с координатами \mathbf{R}_{iq} и \mathbf{R}_{jq} и зарядами ± 1 . Для упрощения выкладок мы полагаем, что диэлектрическая проницаемость растворителя $\epsilon_0 = 1$. Влияние $\epsilon_0 \neq 1$ можно учесть путем перенормировки заряда $q^2 \rightarrow q^2 \epsilon_0^{-1}$.

В данной статье мы ограничимся исследованием только двух типов электрон-атомных взаимодействий: короткодействующего отталкивающего потенциала u_0 между электроном и нейтральной частицей и кулоновского взаимодействия $u_{e\pm}$ между электроном и заряженной частицей:

$$\begin{aligned} u_0(r \leq d) &= V_0 > 0, & u_0(r > d) &= 0, \\ u_{e\pm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{iq}) &= \pm |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{iq}|^{-1}. \end{aligned} \quad (2)$$

Состояние сольватированного электрона мы будем характеризовать волновой функцией $\phi(\mathbf{r})$. Для простых оценок мы будем использовать волновую функцию гауссова вида:

$$\phi(\mathbf{r}) = (2\alpha/\pi)^{3/2} \exp[-\alpha^2 r^2]. \quad (3)$$

Заметим, что для сольватированного электрона в силу короткодействия $d\alpha \ll 1$.

Обратим внимание на то, что параметр $\tilde{N}^{-1} = \rho\alpha^{-3} \ll 1$, так как сольватированный электрон взаимодействует с большим числом частиц жидкости. В противном случае состояние электрона необходимо рассчитывать не статистическими методами, а квантово-химически.

Первый этап уменьшения размерности интеграла (1) состоит в том, чтобы перейти от континуального интеграла по координате электрона $\mathbf{r}(\tau)$ к усреднению по электронному распределению. В результате получим

$$Q_{N+1} = \int d\mathbf{R}^{\{N\}} \exp \left\{ -\beta U_{ss}(\mathbf{R}^{\{N\}}) - \beta T_e - \beta \sum_i^{cN} U_{e\pm}(\mathbf{R}_{iq}) - \beta \sum_i^{(1-c)N} U_0(\mathbf{R}_{i0}) \right\}, \quad (4)$$

где T_e — кинетическая энергия электрона, а $U_{e\pm}$ и U_0 определяются как

$$\begin{aligned} U_{e\pm}(\mathbf{R}_{iq}) &= \pm \int \phi^2(\mathbf{r}) |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{iq}|^{-1} d\mathbf{r}, \\ U_0(\mathbf{R}_{i0}) &= \int \phi^2(\mathbf{r}) u_0(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i0}|) d\mathbf{r} \simeq 4\pi V_0 \phi^2(R_{i0}) d^3/3, \end{aligned} \quad (5)$$

причем выбор знака $U_{e\pm}$ зависит от заряда иона. Последние два члена в (4) можно рассматривать как дальнедействующую ($U_e = (U_{e+} - U_{e-})/2$) и короткодействующую (U_0) части внешнего поля, которое действует на электролит. Таким образом, задача сводится к определению статистической суммы для электролита во внешнем поле $U_e + U_0$.

Для вычисления Ξ проведем преобразование (см. Приложение) и выразим большую статистическую сумму через континуальный интеграл по электрическому полю Ψ :

$$\Xi = \Xi_0 \int D[\Psi] \exp[-\beta\Omega\{\Psi, \phi\}], \quad (6)$$

$$\Omega = T_e + \frac{1}{2}(\Psi - U_e) * u_q^{-1} * (\Psi - U_e) - \beta^{-1}\delta N(\Psi, U_0), \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \delta N(\Psi, U_0) = & c\rho * f_q + \frac{c^2\rho^2}{2!} f_q * h_s * f_q + (1-c)\rho * f_s + \\ & + \frac{(1-c)^2\rho^2}{2!} f_s * h_s * f_s + \frac{2c(1-c)\rho^2}{2!} f_q * h_s * f_s. \end{aligned} \quad (8)$$

В этих соотношениях Ξ_0 — нормировочная константа, Ω — термодинамический потенциал, $u_q^{-1} = -\Delta(\mathbf{r})$ — обратный оператор к $u_q(\mathbf{r})$, знак * означает конволюционное интегрирование:

$$y * x \equiv \int x(\mathbf{r}_1)y(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1.$$

В соотношении (8) $h_s(\mathbf{r})$ — полная корреляционная функция плотность—плотность для жидкости из твердых сфер, а f_q и f_s — функции Майера:

$$f_q = \frac{1}{2} [\exp(e\beta\Psi) + \exp(-e\beta\Psi) - 2], \quad f_s = \exp(-\beta U_0) - 1. \quad (9)$$

В соотношении (7) величина δN — это изменение в распределении частиц, вызванное наличием внешнего поля. Второй член в (7) можно переписать в следующем виде:

$$(\Psi - U_e) * u_q^{-1} * (\Psi - U_e) = \int (\nabla\Psi)^2 d\mathbf{r} + \int \frac{\phi^2(\mathbf{r}_1)\phi^2(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r} + \int \Psi(\mathbf{r})\phi^2(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (10)$$

В таком виде физический смысл этих вкладов достаточно ясен. Первое слагаемое в (10) отвечает внутренней энергии электрического поля, создаваемого всеми зарядами в электролите. Второе слагаемое — это энергия электрона в поле, создаваемом самим электроном, а последний член — это энергия избыточного заряда с распределением плотности $\phi^2(\mathbf{r})$ в поле $\Psi(\mathbf{r})$.

На первый взгляд кажется, что мы усложнили задачу, записав большую статистическую сумму в виде бесконечномерного континуального интеграла. Однако, в отличие от континуального интеграла в (1), интеграл (6) в явном виде определяет зависимость статистической суммы от классического электрического поля Ψ . Это поле по своей сути является коллективной переменной, а для вычисления (6) могут быть использованы оценки многомерных интегралов, в частности метод перевала.

3. ПРИБЛИЖЕНИЕ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

Избыточный электрон индуцирует в электролите среднее электрическое поле $\bar{\Psi}$, фурье-компоненты которого связаны с внешним полем U_e через диэлектрическую проницаемость ϵ , т. е. $\bar{\Psi}(\mathbf{k}) = \epsilon^{-1}(\mathbf{k})U_e(\mathbf{k})$. Так как согласно (5) $U_e \propto \alpha$, показатели экспоненты в (6) содержит параметр $\beta\alpha$, который велик в нашем случае, $\beta\alpha \gg 1$. Поэтому оценку (6) будем проводить методом перевала, который определяет среднее поле $\bar{\Psi}$ такое, что

$$\left. \frac{\partial \Omega}{\partial \bar{\Psi}} \right|_{\Psi = \bar{\Psi}} = 0. \quad (11)$$

Тогда из (7) и (8) получим нелинейное дифференциальное уравнение типа Пуассона—Больцмана:

$$u_q^{-1} * (\bar{\Psi} - U_e) = \frac{c\rho}{2} (\exp[-\beta\bar{\Psi}] - \exp[\beta\bar{\Psi}]) (1 + c\rho h_s * f_q + (1 - c)\rho h_s * f_s). \quad (12)$$

Определим бинарные корреляционные функции $g_{e+}(r)$, $g_{e-}(r)$ и $g_{e0}(r)$, которые описывают вероятность найти соответствующий ион или нейтральный атом на расстоянии r от центра локализации электрона:

$$g_{e\pm}(r) = -\frac{\partial \ln Q_{N+1}}{\partial \beta U_{e\pm}} = \exp(\pm\beta\bar{\Psi}) (1 + \rho h_s * f_q + (1 - c)\rho h_s * f_s), \quad (13)$$

$$g_{e0} = -\frac{\partial \ln Q_{N+1}}{\partial \beta U_0} = \exp(-\beta U_0) [1 + (1 - c)\rho h_s * f_s + c\rho h_s * f_q].$$

Соотношение (12) можно переписать в виде

$$\bar{\Psi} = U_e - \rho_q * u_q, \quad (14)$$

где мы ввели плотность заряда $\rho_q(\mathbf{r}) = c\rho g_{eq}(\mathbf{r})/2 = c\rho(g_{e+}(\mathbf{r}) - g_{e-}(\mathbf{r}))/2$. Уравнение (14) определяет среднее поле $\bar{\Psi}(r)$ через внешнее поле U_e , зависящее от распределения электронной плотности $\phi^2(r)$ и корреляционных функций $g_{e+}(\mathbf{r})$, $g_{e-}(\mathbf{r})$, связанных со средним полем $\bar{\Psi}(r)$ соотношением (13). Интегральное уравнение (14) является аналогом соотношения Орнштейна—Цернике. Для его решения требуется дополнительное замыкание (13). В статистической физике существуют различные модификации этого замыкания: приближение Перкуса—Йефика, гиперцепное приближение и т. д.

Условие минимума вариации термодинамического потенциала по электронному распределению

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \phi} = 0 \quad (15)$$

приводит к нелинейному уравнению Шредингера для волновой функции электрона $\phi(r)$:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + V_{eff}(r, \{\phi\}) + E \right] \phi(r) = 0, \quad (16)$$

где E — электронная энергия, а $V_{eff}(r, \{\phi\})$ — эффективный потенциал для электрона

$$V_{eff}(r, \{\phi\}) = -\rho_q * u_q + (1 - c)\rho g_{e0} * u_0. \quad (17)$$

Соотношения (13), (14) и (16), (17) составляют замкнутую систему уравнений для определения волновой функции электрона $\phi(r)$ в зависимости от термодинамических и структурных параметров электролита: плотности, температуры, концентрации зарядов, размера атомов, структурного фактора и т. д.

Исследование общего случая можно провести только численно. Мы исследуем два предельных случая: слабый ($c \ll 1$) и сильный ($c \simeq 1$) электролиты.

4. СИЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

В этом случае $c \simeq 1$ и влиянием незаряженных частиц жидкости можно пренебречь. Такое состояние соответствует расплавам солей KCl, NaCl и т. д. Дальнейшее исследование зависит от типа аппроксимации для замыкания (13).

4.1. Приближение хаотических фаз

В этом случае, вместо (13) используется его линейная аппроксимация:

$$g_{e\pm} \simeq (1 + \rho h_s)(1 \pm \beta \tilde{\Psi}), \quad (18)$$

которая приводит к решению для фурье-компоненты $\tilde{\Psi}(k)$

$$\tilde{\Psi}(k) = \frac{4\pi\phi^2(k)}{k^2 + \kappa_D^2[1 + \rho h_s(k)]}, \quad \rho_q(k) = \frac{[1 + \rho h_s(k)]\phi^2(k)\kappa_D^2}{k^2 + \kappa_D^2[1 + \rho h_s(k)]}, \quad (19)$$

где $\phi^2(k)$ — фурье-компонента волновой функции электрона, а $\kappa_D = (4\pi\rho\beta)^{1/2}$ — обратный радиус Дебая. Для простейших оценок можно использовать аппроксимацию $1 + \rho h_s(k) \simeq \cos(\sigma k)$, где σ — размер частиц жидкости. Отметим также, что в большинстве жидкостей характерный радиус сольватированного электрона $\alpha^{-1} \sim \sigma \sim 3 \text{ \AA}$, в то время как при температуре $T \sim 300\text{--}1500 \text{ К}$ и $\rho\sigma^3 \sim 0.9$ мы имеем $\sigma\kappa_D = 230\text{--}150 \gg 1$, т. е. приближение сильного электролита соответствует приближению сильной экранировки, для которой

$$\tilde{\Psi}(k \rightarrow 0) \simeq 4\pi\phi^2(0)\kappa_D^{-2}, \quad \rho_q(k \rightarrow 0) \simeq \phi^2(0).$$

Соответственно для $r \rightarrow 0$ можно получить, что

$$g_{e\pm}(r) \simeq 1 \pm \phi^2(r)\rho^{-1}, \quad V_{eff}(r) \simeq - \int \phi^2(r_1)|r - r_1|^{-1} dr_1.$$

Поведение среднего поля $\tilde{\Psi}(r)$ зависит от соотношения размера частиц жидкости и сольватированного электрона. Для случая $\sigma\alpha \ll 1$

$$\tilde{\Psi}(r) \simeq 4\pi\phi^2(r)\kappa_D^{-2}.$$

Для более реальной ситуации, когда $\sigma\alpha \simeq 1$ оценку $\tilde{\Psi}(r)$ можно получить по теории вычетов:

$$\tilde{\Psi}(r) \propto \sin(\pi r/2\sigma)(\kappa_D^2\sigma^2 r)^{-1} + \dots,$$

т. е. поле является осциллирующей функцией с периодом $\sim \sigma^{-1}$.

Используя гауссову аппроксимацию (3) для волновой функции $\phi(r)$, из соотношения (15) получим условие для α :

$$3\alpha a_0 = \pi^{-1/2}, \quad (20)$$

где a_0 — радиус Бора, что дает $\alpha \simeq 0.355 \text{ \AA}^{-1}$ и $T_e = (3/2)\alpha^2 = 0.106 \text{ а.е.}$ Можно показать, что в этом пределе кинетическая T_e , потенциальная Π_e и полная E энергии электрона удовлетворяют вириальному соотношению:

$$|T| : |E| : |\Pi_e| = 1 : 3 : 4. \quad (21)$$

Пользуясь приведенными соотношениями, мы рассчитали указанные энергетические характеристики (T_e , Π_e , E) для электрона, сольватированного в расплаве KCl при $T = 1000 \text{ К}$ (см. таблицу). Отметим, что оценка E , полученная вариационным методом, отличается от оценки $E = -0.324 \text{ а.е.}$, полученной численным решением уравнения Шредингера [22], всего на 2%. Для того чтобы оценить максимум полосы поглощения $E_{max} = E_1 - E$, мы воспользовались данными работы [22], согласно которой для уравнения Шредингера (16) с потенциалом

$$V_{eff}(r) \simeq - \int \phi^2(r) |r - r_1|^{-1} dr_1$$

энергия возбужденного состояния $E_1 = -0.187 \text{ а.е.}$ В таблице также приведены указанные характеристики электрона, полученные в численном расчете интегралов по путям [23] и в RISM (reference interaction site model)-polaron модели [7]. Максимум поглощения был также оценен в [24] методом аналитического продолжения для обобщенной восприимчивости с использованием результатов RISM-polaron модели и данных, полученных из прямого расчета интегралов по путям [23]. В таблице также представлена оценка максимума поглощения, полученная путем численного решения уравнения Шредингера, зависящего от времени [25]. Как видно из таблицы, наша теория очень

Таблица

Кинетическая T_e , потенциальная Π_e и полная E энергии электрона, сольватированного в расплаве KCl, а также максимум полосы поглощения E_{max}

	T_e , а.е.	Π_e , а.е.	E , а.е.	E_{max} , а.е.
Теория				
Приближение хаотических фаз	0.106	-0.424	-0.318	0.131
RISM-polaron [7]	0.120	-0.450	-0.330	0.161 [24]
Моделирование [23]	0.09 ± 0.026	-0.41 ± 0.064	-0.314	0.125 [24] 0.132 [25]
Эксперимент [26]				0.098

хорошо согласуется с данными численного моделирования как по энергии, так и по максимуму поглощения. Однако экспериментальное значение максимума поглощения [26] несколько ниже, чем значения, полученные из теории и моделирования. Отметим, что в приведенных расчетах [7, 23] использовался потенциал $u_{e+}(r)$, отличный от (2), а именно,

$$u_{e+}(r < R_c) = R_c^{-1}, \quad u_{e+}(r \geq R_c) = r^{-1}.$$

Вириальное соотношение (21) для энергий наблюдалось в прямом расчете интегралов по путям для избыточного электрона в расплаве KCl [23]. Точность выполнения соотношений (21) превышала ошибку вычисления самих величин. Численные отклонения от значения $T_e \simeq (3/2)\alpha^2 = 0.106$ а.е. лежат в тех же пределах и связаны с отклонениями взаимодействия электрон — ион u_{e+} при $r \rightarrow 0$ от кулоновского закона.

4.2. Гиперцепное приближение

В этом приближении (13) модифицируется к виду

$$g_{e\pm} \simeq \exp[\pm\beta\tilde{\Psi}] \simeq \exp[\pm\beta(U_e - \rho h_{ss} * \phi^2 * c_e)]. \quad (22)$$

Это соотношение следует из (14), если использовать аппроксимацию

$$\rho_q \simeq \rho h_{ss} * \phi^2,$$

где

$$\rho h_{ss}(k) = -[1 + \rho h_s(k)]\kappa_D^2 / (k^2 + \kappa_D^2[1 + \rho h_s(k)])$$

— полная корреляционная функция электролита. Тогда

$$\rho_q * u_q \simeq \rho h_{ss} * \phi^2 * c_e,$$

где c_e — прямая корреляционная функция электрон—ион.

Для определения $\tilde{\Psi}(r)$ в этом случае необходимо численно решать (14) и (22), это требует отдельного исследования. Здесь мы рассмотрим случай $h_s \equiv 0$. Тогда из (22) найдем

$$g_{e\pm} \simeq \exp[\pm\varphi^2(r)\rho^{-1}]. \quad (23)$$

В этом же пределе можно учесть другие нелинейные поправки. Учитывая, что $\tilde{N}^{-1} \leq 1$, из (13) получим

$$g_{e\pm} \simeq \exp \left[\pm \left\{ \varphi^2(r)\rho^{-1} - \frac{1}{3!}\varphi^6(r)\rho^{-3} + \dots \right\} \right]. \quad (24)$$

Соотношения (23) и (24) лишь изменяют поведение корреляционных функций $g_{e\pm}(r \rightarrow 0)$, однако не влияют на энергетические характеристики и вириальное соотношение (21), а также на средний радиус электронного распределения.

Отметим еще один важный аспект. Количественной мерой, определяющей преобладание эффектов отталкивания или притяжения, является ΔN — изменение среднего числа молекул, связанных на электроде, по сравнению с однородной жидкостью:

$$\Delta N = \int [c\rho(g_{e+} + g_{e-} - 2) + (1 - c)\rho(g_{e0} - 1)] dr. \quad (25)$$

Для гиперцепного приближения в случае сильного электролита $\Delta N > 0$, т.е. преобладают силы притяжения. При этом состояние электрона аналогично поляронному состоянию [27], только вместо «шубы» из фононов электрон связан с ионами, которые образуют кластер.

Короткодействующее отталкивание между частицами жидкости, как и не рассматриваемое в данной статье короткодействующее взаимодействие между ионами и электроном, будут оказывать влияние на поведение сольватированного электрона, однако это влияние будет мало для энергетических характеристик в силу своего короткодействия. Влияние неполярных частиц или частиц с дипольным зарядом будет также слабо, если их концентрация мала.

Таким образом, поведение электрона, сольватированного в сильном электролите, является универсальным и определяется кулоновским взаимодействием. Его характерный размер $\alpha^{-1} = (3\sqrt{\pi})^{-1}a_0 \simeq 3 \text{ \AA}$, а энергетические характеристики удовлетворяют вириальному соотношению (21) и очень слабо зависят от температуры, плотности и других параметров жидкости.

5. СЛАБЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

В этом случае основную роль играет взаимодействие электрона с незаряженными частицами. В пределе $c \rightarrow 0$ из (7) получим

$$\Omega = T_e - \rho * f_s - \frac{1}{2!} f_s * \rho^2 h_s * f_s. \quad (26)$$

Используя оценку (5) для u_0 , найдем условие для радиуса сольватированного электрона:

$$3\alpha \simeq \frac{4\pi C_0 \rho}{\beta \alpha^4}, \quad (27)$$

где $C_0 \sim 1$ — численный параметр. При комнатных температурах и $\rho \sigma^3 \simeq 0.9$ имеем $\alpha \kappa_D^{-1} \gg 1$ при $c \gg 1$, т.е. приближение слабого электролита соответствует слабой экранировке. В этом случае $\Delta N < 0$, т.е. преобладают силы отталкивания и электрон образует полость с характерным радиусом α^{-1} .

Корреляционные функции g_{eq} и g_{e0} определяются из условий

$$g_{eq} \simeq (\exp(\beta\tilde{\Psi}) - \exp(-\beta\tilde{\Psi})) [1 + \rho h_s * f_s],$$

$$g_{e0} \simeq \exp(-\beta U_0) [1 + \rho h_s * f_s], \quad (28)$$

$$\tilde{\Psi}(r) \simeq U_e + \dots \simeq \min(\alpha, r^{-1}).$$

Оценка поведения сольватированного электрона зависит от типа выбранного замыкания. Для приближения хаотических фаз, когда можно воспользоваться аппроксимацией (18), мы получим

$$\tilde{\Psi}(k) = \frac{4\pi\phi^2(k)}{k^2 + \kappa_r^2}, \quad (29)$$

$$\kappa_r^2 = 4\pi\rho\beta(1 + h_s(k)f_s(k)) \simeq 4\pi\rho\beta[1 + h_s(0)f_s(0)],$$

$$g_{eq}(r \rightarrow 0) \simeq \frac{2\beta}{r} \exp[-\kappa_r r], \quad (30)$$

$$V_{eff}(r) \simeq \frac{4\pi}{3} V_0 \rho d^3 g_{e0}(r).$$

Поправки, связанные с наличием заряженных частиц, приведут к изменению радиуса сольватированного электрона, который будет определяться из соотношения

$$3a_0\alpha = \frac{4\pi C_0\rho}{\beta\alpha^4} + \frac{c\kappa_r^2}{2\sqrt{\pi}\alpha^2} - \frac{4\pi C_0c\rho}{\beta\alpha^4}. \quad (31)$$

Легко видеть, что последний член мал по сравнению со вторым, их отношение $\sim (\beta\alpha)^{-2} \ll 1$ для обычных температур. Таким образом, введение заряженных частиц приводит к уменьшению радиуса сольватированного электрона, т. е. ведет к дополнительной локализации и увеличению его кинетической энергии. В эксперименте это должно наблюдаться как сдвиг полосы поглощения в коротковолновую сторону.

В гиперцепном приближении $g_{e\pm} \simeq \exp(\pm\beta U_e)$, что приводит к $g_{e+}(r \rightarrow 0) \simeq \delta(r)$, т. е. происходит локализация электрона на положительном поле и возникновение химической связи. Этот результат является следствием пренебрежения короткодействующими силами взаимодействия между электроном и ионами. Наличие даже слабого потенциала отталкивания будет приводить к размазыванию электронной плотности. Строго говоря, задачу о комплексе электрон—ион надо рассматривать квантовохимически.

В целом расчет спектра поглощения избыточного электрона в слабом электролите требует детального учета вкладов короткодействующих сил, дебаевского экранирования, электронной поляризации, дипольных взаимодействий и т. д. При численном моделировании гидратированного электрона [28] была отмечена корреляция между энергией максимума поглощения E_{max} и радиусом гидратации электрона r_h , которую мы аппроксимируем как $E_{max} \propto r_h^{-1}$. С учетом этого факта и соотношения (31) получим, что относительный сдвиг максимума поглощения ΔE_{max} зависит от отношения радиуса Дебая и радиуса гидратации электрона:

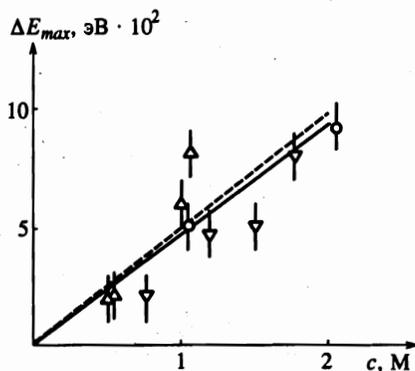
$$\frac{\Delta E_{max}}{E_{max}} = \frac{2}{9\sqrt{\pi}} c\kappa_D^2 r_h^2 = \frac{8\sqrt{\pi}}{9\epsilon_0} c\beta\rho r_h^2. \quad (32)$$

Здесь мы учли, что

$$r_h^2 = \int r^2 \phi^2(r) dr = 3/4\alpha^2$$

и диэлектрическая проницаемость растворителя $\epsilon_0 \neq 1$. Используя для воды экспериментальное значение $E_{max} = 1.72$ эВ и величину радиуса гидратации $r_h = 2.05 \pm 0.1$ Å, полученную при численном моделировании [28], найдем, что при комнатных температурах

$$\frac{\Delta E_{max}}{c} = (4.9 \pm 0.5) \cdot 10^{-2} \text{ эВ/М.}$$



Экспериментальные данные по сдвигу максимума поглощения гидратированного электрона в водных растворах LiCl (∇), MgCl₂ (○), LiClO₄ (Δ) в зависимости от концентрации раствора [29]. Сплошная линия соответствует линейной аппроксимации этих данных, штриховая линия — теоретическая оценка

На рисунке приведены экспериментальные значения (символы) для сдвига максимума поглощения гидратированного электрона в водных растворах LiCl, MgCl₂, LiClO₄ в зависимости от концентрации раствора [29] для $c \leq 2.1$ М. Аппроксимируя эти данные линейной зависимостью, получим

$$\frac{\Delta E_{max}}{c} = (4.6 \pm 1.7) \cdot 10^{-2} \text{ эВ/М}$$

(на рисунке эта зависимость показана сплошной линией), что находится в очень хорошей согласии с теоретической оценкой (штриховая линия). Таким образом, при низких концентрациях ионов относительный сдвиг максимума поглощения для гидратированного электрона полностью определяется дебаевским экранированием в соответствии с (32). При более высоких концентрациях параметр $\alpha\kappa_D^{-1} \sim 1$ и требуется учет дополнительных членов в (31). В эксперименте при концентрациях $c \geq 2.1$ М [29] это приводит к немонотонной зависимости $\Delta E_{max}(c)$, связанной со структурными перестройками (полярная жидкость—концентрированный электролит) вокруг электрона.

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Используя статистический подход, мы рассмотрели поведение электрона, сольватированного в электролите. В случае сильного электролита в пределах высоких концентраций ионов это поведение определяется только кулоновским взаимодействием, которое приводит к кластеризации положительных ионов на электроне и образованию локализованного состояния электрона типа полярона. Это состояние электрона слабо зависит от температуры, концентрации ионов и других параметров жидкости. Проведенные нами вариационные оценки энергии электрона и максимума полосы поглощения хорошо согласуются с данными по численному моделированию электрона, сольватированного в расплаве KCl [23], однако имеется различие между этими данными и экспериментом. Кроме того, в эксперименте наблюдается изменение максимума полосы поглощения в ряду щелочно-галоидных расплавов: он уменьшается от 2.2 эВ (LiCl) до 1.07 эВ (CsCl) [26]. Этот факт вряд ли может быть объяснен с помощью рассмотренной простой модели. На наш взгляд, указанное различие вызвано прежде всего пренебрежением в расчетах эффектами, связанными с электронной поляризацией среды, а также отличием потенциала взаимодействия электрон-ион от кулоновского.

В противоположном пределе низких концентраций электрон образует состояние типа полости, характерный размер которой определяется параметром $\alpha \propto \rho^{1/5} \beta^{-1/5}$. Такое поведение является типичным для электрона в неупорядоченных системах с короткодействующим потенциалом [30]. Введение небольшого числа заряженных частиц приводит к дополнительной локализации электрона и должно проявляться в эксперименте как сдвиг полосы поглощения в сторону больших энергий. Подобного рода сдвиг полосы поглощения был теоретически исследован в [31, 32] и экспериментально наблюдается в воде [33] при увеличении концентрации ионов. Проведенная нами оценка относительного сдвига максимума поглощения для гидратированного электрона хорошо количественно согласуется с этими экспериментальными данными.

Математической основой развитого метода является преобразование большой статистической суммы в континуальный интеграл по электрическому полю, индуцируемому зарядами в электролите. По-видимому, впервые такое преобразование было проведено в [34]. Оно было использовано в [35] для определения термодинамических и структурных параметров классической системы, находящейся в дальнедействующем поле. Использование метода групповых разложений Майера позволяет включить в рассмотрение также короткодействующие взаимодействия и получить соотношения для эффективного потенциала сольватированного электрона, его свободной энергии, а также бинарных функций электрон—ион, электрон—нейтральный атом. Формализм разделения коротко- и дальнедействующих взаимодействий в проведенном преобразовании подробно исследован в [36] с помощью диаграммной техники.

В разд. 2 мы сразу перешли к описанию электрона через функцию распределения электронной плотности, а затем провели указанное преобразование. Строго говоря, необходимо было сделать наоборот: сначала провести преобразование, а затем проводить оценку континуального интеграла по координате электрона. Если бы мы ограничивались только квадратными членами по полю, т. е. использовали приближение хаотических функций, то тогда континуальный интеграл по полю можно было бы вычислить аналитически и найти в явном виде химический потенциал электрона. Именно такой метод послужил основой теории RISM-polaron [6]. Эта теория была использована для расчета поведения электрона, сольватированного в расплаве KCl [7]. Последнее означает, что при усреднении мы фактически рассматриваем только диагональные элементы матрицы плотности $\rho(r, r) \propto \phi^2(r)$ и пренебрегаем недиагональными. Поэтому порядок преобразований значения не имеет. Учет влияния недиагонального беспорядка становится важным в случае доминирования короткодействующего притяжения ($u_0 < 0$).

На наш взгляд, предложенный статистический метод является мощным средством, для того чтобы рассчитывать на микроскопическом уровне структурные и термодинамические параметры квантовой частицы, сольватированной в классической жидкости. Он позволяет определить самосогласованным образом поведение квантовой частицы в зависимости от молекулярной структуры среды и ее термодинамического состояния.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Преобразование большой статистической суммы

Для простоты выкладок мы будем предполагать, что массы и химические потенциалы атомов и ионов одинаковы. Введем обобщенную плотность заряда $\rho_q(r)$ и нейтральных атомов $\rho_0(r)$:

$$\rho_q(r) = \sum_i^{cN} \delta(r - R_{iq}), \quad \rho_0(r) = \sum_i^{(1-c)N} \delta(r - R_{i0}). \quad (\text{П.1})$$

Тогда большую статистическую сумму Ξ можно представить в виде

$$\Xi = \sum_{N>0} \frac{z^N}{N!} \int d\mathbf{R}^{(N)} \exp \left[-\beta(T_e + U_e * \rho_q + \rho_q * \frac{u_q}{2} * \rho_q + U_0 * \rho_0 + U_s) \right]. \quad (\text{П.2})$$

В этом соотношении

$$d\mathbf{R}^{(N)} \equiv d\mathbf{R}_{iq}^{(cN)} d\mathbf{R}_{i0}^{((1-c)N)},$$

а короткодействующий потенциал U_s зависит как от конфигурации ионов $R_{i0}^{(cN)}$, так и нейтральных частиц $R_{i0}^{((1-c)N)}$. Для потенциала $A(r)$, принадлежащего к классу функций L_2 , можно провести преобразование Фурье для экспоненты от квадратичной формы [37]:

$$\exp \left[\frac{1}{2} \rho_q * A * \rho_q \right] = \left\{ \int D[\Psi] \exp \left[-\frac{1}{2} \Psi * A^{-1} * \Psi \right] \right\}^{-1} \times \\ \times \int D[\Psi] \exp \left[-\frac{1}{2} \Psi * A^{-1} * \Psi + \rho_q * \Psi \right]. \quad (\text{П.3})$$

Кулоновский потенциал $u_q(r)$ относится к указанному классу функций, и для него существует обратный оператор $u_q^{-1}(r) = -\Delta(r)$. Тогда из (П.2) получим

$$\Xi = \Xi_0 \int D[\Psi] \exp \left[-\beta T_e - \frac{1}{2} \beta (\Psi - U_e) * u_q^{-1} * (\Psi - U_e) \right] I(\Psi, U_0), \\ I(\Psi, U_0) = \sum_{N \gg 0} \frac{z^N}{N!} d\mathbf{R}^{(N)} \exp \left[-\sum_i^{cN} \pm \beta \Psi(R_{iq}) - \sum_i^{(1-c)N} \beta U_0(R_{i0}) - \beta U_s \right]. \quad (\text{П.4})$$

Последнее соотношение преобразуется к виду

$$I = \sum_{N>0} \int d\mathbf{R}^{(N)} \frac{z^N}{N!} \prod_k^{cN} \exp[\pm \beta \Psi_{kq}] \prod_m^{(1-c)N} \exp[-\beta U_{m0}] \exp[-\beta U_s]. \quad (\text{П.5})$$

Введем n -частичные корреляционные функции электролита $\rho_q^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$, которые характеризуют вероятность найти ионы в точках r_1, \dots, r_n для жидкости из твердых сфер [38]:

$$\rho_q^{(n)}(r_1, \dots, r_n) \propto \sum_{N>0} \frac{z^{N-n}}{(N-n)!} \int \exp[-\beta U_s] d\mathbf{R}^{(N-n)}. \quad (\text{П.6})$$

Аналогично можно определить корреляционные функции $\rho_0^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$ для нейтральных атомов и т. д. Используя групповые разложения Майера, соотношение (П.5) можно преобразовать к виду

$$I = 1 + f_q * \rho_q^{(1)} + f_s * \rho_0^{(1)} + \frac{1}{2!} f_q * \rho_q^{(2)} * f_q + \frac{1}{2!} f_s * \rho_0^{(2)} * f_s + \\ + \frac{2}{2!} f_s * \rho_{0q}^{(2)} * f_q + \dots + \frac{1}{n!} f_q * \rho_q^{(n)} * f_q \dots * f_q + \dots \quad (\text{П.7})$$

Учтем, что

$$\rho_q^{(1)} = c\rho, \quad \rho_0^{(1)} = (1-c)\rho, \quad \rho_q^{(2)}(r) = c^2\rho^2[1 + h_s(r)],$$

$$\rho_0^{(2)}(r) = (1-c)^2\rho^2[1 + h_s(r)], \quad \rho_{0q}^{(2)}(r) = (1-c)c\rho^2[1 + h_s(r)],$$

где $h_s(r)$ — полная функция распределения для жидкости из твердых сфер. Соотношение (П.7) можно записать в экспонентной форме:

$$I = \exp \left[c\rho * f_q + (1-c)\rho * f_s + \frac{c^2\rho^2}{2!} f_q * h_s * f_q + \frac{(1-c)^2\rho^2}{2!} f_s * h_s * f_s + \right. \\ \left. + \frac{2(1-c)\rho^2}{2!} f_s * h_s * f_q + a(h_s^{(3)}, \dots) \right]. \quad (\text{П.8})$$

В этом соотношении $a(h_s^{(3)}, \dots)$ — член, включающий свертки от неприводимых корреляционных функций для жидкости из твердых сфер третьего порядка и выше. Пренебрегая этими неприводимыми корреляциями, получим формулу (7).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-01-01154).

Литература

1. J. Jortner and N. R. Kestner, *Electrons in Fluids*, Springer, Berlin (1973).
2. L. Kevan and B. Webster, *Electron-Solvent and Anion-Solvent Interactions*, Elsevier, Amsterdam (1976).
3. L. Kevan and D. F. Feng, *Chem. Rev.* **80**, 1 (1980).
4. E. M. Itskovitch, A. M. Kuznetsov, and J. Ulstrup, in *The Chemical physics of solvation*, ed. by R. R. Dogonadze, E. M. Itskovitch, E. Kalman, A. A. Kornyshev, and J. Ulstrup, Elsevier, Amsterdam (1988).
5. C. Ferradini and J. P. Jay-Gerin, *Excess Electrons in Dielectric Media*, CRC Press, Boca Raton (1991).
6. D. Chandler, Y. Singh, and D. M. Richardson, *J. Chem. Phys.* **81**, 1975 (1984).
7. G. Malescio and M. Parrinello, *Phys. Rev. A* **35**, 897 (1987).
8. M. R. Shaw and D. Thirumalai, *J. Chem. Phys.* **93**, 3450 (1990).
9. J. Zhu and R. Cukier, *J. Chem. Phys.* **99**, 5384 (1993).
10. S. Miura and F. Hirata, *J. Phys. Chem.* **98**, 9649 (1994).
11. Г. Н. Чуев, *ЖЭТФ* **105**, 626 (1994).
12. G. N. Chuev, *Physica D* **83**, 68 (1995).
13. Г. Н. Чуев, *Изв. Акад. наук, сер. физ.* **61**(9), 1770 (1997).
14. D. Chandler and K. Leung, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **45**, 1500 (1994).
15. Г. Н. Чуев, *УФН* **169**(1) (1999).
16. Э. Дж. Харт, М. Анбар, *Гидратированный электрон*, Атомиздат, Москва (1973).

17. Дж. Томпсон, *Электроны в жидком аммиаке*, Мир, Москва (1979).
18. А. К. Пикаев, *Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей*, Наука, Москва (1986).
19. А. Г. Храпак, И. Т. Якубов, *Электроны в плотных газах и плазме*, Наука, Москва (1981).
20. J. H. Baxendale and F. Busi, *The Study of Fast and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis*, Reidel, Dordrecht (1982).
21. R. M. A. Farhataziz, *Radiation Chemistry: Principles and Applications*, VCH, New York (1987).
22. Н. К. Балабаев, В. Д. Лахно, *О структуре полярона сильной связи*, Препринт ОНТИ НЦБИ, Пушино (1979).
23. M. Parrinello and A. Rahman, *J. Chem. Phys.* **80**, 860 (1984).
24. G. Malescio, *Phys. Rev. A* **36**, 5847 (1987).
25. A. Selloni, P. Carnevali, R. Car, and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 833 (1987).
26. J. F. Rounsaville and J. J. Lagowski, *J. Phys. Chem.* **72**, 1111 (1968).
27. В. Д. Лахно, Г. Н. Чуев, *УФН* **165**, 285 (1995).
28. P. J. Rossky and J. Schnitker, *J. Phys. Chem.* **92**, 4277 (1988).
29. И. В. Крейтус, Д. А. Строне, *Химия высоких энергий* **23**, 218 (1989).
30. И. М. Лифшиц, *УФН* **83**, 617 (1964).
31. V. D. Lakhno and O. V. Vasil'ev, *Chem. Phys. Lett.* **177**, 147 (1991).
32. V. D. Lakhno and O. V. Vasil'ev, *Phys. Lett. A* **152**, 300 (1991).
33. I. V. Kreitus, *J. Phys. Chem.* **89**, 1987 (1985).
34. Д. Н. Зубарев, *ДАН СССР* **95**(4), 757 (1954).
35. A. L. Kholodenko, *J. Chem. Phys.* **91**, 4849 (1989).
36. И. Р. Юхновский, М. Ф. Головки, *Статистическая теория классических равновесных систем*, Наукова Думка, Киев (1980).
37. М. В. Федорюк, *Метод перевала*, Наука, Москва (1977).
38. Т. Хилл, *Статистическая механика*, Изд. ин. лит., Москва (1960).