

МОДИФИЦИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНА, СОЛЬВАТИРОВАННОГО В ПОЛЯРНОЙ ЖИДКОСТИ

Г. Н. Чуев*, М. В. Федоров**

*Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук
142290, Пущино, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 21 января 2003 г.

Модель самосогласованного поля модифицирована для учета влияния ориентационных корреляций на поведение электрона, сольватированного в полярной жидкости. На основе этой модели проведены расчеты максимума спектра поглощения, а также температурной зависимости этого максимума для электрона, сольватированного в воде и аммиаке. Полученные результаты согласуются как с экспериментальными данными, так и с результатами расчетов методом квантовой молекулярной динамики.

PACS: 31.15.Ne, 31.70.Dk, 78.40.Dw, 61.25.Em

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к проблеме избыточных электронов, сольватированных в полярной жидкости, не ослабевает уже несколько десятилетий [1–4]. Такое внимание к этой проблеме обусловлено тем, что, с одной стороны, имеется огромный объем экспериментальных данных о влиянии полярной жидкости на поведение и характеристики сольватированных электронов [5–7], с другой стороны, избыточные электроны в жидкости являются простейшим примером квантово-классической системы. Сольватированный электрон может служить отличным тестом для проверки различных теоретических подходов [8–10]. Однако численное моделирование поведения избыточных электронов в жидкости с учетом детальной микроструктуры среды связано с большими численными затратами. Применение различных подходов статистической физики (группового разложения, использование аппарата корреляционных функций и т. д.) позволяет свести задачу к вычислению средних равновесных характеристик и в ряде случаев заменить этот расчет аналитическими оценками [9, 10]. Фактически проблема может быть переформулирована как задача о самосогласованном расчете эффективного поля, которое определяет как поведение

классического ансамбля частиц жидкости, так и волновую функцию избыточного электрона [10].

Недавно на основе такого подхода мы провели расчеты поведения избыточных электронов в кулоновских жидкостях [11, 12] и рассчитали спектр поглощения электрона, сольватированного в щелочно-галогидных расплавах, а также вариации этого спектра, вызванные изменениями температуры, плотности и состава раствора. Мы проводили эти расчеты в стандартном формате модели среднего поля. Для сильных электролитов этого приближения достаточно, чтобы корректно оценить энергетические и структурные характеристики сольватированного электрона [13], однако для дипольных жидкостей из-за дальнедействующего характера ориентационных корреляций такое приближение приводит к неверной оценке диэлектрических свойств жидкости и вряд ли может быть использовано для расчета параметров сольватированных электронов.

В данной работе мы обобщаем наш подход на полярные жидкости. Основная сложность в исследовании таких систем состоит в том, что для них требуется учет ориентационных корреляций между частицами жидкости. Поэтому цель данной работы — разработать модифицированную модель среднего поля для расчета характеристик электрона, сольватированного в полярной жидкости. Статья построена следующим образом. В разд. 2 мы кратко излагаем тео-

*E-mail: genchuev@rambler.ru

**E-mail: maximfedorov@rambler.ru

рию, а в разд. 3 приводим результаты и обсуждаем расчеты сольватированного электрона для полярных жидкостей с параметрами, характерными для воды и аммиака.

2. ТЕОРИЯ

Рассмотрим избыточный электрон в полярной жидкости с плотностью n_0 , состоящей из классических частиц с дипольным моментом \mathbf{m} . Поведение такой системы определяется большой статистической суммой Ξ ,

$$\Xi = \left\langle \left\langle \exp[-\beta(T + \sum_i^N u_{ej}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i, \mathbf{w}_i) + \mu \sum_{i \neq j}^N u_{ss}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) - \mu N)] \right\rangle_e \right\rangle_S, \quad (1)$$

где символы $\langle \dots \rangle_e$ и $\langle \dots \rangle_S$ означают усреднение соответственно по электронной координате и по классическим степеням свободы, причем последние включают как координаты центров масс частиц жидкости $\mathbf{R}^{\{N\}} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N\}$, так и ориентации их дипольных моментов $\mathbf{w}^{\{N\}} = \{\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_N\}$. В соотношении (1) β — обратная температура, T — кинетическая энергия электрона, μ — химический потенциал частиц жидкости, u_{ss} — потенциал взаимодействия между частицами жидкости и u_{ej} — потенциал электрон-растворитель, причем предполагается, что эти потенциалы являются парными.

В случае, когда основное состояние электрона является доминирующим, усреднение по электронной координате можно свести к усреднению по волновой функции $\phi(\mathbf{r})$ основного состояния электрона [25]. Фактически это приводит к замене в (1) потенциала u_{ej} его средним значением:

$$\langle u_{ej}(\mathbf{R}, \mathbf{w}) \rangle_e = \int u_{ej}(\mathbf{r} - \mathbf{R}, \mathbf{w}) \phi^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2)$$

Этот потенциал $\langle u_{ej}(\mathbf{R}, \mathbf{w}) \rangle_e$ можно рассматривать как некоторое внешнее поле, которое действует на ансамбль классических частиц. Источником этого внешнего поля является избыточный электрон. Таким образом, задача может быть сведена к оценке большой статистической суммы для классической жидкости во внешнем потенциале. Получив такую оценку, мы должны провести самосогласованные вычисления электронной плотности $n_e(\mathbf{r}) = \phi^2(\mathbf{r})$ для избыточного электрона, который индуцирует это поле.

В общем случае потенциал u_{ej} включает как электростатическое взаимодействие, так и короткодействующую компоненту. Эти вклады по-разному действуют на растворитель. Короткодействующая компонента приводит к образованию полости (сольватобонный эффект), в то время как дальнедействующая вызывает поляризацию среды и ориентационное упорядочивание частиц жидкости. Поскольку размер $r_e = \langle r^2 \rangle_e^{1/2}$ распределения электронной плотности существенно превышает характерный размер изменений короткодействующей компоненты, мы можем характеризовать короткодействующий вклад u_{ec} только одним параметром $a > 0$ и записать $u_{ej}(\mathbf{R}, \mathbf{w})$ в виде

$$u_{ej}(\mathbf{R}, \mathbf{w}) = u_{ec} + \mathbf{m}(\mathbf{w}_j) \nabla \frac{1}{|\mathbf{R}_j|} = a\delta(\mathbf{R}) + \mathbf{m} \nabla \frac{1}{|\mathbf{R}_j|}. \quad (3)$$

Аналогичным образом мы можем выделить в межчастичном потенциале u_{ss} короткодействующую часть u_s и дальнедействующий вклад, обусловленный диполь-дипольным взаимодействием:

$$u_{ss}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j, i - \mathbf{w}_j) = u_s(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + \mathbf{m}(\mathbf{w}_i) \mathbf{M}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \mathbf{m}(\mathbf{w}_j), \quad (4)$$

$$\mathbf{M}(\mathbf{R}) \equiv \frac{3\mathbf{R}\mathbf{R}}{R^5} - \frac{\mathbf{I}}{R^3}, \quad (5)$$

где $\mathbf{M}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$ — тензор дипольных взаимодействий, а \mathbf{I} является единичным тензором второго порядка.

Введем коллективную переменную $n_{es}(\mathbf{R}, \mathbf{w})$ — обобщенную плотность частиц жидкости:

$$n_{es}(\mathbf{R}, \mathbf{w}) = \sum_j^N \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j) \delta(\mathbf{w} - \mathbf{w}_j). \quad (6)$$

Тогда большую статистическую сумму можно переписать в функциональном виде:

$$\Xi = \langle \exp[-\beta E_{solv}[n_{es}]] \rangle_S,$$

$$E_{solv}[n_{es}] = T + n_{es} \cdot \frac{(u_{ss} + \mathbf{m}\mathbf{T}\mathbf{m})}{2} \cdot n_{es} + n_e \cdot \left(u_{ec} + \mathbf{m} \nabla \frac{1}{|\mathbf{R}|} \right) \cdot n_{es} - \mu \cdot n_{es}. \quad (7)$$

В этом соотношении символ « \cdot » означает свертку:

$$a \cdot b \equiv \int a(\mathbf{R}_1 \mathbf{w}_1) b(\mathbf{R} \mathbf{w} - \mathbf{R}_1 \mathbf{w}_1) d\mathbf{R}_1 d\mathbf{w}_1.$$

Наша задача состоит в том, чтобы найти функциональную зависимость $E_{solv}[n_{es}]$ и затем рассчитать распределение частиц жидкости $n_{es}(\mathbf{R}, \mathbf{w})$. Для этого мы должны провести усреднение энергии сольватации E_{solv} , а это в свою очередь требует знания якобиана перехода $J(n_{es}, \mathbf{R}\mathbf{w})$ от координатного представления $\{\mathbf{R}\mathbf{w}\}$ к коллективным переменным n_{es} . Конечно, соотношение (7) формально не упрощает процедуру усреднения, однако билинейная функциональная зависимость $E_{solv}[n_{es}]$ позволяет получить приближенную оценку (7) из физических соображений.

Прежде всего отметим, что поляризация, индуцируемая электроном, вносит основной вклад в энергию сольватации. Таким образом, оценка поляризационных вкладов в (7) позволяет получить и оценку E_{solv} в целом. Для этих целей мы преобразуем (7) в континуальный интеграл по напряженности электрического поля \mathbf{E} (см. Приложение) и затем оценим этот интеграл методом перевала:

$$\exp[-\beta\Omega_{solv}] = \langle \exp[-\beta E_{solv}] \rangle_s \propto \int D[\mathbf{E}] \exp[-\beta S(\mathbf{E})] \approx \exp[-\beta S(\mathbf{E}_m)], \quad (8)$$

где \mathbf{E}_m — напряженность среднего поля, которая определяется из условия экстремума:

$$\frac{\partial S(\mathbf{E} = \mathbf{E}_m)}{\partial \mathbf{E}} = 0.$$

Проводя ряд манипуляций, мы получим явное выражение для термодинамического потенциала:

$$\Omega_{solv}(n_{es}\mu) = -\frac{1}{2}\mathbf{P} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{P} - \beta^{-1}n_0f(n_{es}) \cdot \left(1 + \frac{1}{2!}n_0h_{ss} \cdot f(n_{es})\right), \quad (9)$$

где $h_{ss}(R)$ — корреляционная функция чистого растворителя, обусловленная короткодействующим отталкиванием:

$$n_0^2[1 + h_{ss}(|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|)] = \left\langle \delta(|\mathbf{R} - \mathbf{R}_1|)\delta(|\mathbf{R}' - \mathbf{R}_2|) \times \exp\left[-\frac{\beta}{2}\sum_{mk}^N u_{ss}(|\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_k|)\right] \right\rangle_S. \quad (10)$$

В соотношении (9) $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ — поляризация жидкости, а f является функцией Майера, которые выражаются через обобщенную плотность и напряженность среднего поля:

$$\mathbf{P}(\mathbf{R}) = \int \mathbf{m}(\mathbf{w})n_{es}(\mathbf{R}\mathbf{w})d\mathbf{w}, \quad (11)$$

$$f(n_{es}) = \exp[-\beta(u_{ec} \cdot n_e + \mathbf{m}\mathbf{M} \cdot \mathbf{P} - \mu)] - 1. \quad (12)$$

Вариация функционала Ω_{solv} по отношению к химическому потенциалу μ приводит к соотношению для плотности растворителя $n_{es}(\mathbf{R}\mathbf{w})$:

$$\frac{\delta\Omega_{solv}}{\delta\mu(\mathbf{R}\mathbf{w})} = n_{es}(\mathbf{R}\mathbf{w}) = n_0[1 + h_{es}(\mathbf{R}\mathbf{w})] = n_0[1 + n_0f(n_{es}) \cdot h_{ss}][f(n_{es}) + 1]. \quad (13)$$

Таким образом, комбинируя (12) и (13), мы можем найти $\Omega_{solv}[n_{es}]$. Для определения функционала $\Omega_{solv}[n_{es}]$ требуется также явная зависимость $\mu[n_{es}]$, которую можно получить путем инверсии (13). Однако из-за нелинейности и нелокальности соотношения (13) эту инверсию можно провести лишь с помощью дополнительных приближений. Так, например, в стандартном формате модели среднего поля предполагается, что химический потенциал $\mu = \text{const}$ [15]. Для дипольных жидкостей вследствие дальнедействующего характера ориентационных корреляций такое приближение не вполне корректно из-за неверной оценки диэлектрических свойств жидкости [16].

В принципе, зависимость $\mu[n_{es}]$ можно найти на основе теории функционала плотности [15], в общем случае эта зависимость приводит к интегральным уравнениям типа уравнений Орнштейна–Цернике [16]. Но, по-видимому, самый простой путь решения этой проблемы состоит в использовании локального приближения

$$\beta\mu(\mathbf{R}) \approx \ln\left(\int \exp[\beta\mathbf{m}\mathbf{E}_m]d\mathbf{w}\right). \quad (14)$$

Эта аппроксимация учитывает два физических эффекта: асимптотическое поведение химического потенциала $\mu(R \rightarrow \infty)$ и явление насыщения дипольных ориентаций при $R \rightarrow 0$. В итоге, используя это приближение, мы получим явное выражение для функции Майера через напряженность электрического поля:

$$f_{es}(\mathbf{R}\mathbf{w}) = \frac{\exp[-\beta(u_{ec} \cdot n_e + \mathbf{m}\mathbf{E}_m)]}{\int \exp[-\beta\mathbf{m}\mathbf{E}_m]d\mathbf{w}} - 1. \quad (15)$$

При этом напряженность среднего поля \mathbf{E}_m определяется с помощью уравнения Максвелла (26) и выражается через поляризацию \mathbf{P} , продольная компонента P_r которой, в свою очередь, связана с \mathbf{E}_m следующим соотношением:

$$P_r(R) = -n_0m [\text{cth}(\beta m E_m) - (\beta m E_m)^{-1}] \times [1 + n_0f_{es} \cdot h_{ss}] \exp[-\beta u_{ec} \cdot n_e], \quad (16)$$

где

$$f_{es} = \exp[-\beta u_{ec} \cdot n_e] - 1.$$

В случае пренебрежения короткодействующими взаимодействиями выражение (15) соответствует модели точечных диполей [17], аналогичная модель была использована для оценки спектра поглощения сольватированного электрона в аморфном льду [18].

Используя стандартные термодинамические соотношения между термодинамическим функционалом и свободной энергией системы

$$F - \mu N = \Omega_{solv},$$

мы получим окончательные соотношения для функционала $F[\phi, \mathbf{E}_m]$ свободной энергии сольватированного электрона:

$$F = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} [\nabla \phi(r)]^2 d\mathbf{r} - \int \left[\phi^2(r) - \frac{\nabla E_m}{2\pi} \right] \times \\ \times \int \frac{\phi^2(R)}{2|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d\mathbf{R} - \beta^{-1} n_0 f_{es} \cdot \left(1 + \frac{1}{2} n_0 h_{ss} \cdot f_{es} \right) - \\ - \frac{1}{2} \mathbf{E}_m \cdot \mathbf{M}^{-1} \cdot \mathbf{E}_m + \mathbf{P}(E_m) \cdot \mathbf{E}_m. \quad (17)$$

Минимизация этого функционала по отношению к волновой функции электрона приводит к уравнению Шредингера с самосогласованным потенциалом $V(\mathbf{r})$:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \left[\frac{\nabla E_m}{4\pi} - \phi^2(r) \right] \frac{d\mathbf{r}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + \right. \\ \left. + n_0 a (f_{es} + 1) (1 + n_0 h_{ss} \cdot f_{es}) \right] \phi(r) = E_0 \phi(r), \quad (18)$$

а напряженность среднего поля \mathbf{E}_m определяется из уравнений (26) и (16). Таким образом, для расчета характеристик электрона, сольватированного в полярной жидкости, мы должны найти самосогласованные решения для уравнений (16), (18) и (26). Затем для фиксированного самосогласованного потенциала $V(\mathbf{r})$ мы можем рассчитать первый возбужденный уровень и оценить максимум спектра поглощения сольватированного электрона как

$$\Delta E = |E_0 - E_1|.$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Мы провели расчеты характеристик сольватированного электрона, а именно, его среднего радиуса r_e , свободной энергии F , полной E , потенциальной $\langle V \rangle$ и кинетической $\langle T \rangle$ энергий, максимума

спектра поглощения ΔE , а также температурной зависимости этого максимума $\partial \Delta E / \partial t$ для параметров жидкости, характерных для воды и аммиака. Для воды при нормальных условиях мы использовали следующие значения параметров: $m = 1.854 \text{ D}$, $n_0 = 0.0334 \text{ \AA}^{-3}$, коэффициент теплового расширения $\partial \ln n_0 / \partial t = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ [20], диаметр твердой сферы $\sigma = 3.15 \text{ \AA}$.

Отметим, что из всех параметров нашей модели наиболее трудно поддается оценке параметр a . Мы провели его оценку на основе потенциала взаимодействия электрон–водород $u_{eH}(r)$ и электрон–кислород $u_{eO}(r)$, используемого при расчетах гидратированного электрона методами квантовой молекулярной динамики или интегральных уравнений [21–24]. В этих расчетах предполагается, что на малых расстояниях этот потенциал отличается от кулоновского взаимодействия, т. е.

$$u_{ei}(r < R_i) = u_{ei}(R_i) \quad (i = O, H).$$

Обычно $R_O = 0 \text{ \AA}$, в то время как $0 \text{ \AA} < R_H < 1 \text{ \AA}$. В расчетах мы использовали значение $R_H = 0.5 \text{ \AA}$. С учетом приближения (3) мы получим, что

$$a = 4\pi \int_0^\infty [u_{eO} + 2u_{eH} - (z_O + 2z_H)/r] r^2 dr = \\ = 4\pi z_H R_H^2 / 3,$$

где z_H — парциальные заряды атомов. Корреляционную функцию $h_{ss}(r)$ мы рассчитывали в модели твердых сфер путем численного решения интегрального уравнения с замыканием Перкуса–Йевики [25].

Для аммиака при $t = -33^\circ \text{C}$ мы брали $m = 1.471 \text{ D}$, $n_0 = 0.024 \text{ \AA}^{-3}$, коэффициент теплового расширения $\partial \ln n_0 / \partial t = 1 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$, диаметр твердой сферы $\sigma = 3.65 \text{ \AA}$. Оценка параметра a и расчет корреляционной функции $h_{ss}(r)$ были проведены так же, как и в случае гидратированного электрона.

В общем случае детальный расчет характеристик сольватированного электрона требует численного решения уравнений (16), (18), однако наши предыдущие исследования [13] показали, что достаточно аккуратная оценка этих характеристик может быть получена и вариационным методом, когда выбирается некоторый тип пробных функций для электрического поля и волновых функций электрона, а затем проводится прямая минимизация функционала (17) для этих функций. В качестве таких пробных функций основного и первого возбужденного состоя-

ний электрона мы использовали следующие аппроксимации:

$$\begin{aligned}\phi(r) &= \left(\frac{2\alpha^2}{\pi}\right)^{3/4} \exp[-\alpha^2 r^2], \\ \phi_1(\mathbf{r}) &= \left(\frac{\alpha_1^5}{\pi}\right)^{3/2} r \cos \theta \exp[-\alpha_1 r],\end{aligned}\quad (19)$$

где α и α_1 — вариационные параметры, характеризующие распределение электронной плотности соответственно в основном и возбужденном состояниях. Напряженность электрического поля E_m мы аппроксимировали как

$$E_m(r) = \frac{\gamma}{r^2} \int_0^r \phi^2(R) R^2 dR. \quad (20)$$

Отметим, что вариационный параметр γ имеет смысл обратной диэлектрической проницаемости, т. е. $\gamma^{-1} = \epsilon_{ef}$, а выбор приближения (20) для электрического поля обусловлен тем, что в асимптотическом пределе, соответствующем континуальной модели жидкости, когда радиус короткодействующих взаимодействий стремится к нулю, это приближение становится точными и $\gamma^{-1} = \epsilon$.

Результаты расчетов, а также сравнение с экспериментальными данными представлены в таблице. Сопоставление этих данных показывает, что наша модель достаточно адекватно оценивает структурные и термодинамические характеристики электронов, сольватированных в воде и аммиаке. Наши расчеты также качественно согласуются с данными, полученными методом квантовой молекулярной динамики. Так, например, для электрона, сольватированного в аммиаке, было получено, что $E = -1.84$ эВ, а $\Delta E = 1.32$ эВ [29], а для гидратированного электрона $E = -2.4$ эВ, а $\Delta E = 2.2$ эВ [30]. Эти значения близки к нашим оценкам, однако наша модель несколько завышает средний радиус для гидратированного электрона и занижает для электрона, сольватированного в аммиаке, для которых расчеты методом квантовой молекулярной динамики дают соответственно $r_e = 2.3$ Å [29] и 3.8 Å [30]. На наш взгляд, это связано с особенностями учета короткодействующего вклада u_{ee} в потенциал взаимодействия электрон–растворитель. Мы провели исследование влияния значения параметра a , характеризующего этот вклад, на результаты расчетов. На рис. 1 показана относительная вариация полной энергии E , максимума поглощения $\delta\Delta E$ и среднего радиуса r_e для гидратированного электрона в зависимости от параметра a . Видно, что при увеличении этого

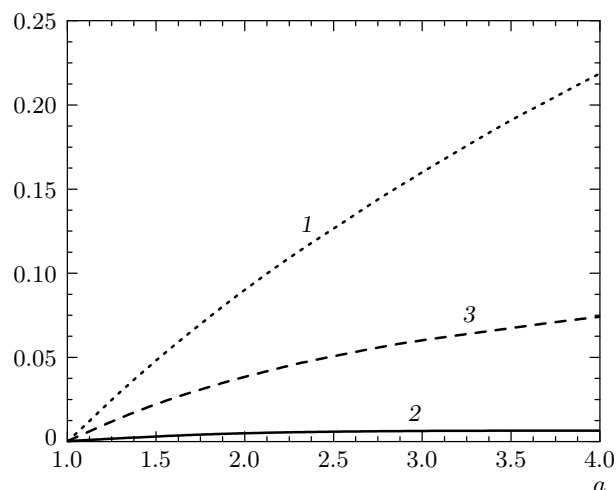


Рис. 1. Относительные изменения полной энергии δE (1), максимума поглощения $\delta\Delta E$ (2) и среднего радиуса r_e (3) для гидратированного электрона в зависимости от параметра a , характеризующего короткодействующее отталкивание электрон–растворитель. Все величины нормированы на соответствующие значения при $a = 1.4$ ат. ед.

параметра в четыре раза полная энергия практически не меняется, в то время как средний радиус увеличивается на 10 %, а энергия перехода увеличивается на 20 %. Таким образом, наши результаты показывают, что для аккуратного расчета характеристик сольватированного электрона требуется более детальный учет короткодействующего вклада в потенциал взаимодействия электрон–растворитель.

Другой важной особенностью нашей модели является то, что она позволяет также вычислять и температурные изменения энергии перехода (см. таблицу). Наши расчеты количественно согласуются с экспериментальными данными для электрона, сольватированного в аммиаке, в то время как для гидратированного электрона соответствие только качественное. Эта особенность связана с аномальными температурными свойствами воды [20], для нее коэффициент теплового расширения почти на порядок меньше, чем для других полярных жидкостей. На наш взгляд, эта особенность, в свою очередь определяется особенностью образования водородных связей в воде, которая никак не учтена в нашей простой модели. Приведем в качестве примера (см. рис. 2–4) сравнение наших результатов и расчетов температурных зависимостей свободной, кинетической и полной энергий гидратированного электрона, полученных методом интегральных уравнений с учетом молекулярной структуры воды [24]. Видно,

Характеристики электрона, сольватированного в воде и аммиаке (в скобках приведены экспериментальные значения)

	Вода ($t = 25^\circ\text{C}$)	Аммиак ($t = -33^\circ\text{C}$)
$r_e, \text{\AA}$	2.5	3.0
$\langle T \rangle, \text{эВ}$	1.32	0.96
$\langle V \rangle, \text{эВ}$	-4.82	-3.51
$E, \text{эВ}$	-3.5	-2.55
$F, \text{эВ}$	-1.01 (-1.6 [26])	-0.72
$\Delta E, \text{эВ}$	1.59 (1.72 [27])	1.16 (0.8 [28])
$\partial\Delta E/\partial t, 10^{-3} \text{эВ} \cdot \text{K}^{-1}$	-1.15 (-2.9 [28])	-2.2 (-1.5 \pm 0.2 [28])

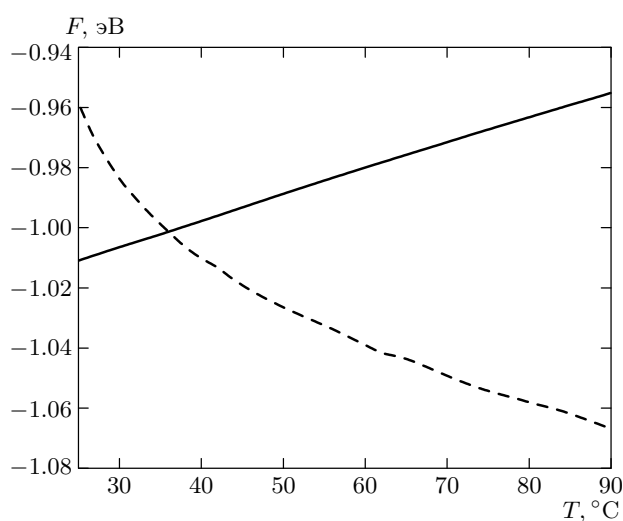


Рис. 2. Температурная зависимость свободной энергии гидратированного электрона. Сплошная кривая соответствует нашим расчетам, штриховая — результатам [24]

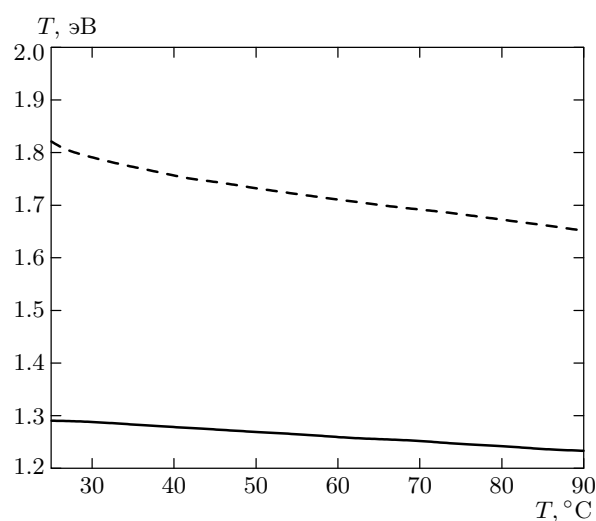


Рис. 3. Температурная зависимость кинетической энергии гидратированного электрона. Обозначения те же, что и на рис. 2

что для свободной и полной энергии наши расчеты дают сдвиги, противоположные тем, что получены в [24]. По-видимому, это связано с спецификой учета эффектов образования полости в молекулярной модели воды, для которых короткодействующие взаимодействия и температурный фактор имеют существенное значение. Заметим, что расчет таких изменений сам по себе требует очень аккуратного вычисления параметров гидратированного электрона. Например, изменение полной и свободной энергий гидратированного электрона в диапазоне $0-50^\circ\text{C}$ составляет всего 5%, что заведомо находится на границе точности для нашей простой модели. На наш взгляд, для оценки таких температурных изменений

требуются более усовершенствованные молекулярные модели.

В заключение отметим, что наша модель позволяет рассчитать поведение электрона, сольватированного в полярной жидкости, с учетом микроскопических характеристик среды и ее термодинамического состояния. На наш взгляд, методы, развитые в работе, дают возможность достаточно просто получать самосогласованные оценки для избыточного электрона в различных полярных неупорядоченных средах и затем адаптировать полученные результаты к реальным системам. Предложенный подход позволяет свести задачу к расчету средних равновесных характеристик и заменить этот расчет вариационными оценками.

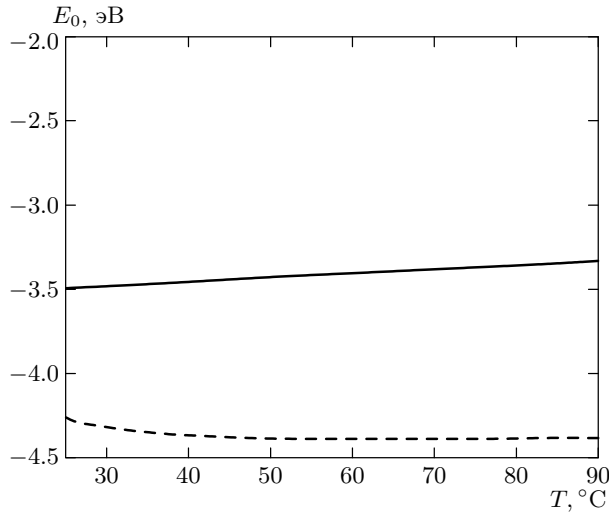


Рис. 4. Температурная зависимость полной энергии гидратированного электрона. Обозначения те же, что и на рис. 2

Это дает возможность, не ухудшая точности расчета, резко сократить время счета по сравнению с прямым численным моделированием методами Монте-Карло или квантовой молекулярной динамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 01-03-32529), а также при частичной поддержке грантом NATO CNR.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Преобразование статистической суммы

Проводя преобразование функционала в континуальный интеграл по полю, мы должны учесть вырожденность дипольных взаимодействий по отношению к ориентациям частиц жидкости. Физический смысл этого эффекта состоит в том, что в общем случае дополнительный заряд может индуцировать не только продольное, но и поперечное электрическое поле. Учитывая этот факт, мы преобразуем большую статистическую сумму (7) в континуальный интеграл по напряженности \mathbf{E} и для этого используем следующее соотношение:

$$\begin{aligned} & \exp \left[-\frac{\beta}{2} n_{es} \cdot \mathbf{m} \mathbf{M} \mathbf{m} \cdot n_{es} \right] = \\ & = \int D[\mathbf{E}] \exp \left[\frac{\beta}{2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{M}^{-1} \cdot \mathbf{E} - \beta n_{es} \cdot \mathbf{m} \mathbf{E} \right], \quad (21) \end{aligned}$$

где \mathbf{T}^{-1} — матрица, обратная к тензору дипольных взаимодействий. В итоге, применяя преобразование Хаббарда–Стратоновича [19], получим

$$\begin{aligned} \exp[-\beta \Omega_{sol v}] &= \int D[\mathbf{E}] \exp[-\beta S(\mathbf{E})] = \int D[\mathbf{E}] \times \\ & \times \exp \left[\frac{\beta}{2} \left(\mathbf{E} - n_e \nabla \frac{1}{|\mathbf{R}|} \right) \cdot \mathbf{M}^{-1} \cdot \left(\mathbf{E} - n_e \nabla \frac{1}{|\mathbf{R}|} \right) \right] \times \\ & \times \langle \exp[-\beta n_{es} \cdot (\mathbf{m} \mathbf{E} + u_{ec} \cdot n_e - \mu + u_{ss} \cdot n_{es})] \rangle_s. \quad (22) \end{aligned}$$

В результате действие $S(\mathbf{E})$ факторизуется и для него можно получить явное выражение через одно- и двухчастичные неприводимые корреляционные функции:

$$\begin{aligned} S(\mathbf{E}) &= -\frac{\beta}{2} \left(\mathbf{E} - n_e \nabla \frac{1}{|\mathbf{R}|} \right) \cdot \mathbf{M}^{-1} \cdot \left(\mathbf{E} - n_e \nabla \frac{1}{|\mathbf{R}|} \right) - \\ & - \beta^{-1} n_0 f(\mathbf{E}) \cdot \left[1 + \frac{1}{2!} n_0 h_{ss} \cdot f(\mathbf{E}) \right], \quad (23) \end{aligned}$$

где $f(\mathbf{E})$ — функция Майера:

$$f(\mathbf{E}) = \exp[-\beta(u_{ec} \cdot n_e + \mathbf{m} \mathbf{E} - \mu)] - 1. \quad (24)$$

Экстремум действия $S(\mathbf{E})$ по отношению к напряженности поля приводит к интегральному соотношению между напряженностью поля и поляризацией:

$$\mathbf{E}_m(\mathbf{R}) = n_e \nabla \frac{1}{|\mathbf{R}|} + \int \mathbf{M}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \mathbf{P}(\mathbf{R}') d\mathbf{R}', \quad (25)$$

которое может быть записано в виде уравнения Максвелла

$$\nabla \mathbf{E}_m = 4\pi n_e - 4\pi \nabla \mathbf{P}. \quad (26)$$

Используя (24) и (25), в результате получим (9).

Пренебрежение короткодействующими взаимодействиями в (23)–(26) приводит к пределу Дебая–Хюккеля, а в результате линейаризации зависимости (24) (т.е. при $\mathbf{P} \propto \mathbf{E}$) получается линейаризованная модель Дебая–Хюккеля. Выпишем также дополнительное соотношение между \mathbf{P} и \mathbf{E} :

$$\mathbf{P}(\mathbf{R}) = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}, \quad (27)$$

которое служит определением диэлектрической проницаемости ϵ . Комбинируя это выражение с (26) в случае, когда избыточный заряд электрона рассматривается как точечный заряд, мы получим соотношение Клаузиуса–Моссоти для диэлектрической проницаемости ϵ . Таким образом, различные приближения могут быть получены с помощью (24)–(27). Выбор того или иного приближения определяется точностью, требуемой для расчета микроструктуры жидкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Jortner and N. R. Kestner, *Electrons in Fluids*, Springer, Berlin (1973).
2. J. C. Thompson, *Electrons in Liquid Ammonium*, Oxford University Press, London (1976).
3. R. R. Dogonadze, E. M. Itskovitch, E. Kalman, A. A. Kornyshev, and J. Ulstrup, *The Chemical Physics of Solvation*, Elsevier, Amsterdam (1988).
4. J. Acrivos, *Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter*, Reidel, New York (1984).
5. Э. Д. Харт, М. Анбар, *Гидратированный электрон*, Атомиздат, Москва (1973).
6. А. К. Пикаев, *Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей*, Наука, Москва (1986).
7. J. H. Vaxendale and F. Busi, *The Study of Fast and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis*, Reidel, Dordrecht (1982).
8. C. Ferradini and J. P. Jay-Gerin, *Excess Electrons in Dielectric Media*, CRC Press, Boca Raton (1991).
9. D. Chandler and K. Leung, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **45**, 1500 (1994).
10. Г. Н. Чуев, *УФН* **169**, 155 (1999).
11. Г. Н. Чуев, *ЖЭТФ* **118**, 1134 (2000).
12. G. N. Chuev and V. V. Sychyov, *J. Chem. Phys.* **112**, 4707 (2000).
13. G. N. Chuev, V. V. Sychyov, and O. Yu. Sokolova, *Phys. Rev. E* **63**, 061204 (2001).
14. И. Р. Юхновский, М. Ф. Головки, *Статистическая теория классических равновесных систем*, Наукова Думка, Киев (1980).
15. J. K. Percus, in *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, ed. by J. M. Seminario, Elsevier, Amsterdam (1996).
16. G. N. Chuev and N. Russo, *Chem. Phys. Lett.* **368**, 53 (2003).
17. K. Iguchi, *J. Chem. Phys.* **48**, 1735 (1968).
18. W. M. Bartczak, M. Hilczer, and J. Kroh, *J. Phys. Chem.* **91**, 3834 (1987).
19. J. W. Negele and H. Orland, *Quantum Many Particle Systems*, Addison-Wesley, Redwood City (1988).
20. D. Eisenberg and W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford, London (1969).
21. M. Sprik, R. W. Impey, and M. L. Klein, *J. Stat. Phys.* **43**, 949 (1986).
22. D. Laria, D. Wu, and D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **95**, 4444 (1991).
23. J. Zhu and R. I. Cukier, *J. Chem. Phys.* **99**, 53841 (1993).
24. S. Miura and F. Hirata, *J. Phys. Chem.* **98**, 9649 (1994).
25. J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic, London (1986).
26. J. Jortner and R. M. Noyes, *J. Phys. Chem.* **70**, 770 (1966).
27. E. J. Hart and W. C. Gottschall, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 2102 (1969).
28. R. K. Quinn and J. J. Lagowski, *J. Phys. Chem.* **73**, 2326 (1969).
29. M. Sprik and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **87**, 5987 (1987).
30. J. Schnitker and P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.* **86**, 3471 (1987).