

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Статистическая физика сольватированного электрона

Г.Н. Чуев

Сделан обзор статистических моделей электрона, сольватированного в классической жидкости. Аналогия в поведении квантовой частицы и полимерной цепочки позволяет использовать методы статистической физики в задаче о сольватированном электроде. Приведены основные соотношения для термодинамических и структурных характеристик сольватированного электрона. Подробно исследованы свободная энергия и эффективный потенциал для сольватированного электрона, а также бинарная функция электрон–растворитель. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными данными и результатами квантовой молекулярной динамики для электрона, сольватированного в простых, полярных и кулоновских жидкостях. Рассмотрены многочастичные квантовые эффекты, такие как электрон-электронные взаимодействия и образование диэлектронных (биполярных) состояний. Обсуждаются ограничения и возможности статистического подхода.

PACS numbers: 05.90. + m, 71.38. + i, 71.23.An

Содержание

1. Введение (155).
 2. Статистическая теория сольватированного электрона (157).
 - 2.1. Формализм статистического описания. 2.2. Структурные характеристики сольватированного электрона. 2.3. Интегральные уравнения.
 3. Описание окружающей среды через корреляционные функции (159).
 - 3.1. Метод групповых разложений Майера. 3.2. Метод прямых корреляционных функций.
 4. Вариационная оценка эффективного функционала (160).
 - 4.1. Оценка пробным действием. 4.2. Уравнение Шрёдингера и эффективный потенциал для сольватированного электрона.
 5. Особенности поведения сольватированного электрона в различных средах (162).
 - 5.1. Простые классические жидкости. 5.2. Полярные жидкости. 5.3. Кулоновские системы.
 6. Многочастичные квантовые эффекты (167).
 - 6.1. Электрон-электронные корреляции. 6.2. Проблема диэлектрона.
 7. Возможности статистического подхода (168).
 8. Заключение (169).
- Список литературы (169).

1. Введение

Одной из актуальных проблем современной химической физики является исследование сольватированного электрона — избыточного электрона, находящегося в жидкой или газообразной среде и не образующего химических связей. Сольватированный электрон является объектом интенсивного теоретического исследования, так же как и численного моделирования (см. обзоры [1–5]). Такая смешанная квантово-классическая система удобна для демонстрации возможностей различных численных методов (квантовая молекулярная динамика, метод интегралов по путям, различные комбинированные схемы).

В настоящее время существуют развитые экспериментальные методики и накоплен большой экспериментальный материал о поведении сольватированного электрона в различных средах [6–13]. Среди всего разнообразия этих экспериментальных фактов можно выделить два наиболее ярких примера поведения сольватированного электрона. Первый, характерный для неполярных сред и реализующийся в жидком гелии, — это локализация электрона в полости, образованной в результате взаимодействия электрона с окружающими атомами [14, 15] (см. также [16] о двумерных аналогах таких состояний). Второй пример связан с полярными жидкостями, когда сольватированный электрон рассматривается как анион с характерным радиусом порядка 3 Å, вокруг которого образуется сольватная оболочка со сложной структурой [17–19].

Современные теоретические подходы базируются на предположении о том, что сольватированный электрон ведет себя аналогично замкнутой полимерной цепочке. Строго говоря, задача о квантовой частице в жидкости может быть сведена к эквивалентной задаче о расчете конфигурации изоморфного замкнутого полимера [20].

Г.Н. Чуев, Институт математических проблем биологии РАН,
142292 Пушкино, Московская обл., Россия
Тел. (0967) 73-25-16
Факс (0967) 73-24-08
E-mail: chu@impb.serpuhov.su

Статья поступила 9 апреля 1998 г., после доработки 28 июля 1998 г.

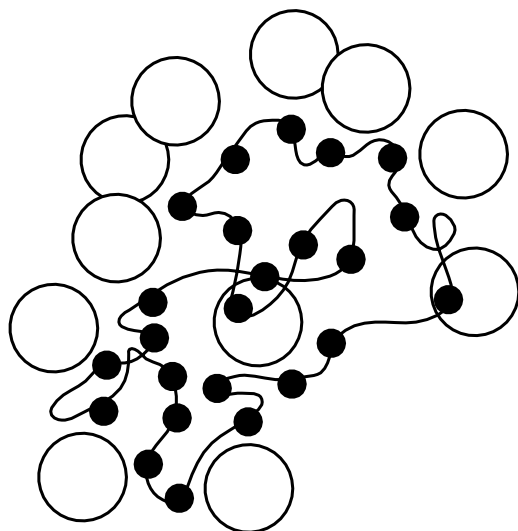


Рис. 1. Схематическое представление электрона, сольватированного в жидкости, как замкнутого полимера. Темные кружки соответствуют распределению электронной плотности, светлые — частицам жидкости.

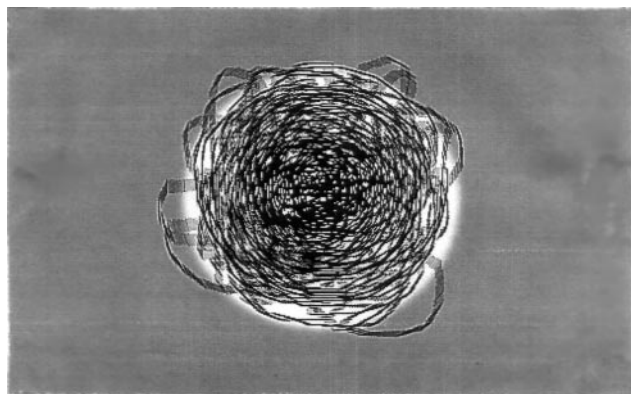


Рис. 2. Полимерная цепочка ведет себя аналогично электрону, сольватированному в гелии, образуя полость.

На рисунке 1 схематически показана конфигурация такого полимера в растворителе. Темные кружки отвечают распределению электронной плотности, светлые — частицам жидкости. Приведенные выше два примера являются предельными случаями поведения такой полимерной цепочки. Образование полости соответствует поведению полимера в плохом растворителе и образованию полимерной глобулы (рис. 2), а возникновение сложной сольватной структуры отвечает преобладанию сил притяжения между полимерными звеньями и растворителем (рис. 3, где изображены результаты моделирования электрона, сольватированного в воде [21]).

Аналогия задач позволяет активно использовать различные численные методы [22–31] или статистические подходы, разработанные в теории жидкости [32]. Статистический подход оказывается чрезвычайно эффективным для расчета разнообразных характеристик сольватированного электрона [33–58]. По точности он не уступает "прямым" численным расчетам, таким как метод Монте-Карло или квантовая молекулярная динамика. С другой стороны, с его помощью можно определить физику поведения электрона на микроскопическом

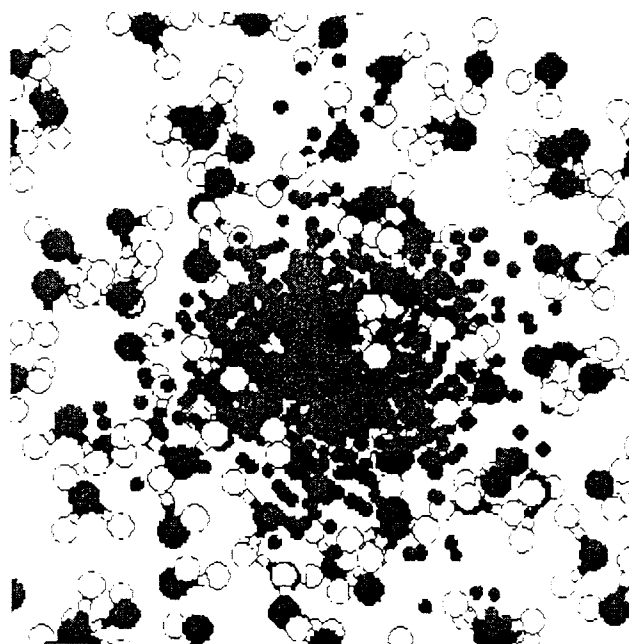


Рис. 3. Полимерная цепочка создает сложную сольватную структуру. Результаты моделирования методом Монте-Карло для электрона, сольватированного в воде [21]. Темные кружки соответствуют распределению электронной плотности, светлые — частицам жидкости, связи между полимерными звеньями не показаны.

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.)

Данная статья является обзором статистических моделей сольватированного электрона; в ней излагаются основные методы и результаты, полученные на основе такого подхода. Цель обзора — показать, что сольватированный электрон является новым и чрезвычайно интересным объектом для применения методов статистической физики. Эти методы позволяют понять поведение квантовой частицы в жидкости, рассматривая последнюю как пространственно-неупорядоченную среду. Раздел 2 посвящен статистической теории сольватированного электрона. В нем излагается формализм статистического подхода и приведены основные соотношения для термодинамических и структурных характеристик сольватированного электрона. Сходство задач о сольватированном электроне и полиатомной молекуле дает возможность использовать метод интегральных уравнений, описанный в разделе 2.3 для исследования сольватированного электрона. В разделе 3 рассмотрены два основных подхода (метод групповых разложений Майера и метод прямых корреляционных функций), которые позволяют провести сокращенное описание классической жидкости и свести проблему к оценке континуального интеграла. В разделе 4 проведена вариационная оценка этого интеграла и получены общие выражения, определяющие свободную энергию, эффективный потенциал для сольватированного электрона. Результаты расчетов на основе статистических моделей сравниваются в разделе 5 с экспериментальными данными и результатами квантовой молекулярной динамики для электрона, сольватированного в неполярных,

поляризуемых, полярных и кулоновских жидкостях. В разделе 6 представлены возможности метода, связанные с учетом многочастичных квантовых эффектов, таких как электрон-электронные взаимодействия и образование диэлектронных (биполяронных) состояний. Ограничения и возможности статистического подхода обсуждаются в разделе 7.

При изложении материала мы постараемся избегать строгих математических выкладок, а ограничимся только представлением основных соотношений.

2. Статистическая теория сольватированного электрона

2.1. Формализм статистического описания

Атомы жидкости, с которыми взаимодействует сольватированный электрон, создают для этого электрона сложное потенциальное поле. Детальное рассмотрение этого поля является чрезвычайно сложной задачей. Однако наличие большого параметра N — числа взаимодействующих атомов жидкости позволяет считать это потенциальное поле случайным, провести его самоусреднение и определить поведение сольватированного электрона от усредненных параметров жидкости. В таком статистическом подходе задача сводится к расчету статистической суммы. Для электрона, сольватированного в классической жидкости, статистическая сумма Z 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 $\mathbf{r}(\tau)$:

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

Здесь U_{ss} — потенциал взаимодействия между частицами жидкости, $u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ — парный потенциал взаимодействия электрона с одной частицей жидкости, \mathbf{R}_i — координата i -й классической частицы. В приведенном соотношении $k_B T = 1/\beta$ — температура (мы используем систему единиц, в которой $\hbar = 1$, $m = 1$), а символы $D[\mathbf{r}(\tau)]$ означают следующее:

$$\int D[\mathbf{r}(\tau)] \propto \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}}^{\mathbf{r}_n = \mathbf{r}'} \dots \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n.$$

Рассмотрим замкнутую полимерную цепочку, состоящую из n звеньев. Пусть длина звена мала ($l \rightarrow 0$), число звеньев велико ($n \rightarrow \infty$), а $\beta = nl^2$ — конечная величина. Заменим функциональную переменную τ на $v = \tau l^2$. Тогда, с точностью до обозначений, соотношение (1) будет соответствовать статистической сумме для полимерной цепочки из n звеньев с потенциалом взаимодействия равным $l^{-2}u(\mathbf{r}(v) - \mathbf{R})$ [20, 59]. Представление статистической суммы полимерной цепочки в виде континуального интеграла базируется на глубокой аналогии между квантовой механикой и броуновским движением, которая неоднократно отмечалась в [60, 61].

Зная статистическую сумму $Z(\beta)$ или соответствующую ей матрицу плотности $\varrho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \beta)$: $Z = \int \varrho(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \beta) d\mathbf{r}$,

можно вычислить различные средние величины

$$\langle A \rangle \propto \iint \varrho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \beta) A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}',$$

характеризующие состояние электрона (средний квадрат радиуса электрона состояния $\langle R^2 \rangle$, средний потенциал взаимодействия электрона с частицей $\langle u(r) \rangle$, влияние слабых внешних полей на электрон и т.д.).

Мы можем также рассчитать термодинамические характеристики электронного состояния — свободную энергию F , энтропию Γ_{ent} и среднюю энергию E :

$$\beta F = -\ln Z, \quad \Gamma_{\text{ent}} = \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta}, \quad E = F + \frac{1}{\beta} \Gamma_{\text{ent}}. \quad (2)$$

Таким образом, задача об определении состояния электрона, сольватированного в окружающей его классической жидкости, сводится к вычислению многократного интеграла (1). Для современных численных расчетов $N \sim 300$, а соответствующая полимерная цепочка имеет $n \sim 300$ звеньев [24], т.е. размерность интеграла очень велика. Поэтому основная проблема теоретического анализа (1) заключается в разумном уменьшении этой размерности при сохранении всех интересных физических свойств исследуемой системы. В ряде случаев возможность такого сокращенного описания определяется специальным выбором вида потенциалов $U_{ss}(\mathbf{r})$ и $u(\mathbf{r})$, что позволяет аналитически проинтегрировать соотношение (1) для некоторых степеней свободы. В других случаях это может быть обусловлено низкой размерностью пространства.

В нашем случае задачу можно разделить на несколько этапов.

На первом этапе необходимо провести сокращение описания жидкости. Для этого воздействие электрона на окружающую среду рассматривается как некоторое внешнее поле $\langle u \rangle$ и проводится расчет конфигурационного интеграла в (1) на основе методов статистической физики, с помощью различных групповых разложений (см., например, [62, 63]). В результате мы получим континуальный интеграл с эффективным функционалом $F_{\text{eff}}(\mathbf{r}(\tau))$, зависящим от термодинамических и структурных параметров жидкости. Примеры подобного рода преобразований приведены в разделе 3.

Второй этап связан с вариационной оценкой полученного континуального интеграла. Такая оценка сводится к решению нелинейных уравнений и приводит к самосогласованному расчету распределения электронной плотности в зависимости от плотности ρ , температуры T и других параметров жидкости. Схема таких оценок изложена в разделе 4.

На последнем этапе, используя данные о поведении распределения электронной плотности в зависимости от параметров жидкости, рассчитываются экспериментально измеряемые величины для сольватированного электрона: его подвижность $\mu(\rho, T, \dots)$, коэффициент поглощения $k(\omega, \rho, T, \dots)$, восприимчивость и т.д. Примеры подобных расчетов и сравнение с экспериментами приведены в разделе 5. Эти величины определяются через структурные характеристики сольватированного электрона, которые полностью определяют пространственное и частотное поведение сольватированного электрона и структурные изменения в жидкости, вызванные этим электроном.

2.2. Структурные характеристики сольватированного электрона

Для того чтобы определить поведение сольватированного электрона, нам необходимо усреднить матрицу плотности для всей системы $\rho(\mathbf{R}^{\{N\}}, \mathbf{r}, \mathbf{r})$ по классическим конфигурациям $\mathbf{R}^{\{N\}}$ и провести оценку для волновой функции основного состояния $\varphi(r)$: $\langle \rho(\mathbf{R}^{\{N\}}, \mathbf{r}, \mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{R}^{\{N\}}} = \varphi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \propto \varphi^2(\mathbf{r})$. Для простых оценок мы будем использовать волновую функцию гауссова вида:

$$\varphi(r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \exp[-\alpha^2 r^2]. \quad (3)$$

Волновая функция $\varphi(\mathbf{r})$ определяет поведение средних величин $\langle A \rangle \equiv \int A(\mathbf{r}) \varphi^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$.

Другой важной структурной характеристикой сольватированного электрона является бинарная функция распределения электрон–растворитель $g_{es}(\mathbf{r})$, которая описывает вероятность нахождения частицы растворителя на расстоянии \mathbf{r} от центра локализации электрона:

$$g_{es}(\mathbf{r}) = -\frac{\delta \ln Z}{\delta \langle \beta u(\mathbf{r}) \rangle}, \quad (4)$$

и совпадает с определением бинарной функции распределения [63] для классической частицы с потенциалом $\langle u \rangle = \int u(\mathbf{r}) \varphi^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$. В общем случае $g_{es}(r \rightarrow \infty) = 1$, однако $g_{es}(r \rightarrow 0) \neq 0$, что связано с квантовым характером поведения сольватированного электрона. Аналогично классической жидкости для сольватированного электрона можно также ввести полную корреляционную функцию

$$h_{es}(\mathbf{r}) = 1 - g_{es}(\mathbf{r}).$$

Функция $g_{es}(\mathbf{r})$ определяет поведение сольватной структуры вблизи центра локализации электрона, которое зависит от типа сил взаимодействия между электроном и частицами среды. С помощью $g_{es}(\mathbf{r})$ можно также определить координационное число [44] и другие характеристики сольватной структуры. Количественной мерой, определяющей преобладание эффектов отталкивания или притяжения, является ΔN — изменение среднего числа молекул, связанных на электроне, по сравнению с однородной жидкостью:

$$\Delta N = \rho \int [g_{es}(\mathbf{r}) - 1] d\mathbf{r}. \quad (5)$$

Для $\Delta N < 0$ преобладают силы отталкивания и образуется полость с характерным радиусом α^{-1} . Если $\Delta N > 0$, то преобладают силы притяжения и образуется кластер. Различные типы поведения $g_{es}(r)$ показаны на рис. 4 и 5. На рисунке 4 представлена бинарная функция электрон–растворитель при различных коэффициентах поляризации атомов жидкости [58]. Кривые 1 ($\mu = 23a_0^3$) и 2 ($\mu = 15a_0^3$) (a_0 — радиус Бора) соответствуют образованию кластера, а кривая 3 ($\mu = 0$) — образованию полости.

Другой предельный случай показан на рис. 5, где изображена бинарная радиальная функция распределения $g_{eK^+}(r)$ в расплаве KCl [44]. Из рисунка видно, что вблизи центра локализации электрона возникает сложная сольватная структура.

Среди структурных характеристик сольватированного электрона особую роль играет величина $R^2(t) = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle$ — средний квадрат размера распределе-

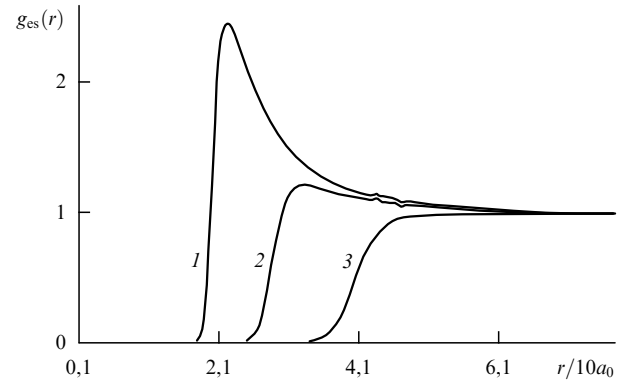


Рис. 4. Бинарная функция электрон–растворитель при различных коэффициентах поляризации атомов жидкости [58]. Кривая 1 соответствует $\mu = 23a_0^3$, 2 — $\mu = 15a_0^3$, 3 — $\mu = 0$.

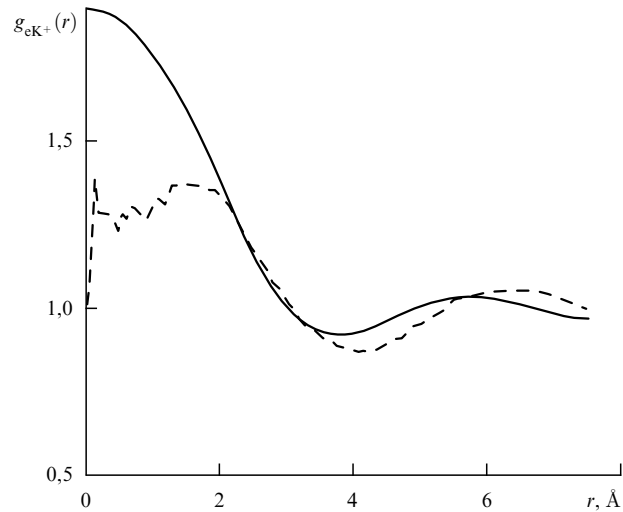


Рис. 5. Бинарная радиальная функция распределения $g_{eK^+}(r)$ в расплаве KCl [44] при $T = 1000$ K; штриховая кривая — результаты численного моделирования [22].

ния электронной плотности. Эта величина характеризует отклик системы на слабое внешнее возмущение, она определяет скорости различных процессов релаксации или соответствующие кинетические коэффициенты (см. раздел 5). Используя флуктуационно-диссипативную теорему, ее можно связать с обобщенной восприимчивостью [45]. Средний квадрат размера распределения электронной плотности характеризует не только основное, но и возбужденные состояния. Грубую оценку энергии возбуждения E_1 и максимума поглощения $\omega_{\max} = E_1 - E_0$ можно получить из аппроксимации

$$R^2(t) = R_0^2 [1 - \exp(-\omega_{\max} t)]^2, \quad 0 \leq t \leq \frac{\beta}{2}. \quad (6)$$

Величина R_0^2 связана с параметром α : $R_0^2 = (3/4)\alpha^{-2}$ есть квадрат среднего радиуса сольватированного электрона. В общем случае $R^2(t)$ зависит от времени, поэтому для его расчета требуется аккуратное определение асимптотического поведения электрона в зависимости от комплексной переменной $\tau + it$ и использование соответствующих методов аналитического продолже-

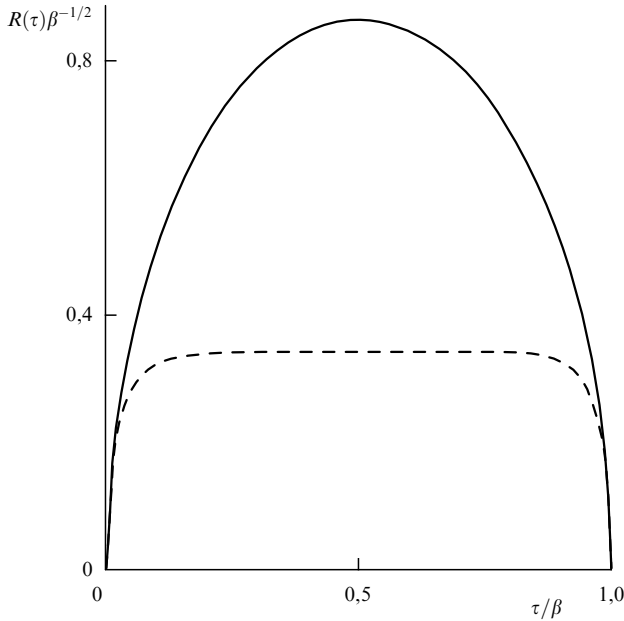


Рис. 6. Зависимость $R(\tau/\beta)\beta^{-1/2}$. Сплошная кривая соответствует свободному электрону, штриховая — образованию локализованного состояния.

ния [36]. Для свободного электрона $R^2(t)$ вычисляется аналитически: $R_{\text{free}}^2(\tau) = 3\tau(1 - \tau/\beta)$. Характерное поведение $R(\tau)$ показано на рис. 6. Сплошная кривая соответствует свободному электрону, штриховая — образованию локализованного состояния.

По аналогии с полимером для электронного распределения можно также ввести парную корреляционную функцию изоморфного полимера [33]:

$$\omega_e(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \tau - \tau') = \langle \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{r}(\tau) + \mathbf{r}'(\tau)] \rangle. \quad (7)$$

Она определяет вероятность найти два звена цепочки с индексами τ и τ' на расстоянии $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Фурье-образ этой корреляционной функции определяется средним квадратом размера распределения электронной плотности: $\omega_e(k, \tau) = \exp[-k^2 R^2(\tau)/6]$. Фурье-образ средней корреляционной функции изоморфного полимера может быть выражен через волновую функцию основного состояния электрона:

$$\omega_e^0(\mathbf{k}) = \beta^{-1} \int_0^\beta d\tau \omega_e(\mathbf{k}, \tau) = \varphi^2(\mathbf{k}). \quad (8)$$

Функции $\varphi(\mathbf{r})$, $g_{\text{es}}(\mathbf{r})$, $R^2(t)$, $\omega_e(k, \tau)$ связаны между собой. Сольватированный электрон индуцирует среднее поле $\langle u(\mathbf{r}) \rangle$, которое зависит от распределения электронной плотности, задаваемой $\varphi(\mathbf{r})$ или $\omega_e^0(\mathbf{r})$. Это приводит к перераспределению молекул растворителя и появлению эффективной плотности ρg_{es} . В свою очередь, это среднее поле $\langle u(\mathbf{r}) \rangle$ зависит самосогласованным образом от g_{es} . Таким образом, задача состоит в расчете функциональной зависимости $g_{\text{es}}(\langle u(\mathbf{r}) \rangle)$.

2.3. Интегральные уравнения

На практике определение функциональной зависимости $g_{\text{es}}(\langle u(\mathbf{r}) \rangle)$ является сложной проблемой. В ряде случаев проще использовать интегральные уравнения, например уравнение Орнштейна – Цернике для сольватированного

электрона [33]:

$$\begin{aligned} h_{\text{es}}(\mathbf{r}) &= \langle c_{\text{es}}(\mathbf{r}) \rangle + \rho \int \langle c_{\text{es}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rangle h_{\text{ss}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \\ &= \langle c_{\text{es}} \rangle + \rho \langle c_{\text{es}} \rangle * h_{\text{ss}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь символ "*" означает конволюционное интегрирование, а $h_{\text{ss}}(r)$ — полную корреляционную функцию однородной жидкости. Это уравнение связывает h_{es} и прямую корреляционную функцию $\langle c_{\text{es}} \rangle$, которая определяет прямое влияние частицы жидкости на распределение электронной плотности. Уравнение Орнштейна – Цернике точное, но не замкнутое, оно требует дополнительного соотношения, определяющего асимптотики $h_{\text{es}}(r \rightarrow 0)$ и $\langle c_{\text{es}}(r \rightarrow \infty) \rangle$. Два наиболее часто употребляемых замыкания — гиперцепное (ГЦП), используемое для полярных сред, и замыкание Перкуса – Йевики (ПЙ) — $h_{\text{es}} = -1$, $r < r_0$, $\langle c_{\text{es}} \rangle = 0$, $r > r_0$. Замыкание Перкуса – Йевики используется для жидкостей с короткодействующим отталкивающим потенциалом.

На первый взгляд может показаться, что мы усложнили задачу. Вместо того чтобы "честно" искать зависимость $g_{\text{es}}(\langle u(\mathbf{r}) \rangle)$, мы ввели дополнительную функцию $c_{\text{es}}(r)$ и использовали дополнительные аппроксимации. Однако оказывается, что для интегральных уравнений (9) существуют хорошо разработанные схемы замыкания и методы численного или аналитического решения этих связанных уравнений, разработанные в теории классической жидкости (см., например, [64]).

Физический смысл величины $\langle c_{\text{es}}(r) \rangle$ можно понять, если рассматривать поле $\langle u(\mathbf{r}) \rangle$ как внешнее. Тогда она может быть определена как прямая корреляционная функция для жидкости в этом поле [65, 66]:

$$g_{\text{es}}(r) = \exp[-\beta \langle u(r) \rangle + \langle c_{\text{es}}(r) \rangle]. \quad (10)$$

Конечно, расчет зависимости (10), так же как и $g_{\text{es}}(\langle u(\mathbf{r}) \rangle)$, в большинстве случаев крайне сложен, поэтому иногда проще решать (9), используя различные приближения для замыкания.

Другим полезным соотношением может быть интегральное уравнение Кирквуда [50]

$$\begin{aligned} \ln g_{\text{es}}(\mathbf{r}) &= -\beta \langle u(\mathbf{r}) \rangle - \\ &- \rho \beta \int_0^1 d\zeta \int d\mathbf{r}' \langle u(\mathbf{r}') \rangle g_{\text{es}}(\mathbf{r}', \zeta) h_{\text{ss}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь ζ — параметр связи, соответствующей введению дополнительной квантовой частицы (избыточного электрона), а $g_{\text{es}}(\mathbf{r}) \equiv g_{\text{es}}(\mathbf{r}, \zeta = 1)$. Оно определяет самосогласованным образом зависимость $g_{\text{es}}(\langle u(\mathbf{r}) \rangle)$, однако для решения этого уравнения необходимы дополнительные предположения о поведении $g_{\text{es}}(\mathbf{r})$ в зависимости от параметра связи ζ .

3. Описание окружающей среды через корреляционные функции

Первый этап уменьшения размерности интеграла (1) заключается в сокращенном описании среды через корреляционные функции. Мы опишем два основных способа получения эффективного действия для электрона, основанных на групповых разложениях либо на использовании интегральных уравнений типа (10).

3.1. Метод групповых разложений Майера

Используя метод групповых разложений Майера [67], конфигурационный интеграл в (1) можно записать через корреляционные функции плотности среды. Тогда статистическая сумма (1) преобразовывается к континуальному интегралу с эффективным функционалом F_{eff} , зависящим от этих корреляционных функций [48, 52, 53]. Введем обобщенную функцию Майера для квантовой частицы $f(r)$, определенную как

$$f(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \exp \left[- \int_0^\beta u(\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{R}) d\tau \right] - 1. \quad (12)$$

Хотя такая запись не упрощает вычисления конфигурационного интеграла, но она позволяет перейти к дальнейшим приближениям. Так, например, в большинстве случаев для жидкости или плотного газа пренебрегают неприводимыми корреляционными функциями плотности среды порядка выше, чем третий. В этом случае интеграл (1) сводится к следующему виду [53]:

$$Z \propto \int D[\mathbf{r}] \exp[-\beta F_{\text{eff}}(\mathbf{r})] = \int D[\mathbf{r}] \exp \left[- \int_0^\beta d\tau \frac{1}{2} \dot{\mathbf{r}}^2(\tau) + f * \rho + \frac{1}{2} f * \chi_2 * f \right]. \quad (13)$$

В этом соотношении корреляционная функция $\chi_2(\mathbf{R}) = \rho^2 h_{ss}(\mathbf{R})$ может быть определена либо из аналитических теорий, либо из молекулярного моделирования. Для простых жидкостей информация о поведении этой функции может быть получена из эксперимента [63]. В случае необходимости в эффективном функционале можно также без труда учесть корреляции плотности более высокого порядка.

Фактически, указанный метод сводит задачу к вычислению средних $\langle f \rangle$ и $\langle f * \chi_2 * f \rangle$. Такие вычисления можно строго провести в случае доминирования короткодействующего отталкивающего потенциала, когда $\langle f \rangle$ меняется от -1 до 0 . Указанный метод может быть корректно использован для простых классических жидкостей (см. раздел 5).

3.2. Метод прямых корреляционных функций

Другой метод основан на использовании прямой корреляционной функции $c_{\text{es}}(r)$ и впервые рассмотрен в (reference interaction site model) RISM-polaron теории [33–47, 51]. В этом подходе используется эффективный функционал:

$$\beta F_{\text{eff}}^{\text{RISM}} = \int_0^\beta \left[\frac{1}{2} \dot{\mathbf{r}}^2(\tau) - \frac{1}{\beta} c_{\text{es}}(\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{R}) * \rho \right] d\tau - \frac{1}{2\beta^2} \int_0^\beta \int_0^\beta c_{\text{es}}(\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{R}) * \tilde{\chi}_2 * c_{\text{es}}(\mathbf{r}(\tau') - \mathbf{R}') d\tau d\tau', \quad (14)$$

где $\tilde{\chi}_2(\mathbf{r}) = \rho^2 \delta(\mathbf{r}) + \rho^2 h_{ss}(\mathbf{r})$. В отличие от (13) строгий вывод соотношения (14) отсутствует. Мотивацией выбора эффективного функционала (14) является предположение, что растворитель характеризуется распределением плотности, которая описывается гауссовой статистикой $P_G[\rho(\mathbf{r})]$ и для которой функция $c_{\text{es}}(\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{R})$ определяет силу связи электрон–частица [33]. В случае слабого потенциала $\beta u(\mathbf{r}) \ll 1$ соотношение (14) совпадает с (13) с точностью до коэффициентов второго порядка по β .

В свою очередь, средняя прямая корреляционная функция $\langle c_{\text{es}}(r) \rangle$ и $h_{\text{es}}(r)$ связаны аналогично RISM теории [32] интегральным уравнением

$$\rho h_{\text{es}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \langle c_{\text{es}}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \rangle \omega_e^0(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) \tilde{\chi}_2(\mathbf{r}_2). \quad (15)$$

Важной особенностью (15) является то, что для его решения необходимо дополнительное замыкания типа ГЦП или ПЙ, но явного определения зависимости $g_{\text{es}}(\langle u(r) \rangle)$ не требуется. Отметим, что в методе прямых корреляционных функций функционал квадратичен по β , в то время как функционал (13) не квадратичен. В этом смысле (14) аналогично эффективному действию для полярона [80], и, следовательно, методы оценки действия для полярона могут быть использованы и в этом случае.

Формулы (13) или (14) определяют эффективное взаимодействие окружающей среды и электрона через корреляционные функции плотности среды, т.е. потенциал взаимодействия электрона с частицей среды является заданной функцией, а плотность среды является статистической величиной, которая определяет флуктуации состояния системы. В ряде задач физики неупорядоченных систем [68–70] в качестве статистической величины выступает потенциал эффективного взаимодействия электрона со средой, при этом используются различные модельные аппроксимации этого взаимодействия. В приведенных соотношениях используются корреляционные функции однородной жидкости и функции, которые могут быть определены независимым образом из статистической теории жидкости. Парный потенциал взаимодействия может быть определен независимым способом из квантово-химических расчетов [71–73].

Существует также ряд статистических моделей сольватированного электрона, в которых статистическими величинами являются отдельные параметры потенциала эффективного взаимодействия; так, например, в [74] в качестве флуктуирующего параметра используется число молекул в первом координационном слое, в [75] — поляризация окружающей среды, в [76] — глубина полости, в [77] — радиус полости и энергия водородных связей, в [78, 79] — потенциал взаимодействия электрона с кулоновским или дипольным зарядом частиц жидкости.

4. Вариационная оценка эффективного функционала

4.1. Оценка пробным действием

Континуальный интеграл $\int D[\mathbf{r}] \exp[-S_0]$ может быть вычислен аналитически только для специального вида действия S_0 , например, когда это действие является квадратичным функционалом:

$$S_0(\mathbf{r}) = \int_0^\beta \left[\frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}^2(\tau) - \frac{1}{\beta^2} \int_0^\beta \alpha(\tau - \tau') |\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{r}(\tau')|^2 d\tau d\tau' \right] d\tau. \quad (16)$$

В общем случае можно попытаться получить вариационную оценку интеграла, используя пробное действие S_0 квадратичного вида, зависящее от параметров α [80]. Тогда

$$Z \geq Z_0 \exp[\langle S_0(\alpha) - S_{\text{eff}} \rangle_{S_0}],$$

где символ $\langle \dots \rangle_{S_0}$ означает среднее по пробному действию S_0 , т.е.

$$\langle S_0 - S_{\text{eff}} \rangle_{S_0} \equiv \int (S_0 - S_{\text{eff}}) \exp(-S_0) D[\mathbf{r}].$$

Оценка (16) будет оптимальной, если ее правая часть будет максимальна:

$$Z \simeq Z_{\text{opt}} \equiv \exp[-\beta F], \quad \frac{\delta F}{\delta \alpha} = 0. \quad (17)$$

В результате, из соотношения (16) мы получим систему нелинейных алгебраических уравнений, связывающих параметры $\alpha_m = \int_0^\beta \alpha(\tau) \exp[2i\pi m\beta^{-1}\tau] d\tau$ пробного действия S_0 с параметрами эффективного функционала F_{eff} . Например, используя аппроксимацию (3), мы получим нелинейное алгебраическое уравнение для параметра α :

$$3\alpha = \frac{\rho}{\beta} \left\langle (1 + \rho h_{\text{ss}} * f) * \frac{\delta f}{\delta \alpha} \right\rangle = \Pi(\alpha). \quad (18)$$

Для решения этого уравнения необходимо найти зависимость $f(\alpha)$. В [58] эта зависимость была определена в случае простой поляризуемой жидкости. На рисунке 7 приведено графическое решение для экстремума функционала свободной энергии $F'(\alpha)$ сольватированного электрона при различных коэффициентах поляризации μ атомов жидкости [58]. Кривые 1–4 соответствуют $\Pi(\alpha)$: 1 — $\mu = 23a_0^3$, 2 — $\mu = 15a_0^3$, 3 — $\mu = 0$, 4 — $\mu = 5a_0^3$ (a_0 — радиус Бора); кривая 5 отвечает $T'(\alpha) = 3\alpha$. Видно, что существует два решения с $F'(\alpha) < 0$: тривиальное $\alpha = 0$, отвечающее делокализованному состоянию, и нетривиальное, соответствующее локализованному состоянию.

Способ оценки пробным действием (16) был впервые применен в задаче о поляроне [80] для двух параметров α_1 и α_2 . А для сольватированного электрона был применен в RISM-polaron модели [34], где были получены соотношения для α_m с числом для фурье-компонент m порядка нескольких сотен. Преимуществом данного метода оценки является то, что он позволяет получить оценку свободной энергии для любых состояний сольватированного электрона как локализованных, так и делокализованных. Однако при этом требуется решать численно

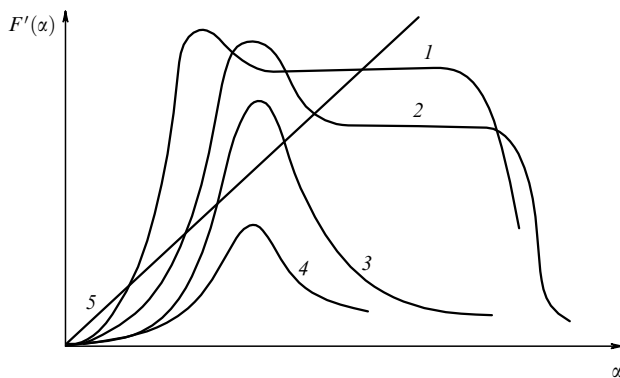


Рис. 7. Графическое решение для экстремума функционала свободной энергии $F'(\alpha)$ электрона, сольватированного в классической жидкости, при различных коэффициентах поляризации μ атомов жидкости [58]. Кривые 1–4 соответствуют $\Pi(\alpha)$: 1 — $\mu = 23a_0^3$, 2 — $\mu = 15a_0^3$, 3 — $\mu = 0$, 4 — $\mu = 5a_0^3$ (a_0 — радиус Бора); кривая 5 соответствует $T'(\alpha) = 3\alpha$.

систему нелинейных алгебраических уравнений достаточно высокой размерности.

4.2. Уравнение Шрёдингера и эффективный потенциал для сольватированного электрона

В целом метод пробного действия сводит задачу к вычислению средних и оптимизации этой оценки. Для локализованных электронных состояний существует другой метод, который является аналогом метода перевала. В этом методе вводится матрица плотности $\varrho_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, определяющая пробное действие S_0 . Оптимизация свободной энергии приводит к нелинейному дифференциальному уравнению для $\varrho_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Если основное состояние электрона не вырождено, тогда $\varrho_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \sim \varphi^2(r)$ и мы получим нелинейное дифференциальное уравнение Шрёдингера для волновой функции основного состояния [58]:

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta + V_{\text{eff}}(\{\varphi\}, \mathbf{r}) - E \right] \varphi(\mathbf{r}) = 0, \quad (19)$$

$$V_{\text{eff}}(\{\varphi\}, \mathbf{r}) = -\frac{\rho}{\beta} \left\langle (1 + \rho h_{\text{ss}} * f) \frac{\delta f}{\delta \varphi^2} \right\rangle,$$

где E — электронная энергия. Здесь и ниже мы опустим индекс S_0 в обозначении символов усреднения.

Эффективный потенциал $V_{\text{eff}}(r)$ связан с бинарной функцией распределения электрон–растворитель $g_{\text{es}}(\mathbf{r})$:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \rho g_{\text{es}} * u = \rho \int g_{\text{es}}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (20)$$

В модификации теории среднего поля авторы [49, 50] вместо RISM-polaron уравнения используют уравнения Орнштейна–Цернике, где характерный размер электронного состояния α^{-1} рассматривается как параметр. В свою очередь, этот размер находится путем решения уравнения Шрёдингера с потенциалом $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, зависящим от $g_{\text{es}}(\mathbf{r})$. Для решения этих уравнений используется самосогласованная схема расчета.

Детальный анализ поведения сольватированного электрона в различных жидкостях существенно зависит от типа жидкости, который определяется потенциалом $u(\mathbf{r})$. В общем случае потенциал $u(\mathbf{r})$ включает короткодействующую ($u(r) = u_0$, $r < r_0$) и дальнодействующую ($u(r) = u_l(r)$, $r > r_0$) части. Типичное поведение потенциала $u(r)$ представлено на рис. 8.

На рисунке 9 показан эффективный потенциал $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Видно, что в результате перераспределения частиц жидкости, потенциалы $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ и $u(\mathbf{r})$ существенно различны. Эффективный потенциал $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ включает короткодействующую ($V_s(r) = \rho g_{\text{es}} * u_s$) и дальнодействующую ($V_{\text{pol}}(r) = \rho g_{\text{es}} * u_l$) части (рис. 9, кривые 2 и 3 соответственно). Асимптотическое поведение эффективного потенциала исследовано в [52]. Дальнодействующая и короткодействующая части потенциала совпадают с результатами полуконтинуальных теорий сольватированного электрона [3]. В частности, для короткодействующей части потенциала можно найти $V_s \sim V_0$ (где V_0 — глубина полости, которая определяется через параметры среды). В свою очередь, для полярных сред

$$V_{\text{pol}}(r \rightarrow \infty) \sim -\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) e^2 \int \varphi^2(\mathbf{R}) |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^{-1} d\mathbf{R}$$

(где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды).

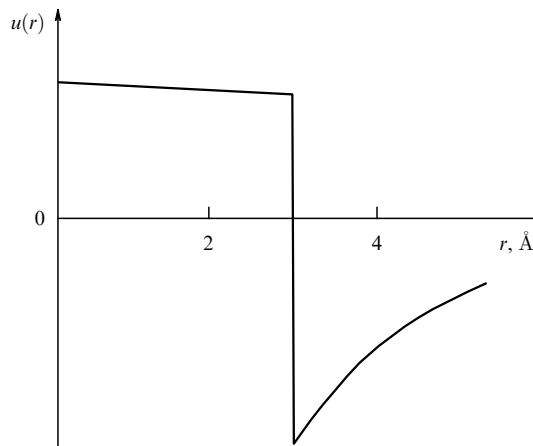


Рис. 8. Типичный псевдопотенциал $u(r)$ электрон – частица.

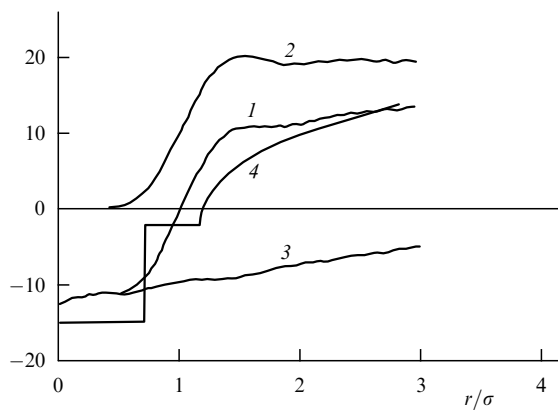


Рис. 9. Эффективный потенциал $\tilde{V}_{\text{eff}}(\tilde{r}) = 2V_{\text{eff}}(r/\sigma)\sigma^2$ (кривая 1) и его короткодействующая $\tilde{V}_s(\tilde{r})$ (кривая 2) и дальнедействующая $\tilde{V}_{\text{pol}}(\tilde{r})$ (кривая 3) составляющие [50]. Кривая 4 соответствует полуконтинуальной модели $\tilde{V}_{\text{eff}}(\tilde{r})$ [3].

Простое сшивание этих двух асимптотик дает полуконтинуальную трактовку эффективного потенциала [3]: наличие полости и поляронных хвостов. По существу, полуконтинуальная трактовка является кусочно-непрерывной аппроксимацией полученного эффективного потенциала с некоторым условно определяемым параметром — радиусом полости. При статистической формулировке задачи этот параметр не является необходимым, и форма эффективного потенциала может быть рассчитана из микроскопического рассмотрения структуры окружающей среды, а именно, через потенциал взаимодействия электрона с одной частицей $u(\mathbf{r})$ и корреляционные функции плотности.

Задачи (18) или (19) гораздо проще, чем прямое вычисление (1). Они самосогласованным образом определяют зависимость $f(\langle u(\mathbf{r}) \rangle)$ или $V_{\text{eff}}(\{g_{\text{es}}, u\})$. С этой точки зрения рассмотренный подход является еще одной трактовкой теории среднего самосогласованного поля для сольватированного электрона.

5. Особенности поведения сольватированного электрона в различных средах

5.1. Простые классические жидкости

Поведение избыточного электрона в простой жидкости определяется двумя основными факторами: поляриза-

ционным и короткодействующим взаимодействием между электроном и атомами жидкости. При этом потенциал $u(r)$ можно аппроксимировать как

$$u(r) = u_s(r) \simeq \frac{L}{2} \frac{\delta(r)}{r^2}, \quad r \leq r_0,$$

$$u(r) = u_l(r) = -\mu e^2 r^{-4}, \quad r \geq r_0. \quad (21)$$

Здесь $L = 2 \int u_s(r) r^2 dr$ — характерная длина рассеяния, которая может быть определена экспериментально или теоретически [81], $\mu/2$ — поляризуемость частицы среды, а e — заряд электрона.

Задача об избыточном электроном с короткодействующим потенциалом $u_s(r)$, по-видимому, впервые была исследована в [82, 83] методом функций Майера и затем неоднократно рассматривалась в большом числе работ. Здесь мы приведем лишь основные результаты, связанные с наличием поляризационного притяжения [58]. Для $L \geq 0$ средняя обобщенная функция Майера определяется как

$$\langle f(r) \rangle = \exp[-\beta w_s](1 - \beta u_l * \varphi^2) - 1, \quad w_s(r) = 2\pi L \varphi^2(r). \quad (22)$$

Эта формула описывает асимптотическое поведение $\langle f(r) \rangle$ для $r \rightarrow 0$ и $r \rightarrow \infty$. Используя эту оценку $\langle f(r) \rangle$, можно получить выражения для короткодействующей (V_s) и дальнедействующей (V_{pol}) частей эффективного потенциала и бинарной функции распределения электрон-растворитель g_{es} :

$$V_s = \rho(1 + \rho h_{ss} * f_s) \exp[-\beta w_s] 2\pi L(1 - \beta u_l),$$

$$V_{\text{pol}}(r) = \rho(1 + \rho h_{ss} * f_s) \exp[-\beta w_s] * u_l, \quad (23)$$

$$g_{\text{es}}(r) = (1 + \rho h_{ss} * f_s) \exp[-\beta w_s](1 - \beta u_l * \varphi^2),$$

$$f_s = \exp[-\beta \omega_s] - 1. \quad (24)$$

При наличии поляризации эффективный потенциал V_{eff} включает сдвиг потенциальной ямы $V_{\text{pol}}(r \rightarrow 0) \sim \sim -4\pi\rho\mu e^2\alpha$. С учетом определения диэлектрической проницаемости $4\pi\rho\mu = (1 - 1/\epsilon)$ мы получим, что поляризация среды приведет к дополнительному вкладу в свободную энергию, который равен $-(1 - 1/\epsilon)\alpha e^2$.

Используя ступенчатую аппроксимацию

$$w_s(r) = 2\pi L \varphi^2(0), \quad r < \alpha^{-1}, \quad w_s(r) = 0, \quad r > \alpha^{-1},$$

можно также получить аналитическое выражение для размера полости α_c , аналогичное (18). Отметим, что для достаточно больших α необходим также учет градиентных членов $w(r) \simeq w_s(r) + \nabla^2 \tilde{w}_s(r)$, который эквивалентен учету границы раздела фаз при $r \simeq \alpha^{-1}$ и поверхностной энергии $E_s \propto \alpha^{-2}$ [15]. Хотя этот учет несколько меняет асимптотику для свободной энергии $F(\alpha \rightarrow \infty)$ и границы области существования таких состояний, он слабо влияет на качественное поведение исследуемых величин.

Используя ступенчатую аппроксимацию для $w_s(r)$, можно также найти условие кластеризации:

$$\rho\beta\mu e^2\alpha^4 \geq C_0, \quad (25)$$

где C_0 есть константа порядка единицы [57]. Интересно отметить, что по мере увеличения поляризуемости происходит фазовый переход, аналогичный переходу гло-

була – клубок [60, 61]. Периферийная часть постепенно разбухает, профиль электронной плоскости сглаживается и связанные состояния электрона исчезают (см. рис. 7, кривая 4, для которой возможны лишь делокализованные состояния). Затем они появляются вновь (см. рис. 7, кривые 1, 2). Однако вновь возникающие связанные состояния электрона принципиально отличны от состояний типа полости (см. рис. 7, кривая 3). Для таких состояний электрон локализуется на сгущениях плотности газа и образуется кластер.

Таким образом, в инертных газах и поляризуемых жидкостях принципиально возможны три случая: электрон, локализованный в полости, что соответствует незначительной поляризации и реализуется в жидком гелии; делокализованные состояния электрона (небольшая поляризация среды, которая реализуется в жидком аргоне); образование кластеров на избыточном электроны (сверхсильная поляризация среды, которая, по-видимому, может иметь место в ксеноне). Кластеры экспериментально обнаружены в плотном газообразном ксеноне [84, 86]. Позитронные кластеры экспериментально обнаружены в плотных газообразных гелии [87, 88] и аргоне [89].

Аналогичные аналитические оценки для $\langle c_{es}(r) \rangle$ получены в [41] на основе RISM-polaron теории, где также показано, что переход от состояния типа полости к кластерным состояниям осуществляется через делокализованные состояния.

Сравнение расчетов RISM-polaron теории [37] и результатов численного моделирования в [31] показывает, что статистическая теория достаточно хорошо описывает состояния электрона, локализованные в гелии, и делокализованные электронные состояния в ксеноне для широкой области изменения температур и плотности. При этом теория несколько переоценивает локализацию электрона. На основе этой же теории были проведены расчеты подвижности электрона в ксеноне и аргоне [38]. Рассчитывался коэффициент диффузии $R^2(t \rightarrow \infty) \sim Dt$. В итоге было получено следующее выражение:

$$D^{-1} = \left(\frac{\beta}{72\pi^3} \right)^{1/2} \int_0^\infty k^3 \langle c_{es}^2(k) \rangle \tilde{\chi}_2(k) \exp\left(-\frac{k^2\beta}{8}\right) dk. \quad (27)$$

Сравнение этих расчетов с экспериментальными данными [84] показывает одну и ту же качественную картину для зависимости подвижности электрона от плотности газа (рис. 10).

На рисунке 11 представлены сравнение экспериментальной зависимости работы выхода $V_0(\rho)$ [85] и энергия электрона $E(\rho)$ [38] в аргоне. Видно, что они ведут себя одинаковым образом. Немонотонное поведение этих величин в зависимости от плотности газа связано с различным влиянием коротко- и дальнедействующего взаимодействий. При малых плотностях доминирует притяжение, а при больших плотностях основной вклад определяется короткодействующим отталкиванием.

Модификация RISM-polaron теории, где учитывалась дальнедействующая поляризационная составляющая u_1 , была проведена в [90]. В этой модификации использовалось гиперцепное замыкание вместо ПЙ замыкания, при этом результаты расчетов были улучшены по сравнению с [37]. Из этих расчетов следует, что при высоких плотностях разница из-за использования различных

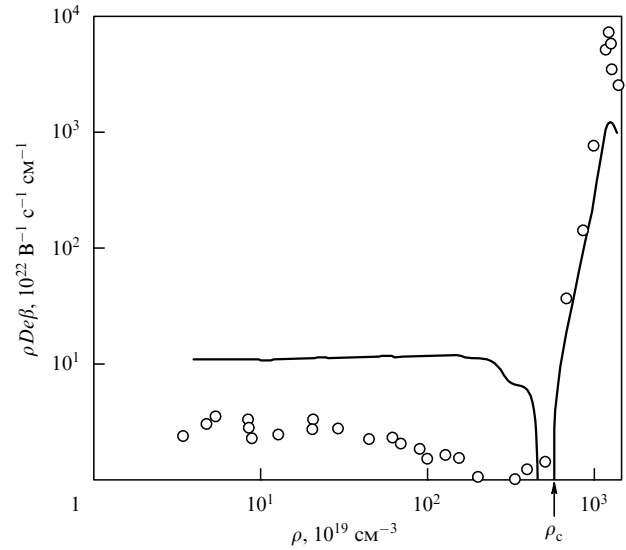


Рис. 10. Подвижность электрона в ксеноне [38]. Экспериментальные данные [84] показаны кружками, сплошная кривая — расчеты на основе RISM-polaron теории [38].

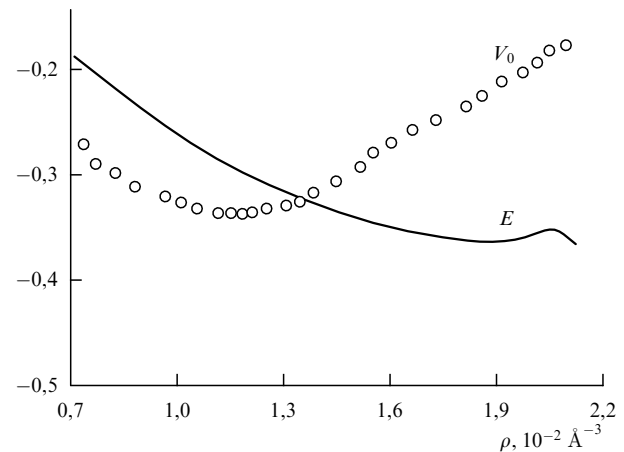


Рис. 11. Работа выхода V_0 [85] и энергия электрона E [38] в аргоне в зависимости от плотности ρ газа.

типов замыкания не очень велика, в то время как при низких плотностях, когда дальнедействующая часть потенциала наиболее эффективна, гиперцепное замыкание должно быть предпочтительно. Однако сопоставление с результатами численного моделирования показывает, что при низких плотностях RISM-polaron теория вряд ли может быть применена, так как она не учитывает больших флуктуаций плотности.

Отметим, что для инертных газов существует также достаточно много работ на основе теории функционала плотности [91–93]. Такие модели являются предельным случаем рассматриваемых здесь статистических моделей, когда учитывается только изменение средней плотности $\langle \rho(r) \rangle$, а корреляциями между частицами газа пренебрегается, т.е. $\chi_2 \equiv 0$.

Авторы [48] показали, что для классической жидкости, в случае доминирования основного состояния электрона, подходы с оценкой прямой корреляционной функции или функции Майера совпадают с точностью до членов второго порядка по $\langle c_{es}(r) \rangle$.

Таблица 1. Энергия основного состояния электрона E в простой классической жидкости при $T = 309$ К и разных приведенных плотностях $\rho\sigma^3$ [49]

Модель*	E , эВ			
	$\rho\sigma^3 = 0,9$	0,7	0,5	0,3
Численное моделирование	1,8	1,35	1,08	0,61
Теория				
РУ	1,84	1,44	1,08	0,76
WP	1,31	1,14	0,95	0,71
К	1,29	1,12	0,93	0,69

* РУ — оценка получена из (9) с ПИ замыканием, WP — оценка получена из (22) для $u_l \equiv 0$, К — оценка получена из решения (11).

В работе [49] авторы провели сравнение расчетов состояния электрона, локализованного в классической жидкости, полученных путем различных статистических подходов на основе оценок функции Майера $\langle f(r) \rangle$ или прямой корреляционной функции $\langle c_{es}(r) \rangle$ для электрона, либо $g_{es}(r)$, рассчитанных через уравнение Кирквуда (11). Результаты сравнения этих расчетов с численным моделированием показывают, что все указанные подходы дают достаточно близкие результаты (см. табл. 1), но термодинамические характеристики (электронная энергия) наиболее хорошо соответствуют численному эксперименту в случае оценки $\langle c_{es}(r) \rangle$ с замыканием ПИ. Однако эта модель существенно переоценивает поведение корреляционной функции $g_{es}(r)$ и приводит к слишком резкой структуре растворителя вокруг электрона, в то время как другие модели дают результаты более близкие к результатам численного эксперимента. На рисунке 12 изображена корреляционная функция электрон–растворитель $g_{es}(r)$ для электрона, сольватированного в гелии [49] ($\rho\sigma^3 = 0,9$, $T = 309$ К). Кривая 1 — оценка получена из (22) для $u_l \equiv 0$, кривые 2 и 3 отвечают оценкам, полученным из (9) с ПИ замыканием и из решения (11). Кружки отвечают результатам численного эксперимента.

В работе [43] на основе RISM-polaron подхода проведены расчеты эффективной массы электрона в зависимости от параметров классической жидкости (плотности, температуры, размера атомов). В случае свободного электрона во внешнем поле f изменение его свободной

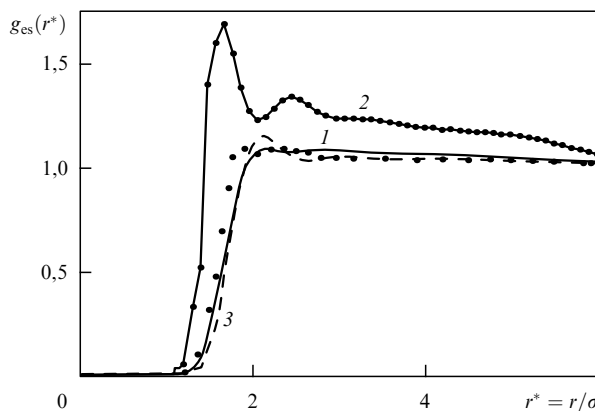


Рис. 12. Корреляционная функции электрон–растворитель $g_{es}(r)$ для электрона, сольватированного в гелии [49] ($\rho\sigma^3 = 0,9$, $T = 309$ К). Кривая 1 — оценка получена из (22) для $u_l \equiv 0$, кривые 2 и 3 отвечают оценкам, полученным из (9) с ПИ замыканием и из решения (11). Кружки отвечают результатам численного эксперимента.

энергии равно $(24m)^{-1}\beta^3 f^2$, для электрона, сольватированного в жидкости, аналогично можно определить эффективную массу m_{eff} как коэффициент при поправке второго порядка [43]:

$$\Delta F = (24m_{\text{eff}})^{-1}\beta^3 f^2 + \dots$$

В результате проведенных расчетов показано, что при увеличении плотности или уменьшении температуры происходит переход электрона из делокализованного в локализованное состояние и при этом эффективная масса электрона возрастает скачком во много раз. На рисунке 13 показана зависимость эффективной массы $m_{\text{eff}}(\beta^{1/2}/\sigma)$ при разных плотностях жидкости [43]. Критическая температура такого перехода зависит не монотонно от плотности жидкости.

Авторы [94] предложили для простой классической жидкости универсальный закон подобия $R/R_{\text{free}} = Fu(\rho\beta^{1/2}\sigma^2)$, где Fu является универсальной функцией, не зависящей от потенциала взаимодействия электрон–растворитель, а σ — размер частиц жидкости. Сравнение расчетов RISM-polaron теории в этих безразмерных переменных дает очень небольшой разброс от указанного универсального поведения, при этом верхняя и нижняя границы критической плотности перехода электрона из делокализованного в локализованное состояние монотонно уменьшаются с ростом $\beta^{1/2}$. Указанный закон подобия позволяет найти соответствие результатов, полученных с помощью статистических подходов и численного моделирования, также и для двухатомных классических жидкостей.

Для электрона, локализованного в гелии, были проведены расчеты спектра поглощения [36], которые были сопоставлены с результатами численного моделирования методом Монте-Карло для квантовой частицы [95]. Хотя и имеется некоторое различие, в целом оба подхода дают близкие результаты.

На основе RISM-polaron теории с помощью примитивной модели, с отталкивающим короткодействующим потенциалом, для различных видов замыкания были проведены расчеты локализации и аннигиляции позитро-

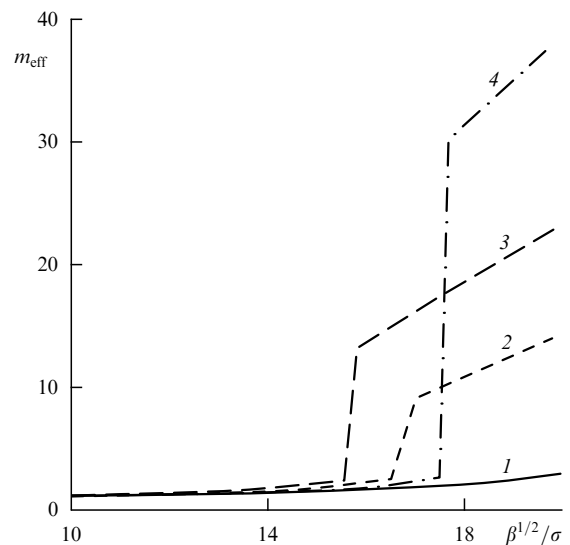


Рис. 13. Зависимость эффективной массы $m_{\text{eff}}(\beta^{1/2}/\sigma)$ при разных плотностях жидкости [43]: 1 — $\rho\sigma^3 = 0,3$; 2 — 0,45; 3 — 0,6; 4 — 0,8.

ниума в ксеноне [96]. Такая примитивная модель превосходно согласуется с результатами квантовой молекулярной динамики [97]. При этом скорость распада, полученная с помощью такого численного моделирования для ортопозитрония, теорией воспроизводится достаточно хорошо.

5.2. Полярные жидкости

В случае полярных жидкостей взаимодействие электрон–частица включает дальнедействующее дипольное притяжение, пропорциональное дипольному моменту частицы \mathbf{m} :

$$u_1(\mathbf{r}) = (\mathbf{ms})u_d(r) = -\frac{\mathbf{ms}e^2}{r^2}, \quad r > r_0, \quad (27)$$

где \mathbf{s} — единичный вектор: $\mathbf{s} = \mathbf{r}/|\mathbf{r}|$. Основное отличие полярных жидкостей от простых состоит в том, что потенциал $u(\mathbf{r})$ не является сферически-симметричным, а зависит еще от угловых переменных. Но рассуждения, приведенные выше, можно провести и для этого потенциала, выделяя члены с различным типом симметрии.

В общем случае электронная волновая функция $\varphi(r)$ будет также сферически-несимметричной:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_0(r) + \gamma\varphi(r)\mathbf{sm} + \dots$$

Однако если потенциал взаимодействия мал по сравнению с энергией возбужденного состояния

$$\left| \int u_1(\mathbf{r})\varphi_0(r)\varphi_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right| \ll |E_0 - E_1|,$$

где φ_1, E_1 — соответственно волновая функция и энергия первого возбужденного состояния с p -симметрией, то тогда несферичность волновой функции можно рассматривать как поправку ($\gamma \ll 1$) и проводить ее учет по теории возмущений. В нулевом приближении $\varphi(\mathbf{r}) \approx \varphi_0(r)$ и мы можем сохранить только члены, соответствующие сферической симметрии. В корреляционной функции $h_{ss}(\mathbf{r})$ также необходимо выделить члены, отвечающие разной симметрии:

$$h_{ss}(\mathbf{r}) = h_s(r) + h_\Delta(r)\Delta + h_D(r)\mathbf{D},$$

$$\Delta(r, s_1, s_2) = (\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2), \quad \mathbf{D}(r, s_1, s_2) = 3(\mathbf{s}_1\mathbf{r}_{12})(\mathbf{s}_2\mathbf{r}_{12}) - \Delta,$$

где \mathbf{r}_{12} — радиус-вектор, соединяющий точки 1 и 2.

Анализ показывает, что в этом случае для оценки $\langle f(\mathbf{r}) \rangle$ необходимо учитывать члены $\propto u_d^2$. Тогда

$$V_{\text{pol}} = \frac{y}{4\pi} \left[1 + \frac{\rho}{3}(h_\Delta + 2h_D) \right] * u_d * \exp[-\beta w_s] u_d, \quad (28)$$

где $y = (4/3)\pi\rho\beta m^2$. Можно показать, что для $r \rightarrow \infty$, $V_{\text{pol}} \rightarrow (4/3)\pi\rho\beta m^2(1 + \rho h_\Delta^0/3)e^2 r^{-1} \approx y g_K e^2 r^{-1}$, где $g_K = 1 + (4/3)\pi\rho \int h_\Delta(r)r^2 dr$ — фактор Кирквуда. Для слабополярных сред $y g_K \approx 1 - 1/\epsilon$ и мы получим результат, аналогичный случаю поляризуемой жидкости с $\mu = \beta m^2/3$. Подобные соотношения можно получить для корреляционной функции электрон–растворитель $g_{es}(\mathbf{r})$. Она не является сферически-симметричной:

$$g_{es}(\mathbf{r}) = (1 + \rho h_{ss} * f_s) \exp[-\beta w_s] (1 - \mathbf{ms}\beta u_d). \quad (29)$$

Можно найти аналитическое соотношение для характерного размера электронного состояния:

$$3\alpha = \frac{4\pi C(\alpha)\rho}{\beta\alpha^4} (1 - \rho h_s^0) (1 - \exp[-3\beta\alpha^3 L]) + \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \frac{e^2}{\sqrt{\pi}} c_1, \quad (30)$$

где $c_1(\alpha)$ — числовой коэффициент $\approx 1,4$ для $\sigma\alpha \approx 1$. Из этой оценки следует, что $a_0\alpha_c \approx (1/3)\sqrt{\pi}\alpha(1 - 1/\epsilon)$ и $\langle R^2 \rangle^{1/2} \approx 2,5$ Å. Для большинства полярных жидкостей $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ лежит в диапазоне 2–3 Å [3], т.е. наша оценка близка к экспериментальным данным. Однако если провести оценку энергетических характеристик сольватированного электрона на основе приведенных рассуждений, то она будет завышенной. В принципе, для реальных жидкостей необходимо также учитывать и члены более высоких порядков по $\langle u_d \rangle$. В этом случае невозможно получить аналитическое выражение типа (30), однако оценка V_{pol} может быть получена в случае доминирования ориентационного упорядочения. Такой потенциал для электрона, сольватированного в дипольной жидкости, был впервые получен в [98] и недавно рассмотрен в [79]. Его основное отличие от (30) в том, что для него существует ориентационное насыщение для $r \sim \alpha^{-1}$ и V_{pol} уже не пропорционален m^2 . На рисунке 9 показан эффективный потенциал $\tilde{V}_{\text{eff}}(\tilde{r}) = 2V_{\text{eff}}(r/\sigma)\sigma^2$ для гидратированного электрона [50].

Мы предполагали, что основное состояние является сферически-симметричным, а несимметричная часть потенциала дает лишь небольшую поправку $\delta E_0 \sim (\varphi_0 * u_{\varphi_1})^2 / |E_0 - E_1|$. При увеличении u_d и $E_0 \rightarrow E_1$ будет возникать вырождение. В этом случае основное состояние электрона необходимо рассматривать как комбинацию $s \pm p$ состояний. При $E_0 \rightarrow E_1$ будет происходить коллапс состояний со сменой симметрии волновой функции. По-видимому, этот процесс наблюдался в [39] при моделировании электрона в воде, когда расчеты проводились для разных радиусов.

На основе RISM-polaron теории были проведены расчеты гидратированного электрона [39]. Для моделирования жидкости использовались данные по структурному фактору, полученные путем численного эксперимента. Согласно этим расчетам, как энергетические, так и структурные характеристики гидратированного электрона хорошо соответствуют данным, полученным из численного эксперимента [26]. Рассчитанный химический потенциал для гидратированного электрона отличается от экспериментального на 1 %. При этом отмечена интересная особенность, что в случае существенного увеличения радиуса обрезания для потенциала электрон–водород электрон переходит в состояние, сверхлокализованное на атомах водорода, что связано с указанным нами изменением типа симметрии волновой функции. Аналогичные расчеты на основе RISM-polaron теории были проведены также для гидрированного электрона [51] при температурах от 25 до 90 °C. В отличие от предыдущей работы, структура воды рассчитывалась на основе расширенной RISM теории. Это позволило получить немонотонную температурную зависимость изотермической сжимаемости воды близкую к экспериментальной. Были также проведены расчеты различных энергетических и структурных характеристик гидрированного электрона так же, как и энергии

Таблица 2. Энергетические характеристики гидратированного электрона

Модель	ΔF	ΔE	$-\Delta E/dT$	$\langle T \rangle$	$-\langle P \rangle$	$-E$	$\langle r^2 \rangle^{1/2}$
Численное моделирование							
SPC-модель воды [50]				1,9	4,3	2,4	2,3
Модифицированная SPC-модель воды [50]				1,8	3,6	1,8	2,4
[27]		2,2		2,1		3,0	2,4
Теория							
[50]				1,8	3,6	1,8	2,2
[102]						2,0	2,3
[51]	-0,96	2,6	0,0035	1,82	6,08	4,26	2,0
[39]	-1,62			2,0	7,0–8,0	5,0	2,0
Эксперимент [7]	-1,61	1,73	0,0029			3,0 [126]	2,1–2,8

возбуждения в зависимости от температуры. Полученный характерный размер электронного распределения близок к результатам численного расчета [26].

В таблице 2 приведены энергетические характеристики гидратированного электрона: химический потенциал (F), энергия (E), средняя кинетическая ($\langle T \rangle$) и потенциальная ($\langle P \rangle$) энергии, $\Delta E = E_1 - E_0$ и средний радиус. Эти величины рассчитывались численно для SPC- и модифицированной SPC-модели воды [50] либо путем теоретических оценок [39, 50, 51, 102]. Для сравнения также представлены экспериментальные данные. Полученные оценки энергии связывания и энергии первого возбужденного состояния отличаются от экспериментальных примерно на 30 %. Однако температурная зависимость энергии первого возбужденного состояния практически совпадает с экспериментом. На рисунке 14 представлена эта зависимость для гидратированного электрона [51]. Штриховая кривая соответствует экспериментальным данным.

Влияние температуры, давления и концентрации ионов на форму спектра поглощения сольватированного электрона рассматривалось в [52] на основе статистической модели. Полученные оценки зависимости максимума поглощения от давления и температуры соответствуют экспериментальным данным [99–101].

Расширенный вариант поляронного подхода для электрона, сольватированного в полярной жидкости, был исследован в [102]. В этой модели, кроме сольватации электрона классическими частицами, также учитывалась электронная поляризация на основе поляронного

подхода. Такая поляризация определялась высокочастотной диэлектрической проницаемостью ϵ_∞ , а состояние сольватированного электрона аппроксимировалось сферически-симметричным равномерным распределением, радиус которого находился из условия минимума функционала свободной энергии. Этот функционал включал поправки, связанные с конечным размером молекул растворителя и электронного состояния. Молекулы растворителя рассматривались как поляризуемые твердые сферы и взаимодействие электрон–молекула определялось на основе среднесферического приближения. Полученные таким образом оценки радиуса и энергии электрона близки к данным, полученным прямым расчетом континуальных интегралов, либо на основе RISM-polaron теории. Включение в рассмотрение поверхностной энергии и членов, связанных с работой, совершаемой внешним давлением, не меняет существенно результаты расчетов. Авторы пришли к выводу, что с увеличением размера молекулы растворителя радиус электрона увеличивается, а энергия уменьшается и наоборот с увеличением полярности (ϵ_0). При уменьшении поляризуемости (ϵ_∞) и радиус, и энергия увеличиваются.

Авторы [50] исследовали избыточный электрон, сольватированный в жидкости Штокмайера, на основе метода среднего поля. В отличие от RISM-polaron теории, где рассчитывается $c_{es}(r)$, авторы рассчитывали $g_{es}(\mathbf{r})$ через интегральные уравнения, включающие размер электрона, который, в свою очередь, определялся самосогласованным образом через уравнение Шрёдингера, зависящее от $g_{es}(\mathbf{r})$. В результате были получены данные по локализации, энергетике сольватированного электрона и структуре растворителя вокруг электрона, которые были близки к данным, полученным путем численного моделирования (см. табл. 2). Согласно проведенным расчетам, наличие дальнедействующей притягивающей части потенциала электрон–молекула приводит к тому, что энергия электрона становится отрицательной в отличие от случая неполярной среды. Это также несколько уменьшает характерный размер электронного распределения, однако теоретическая оценка этого уменьшения несколько меньше, чем в численном эксперименте.

Недавно были проведены численные расчеты методом интегралов по путям для электрона в жидкости Штокмайера [103]. Полученные результаты соответствуют ранее приведенным оценкам. Согласно этим расчетам, локализация электрона, в основном, определяется короткодействующей отталкивающей частью

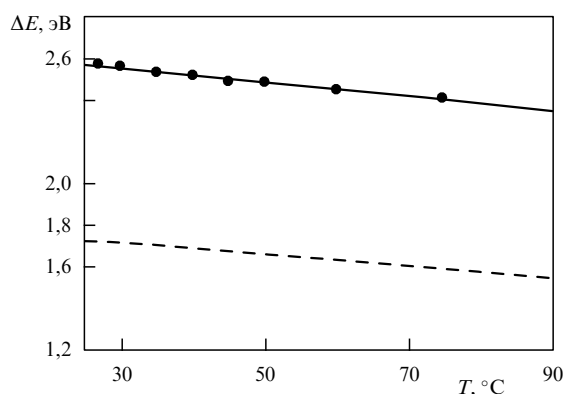


Рис. 14. Температурная зависимость энергии ΔE для первого возбужденного состояния гидратированного электрона [51]. Штриховая кривая соответствует экспериментальным данным.

потенциала электрон–растворитель. Увеличение дипольного момента частицы жидкости усиливает процесс локализации электрона, его радиус гидратации уменьшается, при этом энергия основного состояния электрона также уменьшается.

5.3. Кулоновские системы

Для кулоновских систем важным является наличие двух типов зарядов. Особенностью электрон-ионного взаимодействия является также притягивающий характер короткодействующего взаимодействия u_{s+} между электроном и положительным ионом, которое может приводить к локализации электрона на этом ионе.

Расчеты электрона, сольватированного в расплаве KCl, были проведены на основе RISM-polaron теории в [44]. В этих расчетах использовалось гиперцепное замыкание. Структурный фактор был взят из данных по численному моделированию KCl. В результате найдено, что при $T = 1000^\circ\text{C}$ характерный размер сольватированного электрона $R \simeq 3,2 \text{ \AA}$, электрон в основном локализован на атоме калия (см. рис. 5, где изображена бинарная радиальная функция распределения $g_{eK^+}(r)$ в расплаве KCl) [44]. Рассчитанная корреляционная функция $g_{eK^+}(r)$ близка к полученной путем прямого расчета интегралов по путям [22]. Различие поведения $g_{eK^+}(r \rightarrow 0)$ для численных и вариационных расчетов авторы [44] связывают с переоценкой вариационным методом эффекта локализации для электрона. В [45] на основе выше описанной модели проведены расчеты частотной зависимости для обобщенной восприимчивости и коэффициента поглощения $K(\omega)$:

$$K(\omega) \sim \text{Im} \left[i(1 + \exp[-\beta\omega]) \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[i\omega t] \frac{d^2}{2dt^2} R^2(t) \right]. \quad (31)$$

Были получены оценки максимума (ω_{\max}) и полуширины ($\delta\omega$) спектра поглощения для сольватированного электрона: $\omega_{\max} \simeq 2,2 \text{ эВ}$, $\delta\omega \simeq 0,6 \text{ эВ}$. Данные по численному расчету интегралов по путям дают $\omega_{\max} \simeq 1,7 \div 1,8 \text{ эВ}$, $\delta\omega \simeq 0,5 \text{ эВ}$, в то время как экспериментально найдено, что $\omega_{\max} \simeq 1,3 \text{ эВ}$. На наш взгляд, это расхождение может быть связано с тем, что не учитываются квантовые степени свободы для жидкости (электрон-электронное взаимодействие). Попытка улучшить результаты за счет варьирования размера обрезания для псевдопотенциала электрон–положительный ион [46] привела лишь к небольшому уменьшению вариационной оценки для максимума поглощения. Включение короткодействующего отталкивающего потенциала типа твердой сферы и варьирование соотношения между размерами этой сферы для положительного и отрицательного ионов также ничего существенно не поменяло [47].

Авторы [104, 108] на основе поляронного подхода рассмотрели поведение избыточного электрона в электролите. С помощью методов функционального интегрирования они представили большую статистическую сумму Ξ в виде

$$\Xi = \int D[\psi] \exp[-\beta F(\psi, \langle u \rangle)], \quad (32)$$

$$F(\psi, \langle u \rangle) = T + \int \left[\nabla \langle u \rangle \nabla \psi - \frac{(\nabla \langle u \rangle)^2}{2\varepsilon_\infty} - \frac{(\nabla \psi)^2}{2} \right] d\mathbf{r} - \rho \beta^{-1} * [f(e\beta\psi) + f(-e\beta\psi)],$$

где T — кинетическая энергия электрона, а $\langle u \rangle = \int e\varphi^2(\mathbf{r})|\mathbf{r} - \mathbf{R}|^{-1} d\mathbf{r}$ — потенциал взаимодействия электрон–ион, ψ — суммарный потенциал, индуцируемый всеми зарядами, ε_∞ — высокочастотная поляризуемость, вызванная электронной поляризацией. Варьирование функционала $F(\psi, \langle u \rangle)$ приводит к уравнению Шрёдингера с потенциалом $V_{\text{eff}}(z) = e[\varepsilon_\infty^{-1}\langle u \rangle - \psi]$, а потенциал $\psi(r)$ удовлетворяет уравнению Пуассона–Больцмана

$$\Delta\psi = -4\pi e \left(\rho [f(-\beta e\psi) - f(\beta e\psi)] + \varphi^2 \right). \quad (33)$$

В таком виде эта модель является еще одной трактовкой статистического подхода, когда короткодействующими межйонными корреляциями второго порядка и выше пренебрегается, но при этом учитываются электрон-электронные взаимодействия, как и в обычной теории полярона [127]. Результаты расчета максимума поглощения в зависимости от концентрации ионов качественно соответствуют экспериментальным, где наблюдается голубой сдвиг при увеличении концентрации ионов [101]. На рисунке 15 показано изменение максимума спектра поглощения для гидратированного электрона в зависимости от растворения LiCl [105].

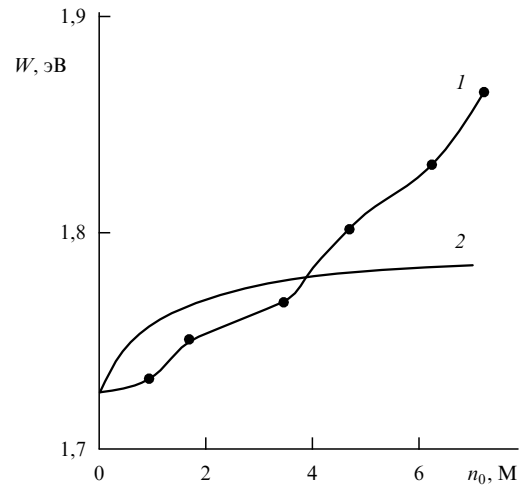


Рис. 15. Изменение максимума спектра поглощения для гидратированного электрона в зависимости от растворения LiCl [105]: 1 — эксперимент; 2 — теория.

6. Многочастичные квантовые эффекты

6.1. Электрон-электронные корреляции

Включение в рассмотрение квантовых степеней свободы для частиц жидкости существенно увеличивает размерность интеграла (1), и поэтому учет электрон-электронных взаимодействий вряд ли может быть проведен в полном объеме. Одна из наиболее простых аппроксимаций — это учет квантовых колебаний для частиц жидкости на основе модели осциллятора Друде, когда дипольный момент частицы $\mu(t)$ флуктуирует с характерной частотой ω_0 , т.е. $\mu(t) = \mu_0 \exp(i\omega_0 t)$. Для такой жидкости численными методами могут быть рассчитаны корреляционные функции $h_{ss}(r, \mu_0, \omega_0)$ на основе среднесферического приближения [110, 111]. Электронные свойства (спектр электронных возбуждений) такой поляризуемой

жидкости с внутренними степенями свободы исследовались неоднократно [110–116]. Избегая здесь детального сравнения указанных работ, укажем, что все они фактически сводят проблему к определению корреляционной функции $h_{\text{eff}}(r)$ для некоторой классической жидкости с эффективным потенциалом взаимодействия. Записав дальнююдействующую часть электрон-атомного потенциала для такой жидкости как $u_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}(t), t) = -\mu(t) r e r^{-3}$, можно провести расчет $h_{\text{eff}}(r, \mu_0, \omega_0)$. Далее полученное выражение подставляется в приведенные выше формулы и проводится учет квантовых осцилляций электронных оболочек на поведение сольватированного электрона.

Такие расчеты были приведены на основе RISM-rolagon модели [37]. Результаты расчетов изменения свободной энергии $\beta\Delta F$ в зависимости от приведенной плотности $\rho\sigma^3$ при разных поляризуемости μ и приведенной частоте колебаний $\bar{\omega} = \omega_0\sigma^2$ показаны на рис. 16 [37]. Отметим, что случай $\bar{\omega} \rightarrow 0$ соответствует классической поляризуемой жидкости, а $\bar{\omega} \rightarrow \infty$ — адиабатическому приближению. Из рисунка видно, что учет квантовых поправок существенно (в разы) может менять энергию сольватированного электрона.

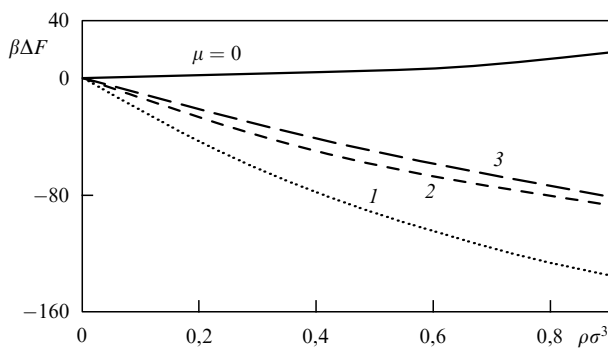


Рис. 16. Приведенная свободная энергия $\beta\Delta F$ для электрона, сольватированного в поляризуемой жидкости, в зависимости от приведенной плотности $\rho\sigma^3$ при разных поляризуемости μ и приведенной частоте колебаний $\bar{\omega}$ [37]: 1–3 — $\mu = 0,1\sigma^3$; 1 — $\bar{\omega} = 0,1$; 2 — $\bar{\omega} = 1$; 3 — $\bar{\omega} = 10$.

6.2. Проблема диэлектрона

Наиболее ярко важность учета электрон-электронного взаимодействия проявляется в проблеме диэлектрона (биполярона) — двух избыточных электронов, сольватированных в жидкости и образующих связанное состояние. По-видимому, эта проблема впервые была детально исследована в [117] для целого ряда жидкостей (вода, аммиак) и полярных матриц (лед, триэтиламин и др.) на основе полуконтинуального приближения. Согласно работе [117], во всех указанных средах диэлектронные состояния стабильны и энергетически более выгодны, чем два одноэлектронных состояния. В настоящее время отсутствуют какие-либо экспериментальные данные, подтверждающие эти расчеты. Численные исследования методом квантовой молекулярной динамики для воды [118] и для металл-аммиачных растворов [119] дают разные результаты. Согласно этим расчетам, диэлектронные состояния стабильны в воде. В то время как в металл-аммиачном растворе стабильны только синглетные спин-спаренные состояния диэлектрона, а триплетное распадается при концентрации металла $\simeq 1$ моль%. Увеличение роли спин-спаренных состояний наблюда-

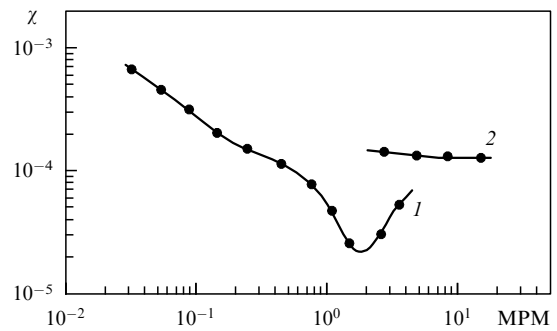


Рис. 17. Экспериментальная зависимость электронной парамагнитной восприимчивости χ в металл-аммиачном растворе от концентрации металла [121]: 1 — $T \simeq 240$ К; 2 — $T = 373$ К.

ется в эксперименте [120, 121] как резкое уменьшение магнитной восприимчивости (рис. 17). Численные расчеты [122] с использованием квантовой молекулярной динамики и метода Кона–Шэма показывают, что при дальнейшем увеличении концентрации металла биполярны кластеризуются, электроны становятся делокализованными. Подобного рода переход был также изучен для фермионов, сольватированных в жидкости, из классических твердых сфер [123].

Что же касается статистической модели диэлектрона, то она рассматривалась в [55] на основе метода обобщенных функций Майера. В пренебрежении электрон-электронными корреляциями определен функционал свободной энергии и эффективный потенциал для диэлектрона и их асимптотики. Отметим еще раз, что для реальных жидкостей требуется также учет электрон-электронных взаимодействий, что является чрезвычайно трудоемкой задачей. Проведенные численные расчеты указывают на ранее неоднократно отмеченную особенность [117, 119], что расчеты диэлектрона требуют аккуратного учета электрон-электронных взаимодействий и стабильность диэлектрона чрезвычайно чувствительна к этим взаимодействиям.

7. Возможности статистического подхода

Мы представили общие соотношения, определяющие поведение электрона, сольватированного в классической жидкости. Основным критерием применимости статистического подхода является условие, что ΔN — число частиц среды, связанных на электроном и определяемых соотношением (5), достаточно велико, т.е. $\Delta N \gg 1$. Отметим, что противоположный предел, когда $\Delta N \rightarrow 0$, соответствует двум состояниям электрона: когда он сильно локализован на одной частице среды и, по существу, необходимо проводить квантово-химические расчеты для комплекса электрон–частица либо когда он делокализован по всему объему и не образует связанных состояний.

Приведенное сравнение результатов расчетов численного моделирования и экспериментальных фактов о поведении электрона, сольватированного в различных жидкостях, показывает, что в большинстве случаев статистическая теория достаточно хорошо описывает термодинамические и структурные характеристики сольватированного электрона. Основное разнообразие статистических подходов связано со следующими факторами:

1) использование различных аппроксимаций для электрон-атомного псевдопотенциала $u(r)$;

2) выбор разных корреляционных функций для описания взаимодействия электрон–жидкость;

3) разные способы замыкания, связывающие эти корреляционные функции.

Первый фактор не играет существенной роли [46, 47], если это не ведет к смене типа симметрии электронного состояния. Из-за квантового характера поведения сольватированного электрона третий фактор, как правило, также не приводит к каким-либо качественным изменениям, хотя и может привести к некоторой поправке [90]. Второй фактор является наиболее существенной причиной разных оценок, полученных в различных моделях.

Отметим, что использование вариационных оценок является стандартной процедурой, она аналогична методу функционала плотности [91–93], методу оптимальной флуктуации для электронных состояний в неупорядоченных системах [124] или вариационным оценкам в теории флуктуона [125]. В общем случае эффективный функционал F_{eff} сольватированного электрона может быть представлен в виде бесконечного асимптотического ряда по степеням плотности ρ . Разумность ограничений этого ряда конечным числом членов в виде (13) или (14) очень сложно оценить. В качестве подобных оценок можно было бы использовать метод коллективных координат [66]. Это может ускорить сходимость групповых разложений и ограничить число слагаемых в функционале свободной энергии.

В большинстве рассматриваемых моделей жидкость предполагалась классической. В ряде случаев для энергетических и особенно кинетических характеристик сольватированного электрона это приводило к завышенной оценке. Отметим, что условие классического поведения жидкости не является столь жестким для статистической модели. Путь учета квантовых эффектов описан в разделе 6. В случае "мягких" электронных оболочек, когда $\omega \gg E_0$, где ω — характерная частота колебаний электронной оболочки, это приведет к возникновению поляронного эффекта и замене фактора $1 - 1/\epsilon$ на фактор Пекара $1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon$ для членов, пропорциональных $\varphi^2 * u * \varphi^2$ [109, 127]. В противоположном случае, когда $\omega \simeq E_0$, электронные оболочки будут слабо влиять на основное состояние сольватированного электрона, однако такое влияние может быть существенным на его спектр поглощения.

При проведении усреднения мы фактически рассматривали только диагональные элементы матрицы плоскости $\rho(r, r) \propto \varphi^2(r)$ и пренебрегали недиагональными. Учет влияния недиагонального беспорядка становится важным в случае доминирования короткодействующего потенциала ($u_s < 0$). Примеры подобного рода расчетов приведены в [114].

Мы также не учитывали эффектов, связанных с ограничением объема или числа частиц в рассматриваемой системе. Такие эффекты существенны для кластеров [128], в частности, они могут приводить к образованию поверхностных локализованных состояний электрона.

В стороне от рассмотрения осталась проблема электрона, сольватированного в жидкости, находящейся в области фазового перехода. В таких условиях электрон, взаимодействуя с флуктуациями параметра порядка, образует новое состояние — флуктуон. Физика поведения флуктуонов рассмотрена в [125].

8. Заключение

На наш взгляд, предложенный статистический подход является мощным средством, позволяющим рассчитывать термодинамические параметры сольватированного электрона и его структурные характеристики на микроскопическом уровне. Он позволяет определить самосогласованным образом поведение квантовой частицы в различных средах в зависимости от молекулярной структуры среды и ее термодинамического состояния. Возможность учета многочастичных квантовых эффектов, таких как электронная поляризация или образование биполяронов, представляют широкие возможности для дальнейшего применения метода ко многим задачам. Статический подход может быть скомбинирован с методами квантовой молекулярной динамики для оценки неравновесных характеристик сольватированного электрона или расчета его поведения в сложных средах (полимерные жидкости, стекла и т.д.). Мы надеемся, что в ближайшие годы будут получены новые интересные результаты в этом направлении.

В заключение я хочу поблагодарить В.Д. Лакно за полезные дискуссии, а также D. Thirumalai, D. Chandler, R. Cukier, G. Malescio, J.P. Hernandez и B.N. Miller за предоставление препринтов своих работ.

Список литературы

1. Jortner J, Kestner N R (Eds) *Electrons in Fluids* (Berlin: Springer, 1973)
2. Kevan L, Webster B C (Eds) *Electron – Solvent and Anion – Solvent Interactions* (Amsterdam: Elsevier Scientific Publ. Co., 1976)
3. Kevan L, Feng D F *Chem. Rev.* **80** 1 (1980)
4. Itskovitch E.M, Kuznetsov A M, Ulstrup J, in *The Chemical Physics of Solvation* (Eds R R Dogonadze et al.) (Amsterdam: Elsevier, 1988)
5. Ferradini C, Jay-Gerin J-P (Eds) *Excess Electrons in Dielectric Media* (Boca Raton: CRC Press, 1991)
6. Пикаев А К *The Solvated Electron in Radiation Chemistry* (Jerusalem: World Univ., 1970)
7. Харт Э Дж, Анбар М *Гидратированный электрон* (М.: Атомиздат, 1973)
8. Томпсон Дж *Электроны в жидком аммиаке* (М.: Мир, 1979)
9. Пикаев А К *Современная радиационная химия: Радиоллиз газов и жидкостей* (М.: Наука, 1986)
10. Пикаев А К *Современная радиационная химия: Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты* (М.: Наука, 1987)
11. Храпак А Г, Якубов И Т *Электроны в плотных газах и плазме* (М.: Наука, 1981)
12. *The Study of Fast Processes and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis* (NATO Advanced Study Institutes Series, Ser. C, Vol. 86, Eds J H Baxendale, F Busi) (Dordrecht: D. Reidel Publ. Co., 1982)
13. Farhataziz R M A, Rodgers M A J (Eds) *Radiation Chemistry: Principles and Applications* (New York: VCH Publ., 1987)
14. Careri G, Fasoli U, Gaeta F S *Nuovo Cimento* **15** 774 (1960)
15. Springett B E, Jortner J, Cohen M H *J. Chem. Phys.* **48** 2720 (1968)
16. Шикин В Б, Монарха Ю П *Двумерные заряженные системы в гелии* (М.: Наука, 1989)
17. Golden S, Tuttle T R (Jr) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **2** 78 1581 (1982)
18. Petrucci S J *Mol. Liquids* **54** 173 (1992)
19. Schnitker J, Rossky P J *J. Phys. Chem.* **93** 6965 (1989)
20. Chandler D, Wolynes P G *J. Chem. Phys.* **74** 4078 (1981)
21. Berne B J, Gallicchio E *Absorption Spectrum of an Excess Electron in Water*, in <http://www.mhpc.edu/research/ss95/ssp03.html>
22. Parrinello M, Rahman A *J. Chem. Phys.* **80** 860 (1984)
23. Bartholomew J, Hall R, Berne B J *Phys. Rev. B* **32** 548 (1985)
24. Berne B J, Thirumalai D *Ann. Rev. Phys. Chem.* **37** 401 (1986)
25. Wallqvist A, Thirumalai D, Berne B J *J. Chem. Phys.* **85** 1583 (1986)
26. Sprik M, Impey R W, Klein M L *J. Stat. Phys.* **43** 967 (1986)
27. Schnitker J, Rossky P J *J. Chem. Phys.* **86** 3471 (1987)
28. Marchi M, Sprik M, Klein M L *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **85** 373 (1988)

29. Barnett R N et al. *J. Chem. Phys.* **89** 382 (1989)
30. Zhu J, Cukier R I *J. Chem. Phys.* **98** 5679 (1993)
31. Coker F, Berne B J, Thirumalai D J. *Chem. Phys.* **86** 5689 (1994)
32. Chandler D. *Studies in Statistical Mechanics VIII* (Eds E W Montroll, J L Lebowitz) (Amsterdam: North-Holland, 1982)
33. Chandler D, Singh Y, Richardson D M *J. Chem. Phys.* **81** 1975 (1984)
34. Nichols III A L et al. *J. Chem. Phys.* **81** 5109 (1984)
35. Nichols III A L, Chandler D J. *Chem. Phys.* **84** 398 (1986)
36. Nichols III A L, Chandler D J. *Chem. Phys.* **87** 6671 (1987)
37. Laria D, Chandler D J. *Chem. Phys.* **87** 4088 (1987)
38. Hsu D, Chandler D J. *Chem. Phys.* **93** 5075 (1990)
39. Laria D, Wu D, Chandler D J. *Chem. Phys.* **95** 4444 (1991)
40. Chandler D, Leung K. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **45** 1500 (1994)
41. Leung K, Chandler D. *Phys. Rev. E* **49** 2851 (1994)
42. Sethia A, Singh Y. *Phys. Rev. B* **42** 6090 (1990)
43. Sethia A, Singh Y. *Phys. Rev. B* **46** 9958 (1992)
44. Malescio G, Parrinello M. *Phys. Rev. A* **35** 897 (1987)
45. Malescio G. *Phys. Rev. A* **36** 5847 (1987)
46. Malescio G. *Mol. Phys.* **69** 895 (1990)
47. Malescio G. *Nuovo Cimento D* **13** 1031 (1991)
48. Shaw M R, Thirumalai D J. *Chem. Phys.* **93** 3450 (1990)
49. Zhu J, Cukier R I. *J. Chem. Phys.* **99** 1288 (1993)
50. Zhu J, Cukier R I. *J. Chem. Phys.* **99** 5384 (1993)
51. Miura S, Hirata F. *J. Phys. Chem.* **98** 9649 (1994)
52. Чуев Г Н. *ЖЭТФ* **105** 626 (1994)
53. Chuev G N. *Perspectives in Polarons* (Eds G N Chuev, V D Lakhno) (Singapore: World Scientific, 1997)
54. Чуев Г Н. *ЖФХ* **69** 1375 (1995)
55. Чуев Г Н. *Изв. РАН Сер. Физ.* **59** (8) 95 (1995)
56. Chuev G N. *Physica D* **83** 68 (1995)
57. Чуев Г Н. *Изв. РАН Сер. Физ.* **60** (9) 2 (1996)
58. Чуев Г Н. *Изв. РАН Сер. Физ.* **61** 1770 (1997)
59. Wigel F W. *Introduction to Path-Integral Methods in Physics and Polymer Science* (Singapore: World Scientific, 1986)
60. Гроссбер А Ю, Хохлов А Р. *Статистическая физика макромолекул* (М.: Наука, 1989)
61. Лифшиц И М, Гроссбер А Ю, Хохлов А Р. *УФН* **127** 353 (1979)
62. Исихара А. *Статистическая физика* (М.: Мир, 1973)
63. Hansen J P, McDonald I R. *Theory of Simple Liquids* (London: Academic Press, 1986)
64. Коваленко Н П, Фишер И З. *УФН* **108** 209 (1972)
65. Rowlinson J S, Widom B. *Molecular Theory of Capillarity* (Oxford: Clarendon Press, 1982)
66. Юхновский И Р, Головкин М Ф. *Статистическая теория классических равновесных систем* (Киев: Наукова думка, 1980)
67. Mayer J E. *J. Chem. Phys.* **18** 1426 (1950)
68. Anderson P W. *Phys. Rev.* **109** 1492 (1958)
69. Mott N F, Davis E A. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Oxford: Clarendon Press, 1979)
70. Ziman J M. *Models of Disorder* (Cambridge: Cambridge University Press, 1979)
71. Schnitker J, Rossky P J. *J. Chem. Phys.* **86** 3462 (1987)
72. Bachelet G B, Ceperley D M, Chiochetti M G B. *Phys. Rev. Lett.* **62** 2088 (1989)
73. Del Buono G S, Rossky P J, Murphrey T H. *J. Phys. Chem.* **96** 7761 (1992)
74. Gaathon A, Jortner J, in *Electrons in Fluids* (Eds J Jortner, N R Kestner) (Berlin: Springer, 1973)
75. Tachiya M, Tabata Y, Oshima K. *J. Phys. Chem.* **77** 263 (1973)
76. Funabashi K, Maruyama Y. *J. Chem. Phys.* **55** 4494 (1971)
77. Bartczak W M, Hilczer M, Kroh J J. *Phys. Chem.* **91** 3894 (1987)
78. Hilczer M, Bartczak W M. *J. Phys. Chem.* **91** 3834 (1987)
79. Hilczer M, Bartczak W M. *J. Phys. Chem.* **97** 508 (1993)
80. Feynman R P. *Statistical Mechanics* (Reading, Mass.: W.A. Benjamin, 1972)
81. Атражев В М, Якубов И Т. *ЖЭТФ* **108** 604 (1995)
82. Friedberg R, Luttinger J M. *Phys. Rev. B* **12** 4460 (1975)
83. Luttinger J M. *Phys. Rev. B* **13** 2596 (1976)
84. Huang S-S, Freeman G R. *J. Chem. Phys.* **68** 1355 (1978)
85. Reininger R et al. *Phys. Rev. B* **28** 4426 (1983)
86. Дмитренко В В и др. *ЖТФ* **53** 2343 (1983)
87. Roellig L O, Kelly T M. *Phys. Rev. Lett.* **15** 746 (1965)
88. Canter K F, Roellig L O. *Phys. Rev. Lett.* **25** 328 (1970)
89. Tuomisaari M, Rytsölä K, Hautojärvi P. *Phys. Lett. A* **112** 279 (1985)
90. Chen J, Miller B N. *J. Chem. Phys.* **100** 3013 (1994)
91. Храпак А Г, Якубов И Т. *УФН* **129** 45 (1979)
92. Miller B N, Reese T. *Phys. Rev. A* **39** 4735 (1989)
93. Hernandez J P. *Rev. Mod. Phys.* **63** 675 (1991)
94. Cao J, Berne B J. *J. Chem. Phys.* **102** 432 (1995)
95. Gallicchio E, Berne B J. *J. Chem. Phys.* **101** 9909 (1994)
96. Chen J, Miller B N. *Phys. Rev. B* **49** 15615 (1994)
97. Reese T, Miller B N. *Phys. Rev. E* **47** 2581 (1993)
98. Iguchi K. *J. Chem. Phys.* **48** 1735 (1968)
99. Jou F Y, Freeman G R. *J. Phys. Chem.* **81** 909 (1977)
100. Golden S, Tuttle T R, Lwenje S M. *J. Phys. Chem.* **91** 1360 (1987)
101. Kreitus I V. *J. Phys. Chem.* **89** 1987 (1985)
102. Rips I, Tachiya M. *J. Chem. Phys.* **107** 3924 (1997)
103. Graf P, Nitzan A, Dierksen G H F. *J. Phys. Chem.* **100** 18916 (1996)
104. Lakhno V D, Vasil'ev O V. *Chem. Phys.* **153** 147 (1991)
105. Lakhno V D, Vasil'ev O V. *Chem. Phys. Lett.* **177** 147 (1991)
106. Васильев О В, Лакно В Д. *ЖФХ* **65** 2104 (1991)
107. Lakhno V D, Vasil'ev O V. *Phys. Lett. A* **152** 300 (1991)
108. Васильев О В. "Локализованные электронные состояния в среде с подвижными ионами" Дис. ... канд. физ.-мат. наук (М., 1991)
109. Пекар С И. *Исследования по электронной теории кристаллов* (М. – Л.: Гостехиздат, 1951)
110. Chandler D, Schweizer K S, Wolynes P G. *Phys. Rev. Lett.* **49** 1100 (1982)
111. Hoyer J S, Olaussen K. *J. Chem. Phys.* **77** 2583 (1982)
112. Schweizer K S, Chandler D J. *Chem. Phys.* **78** 4118 (1983)
113. Logan D E, Winn M D. *J. Phys. C* **21** 5773 (1988)
114. Stratt R M. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **41** 175 (1990)
115. Leegwater J A, Mukamel S. *Phys. Rev. A* **49** 146 (1994)
116. Schvaneveldt S J, Loring R F. *J. Chem. Phys.* **101** 4133 (1994)
117. Feng D-F, Feuki K, Kevan L. *J. Chem. Phys.* **58** 3281 (1973)
118. Kaukonen H-P, Barnett R N, Landman U. *J. Chem. Phys.* **97** 1365 (1992)
119. Martyna G J, Deng Z, Klein M L. *J. Chem. Phys.* **98** 555 (1993)
120. Nicoloso N, Freyland W. *J. Phys. Chem.* **87** 1997 (1987)
121. Nakamura Y. *J. Phys. IV (Suppl.)* **1** C5-61 (1991)
122. Deng Z, Martyna G J, Klein M L. *Phys. Rev. Lett.* **71** 267 (1993)
123. Alavi A, Frenkel D. *J. Chem. Phys.* **97** 9249 (1992)
124. Лифшиц И М, Гредескул С А, Пастур Л А. *Введение в теорию неупорядоченных систем* (М.: Наука, 1982)
125. Кривоглаз М А. *УФН* **111** 617 (1973)
126. Coe J V et al. *J. Chem. Phys.* **92** 3980 (1990)
127. Лакно В Д, Чуев Г Н. *УФН* **165** 285 (1995)
128. Barnett R N et al. *Acc. Chem. Res.* **22** 350 (1990)

Statistical physics of the solvated electron

G.N. Chuev

*Institute of Mathematical Problems of Biology, Russian Academy of Sciences,
142292 Pushchino, Moscow Region, Russia
Tel. (7-0967) 73-24 08. Fax (7-0967) 73-24 08
E-mail: chu@impb.serpukhov.su*

Statistical models of an electron solvated in a classical liquid are reviewed. The analogy between the behaviour of a quantum particle and a polymer chain results in that statistical physics methods can be applied to the solvated electron problem. We have derived basic relations for thermodynamic and structural characteristics of the solvated electron. The free energy of the solvated electron and the effective electron-solvent potential as well as the electron-solvent correlation function are studied in detail. The calculated results are compared with experimental data and quantum molecular dynamic simulation for simple, polar, and coulombic liquids. We also outline many-particle quantum effects, such as electron-electron interactions and dielectron (bipolaron) formation. Potentials and restrictions of the statistical method are also discussed.

PACS numbers: **05.90. + m**, **71.38. + i**, **71.23. An**
Bibliography — 128 references

Received 9 April 1998, revised 28 July 1998