

На правах рукописи

Титов Сергей Викторович

**Дискретная модель полярной жидкости и
фотофизические процессы в полярных
жидкостях**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2008

Работа выполнена в ФГУП “Ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательском физико-химическом институте имени Л.Я.
Карпова”

Научный руководитель: *доктор физико-математических наук
Мисуркин Игорь Афанасьевич*

Официальные оппоненты: *доктор физико-математических наук,
профессор*

Кожушнер Мортко Аврумович

доктор физико-математических наук

Яржемский Виктор Георгиевич

Ведущая организация: *Институт биохимической физики им.
Н.М. Эмануэля РАН*

Защита состоится 24 декабря 2008 г., в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 217.024.01 при ФГУП “НИФХИ им. Л.Я. Карпова”, по адресу: 105064, Москва, ул. Воронцово поле, д.10.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП “НИФХИ им. Л.Я. Карпова”.

Автореферат разослан 21 ноября 2008 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 217.024.01,

канд. физ.-мат. наук

С.Г. Лакеев

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Фотоионизация и перенос электрона в жидкостях относятся к фундаментальным процессам физической химии. Эти процессы интенсивно изучались во второй половине прошлого века. Неудачи с объяснением элементарных процессов с электронами и фотоионизацией в жидкостях свидетельствовали о том, что в традиционных подходах и моделях не учитываются какие-то важные свойства электронов в веществе или плохо описано само вещество. Большая скорость изменения спектра поглощения и необычная форма этих спектров в первые мгновения не были объяснены. Для понимания вышеуказанных явлений оказалось важным, что процесс ионизации (или другого изменения заряда на молекуле) является очень быстрым (практически мгновенным). При этом важны мгновенные значения локальных электрических полей и потенциалов на молекулах жидкости. В такой ситуации ключевую роль имеют значения энергий для начального и конечного состояния очень быстро происходящего процесса в данном локальном месте среды и выбор соответствующей модели.

Устойчивые соединения молекул с электроном - отрицательные ионы - давно известны в теории растворов, плазмы, масс-спектрокопии. Однако, при их рассмотрении квантовомеханическими методами, большая часть которых разработана для изучения нейтральных или положительно заряженных ионов, выясняется, что из-за повышенной электронной плотности в молекулярном объёме, одноэлектронные квантовохимические методы становятся непригодными, а многоэлектронные методы, которые учитывают электронную корреляцию, сходятся медленно. Такая же ситуация имеет место и при расчётах нестабильных анионов (называемых также автоионизационными или автоотрывными состояниями), которые являются квазистационарными состояниями. Поэтому всегда были актуальны задачи изучения квантовых свойств

этих систем в рамках единого подхода, который учитывал бы электронную корреляцию максимально полным образом.

Цель работы. Построение модели, описывающей состояние жидкости с нейтральными и заряженными молекулами, с целью применения её для объяснения ряда фотофизических экспериментов по фотоионизации жидкости и спектру сольватированных электронов, а также разработка квантовомеханического метода для расчёта энергий метастабильных состояний в атомах с двумя и тремя электронами.

Научная новизна. Для описания очень быстрых фотофизических процессов в полярных жидкостях и процессов с участием избыточных и сольватированных электронов впервые применена дискретная модель вещества, в которой учтены наличие постоянных дипольных моментов у молекул и их электронная поляризуемость. В рамках дискретной модели вычислены локальные электрические поля и локальные потенциалы на молекулах. Обнаружена электростатическая неоднородность полярной жидкости по локальным потенциалам. Развита система представлений и понятий, с помощью которых удалось описать и интерпретировать ранее непонятые экспериментальные данные.

Предположив, что избыточные и сольватированные электроны в жидкости находятся на одной из молекул в составе нестабильного анион-резонанса, удалось объяснить большое число экспериментальных данных по фотоионизации и по спектрам поглощения сольватированных электронов, а также предсказать наличие спонтанного излучения в жидкости, в которой находятся сольватированные электроны.

Для вычисления электронной структуры нестабильных состояний малоэлектронных систем развит новый метод расчета, основанный на разложении волновой функции по полному базису, и продемонстрирована его эффектив-

ность при расчете атомов и ионов с двумя и тремя электронами.

Практическая ценность. В рамках новой модели сольватированного электрона, как квазистационарного состояния аниона и окружающей его среды - системы поляризуемых диполей, впервые объяснены эксперименты по фотофизическим процессам с участием избыточных электронов в полярных жидкостях: порог появления зарядов в воде; фотоионизация воды и водных растворов солей; спектр фотоэлектронной эмиссии сольватированных электронов из металл-аммиачных растворов; спектр поглощения воды после фотоионизации; спектр поглощения сольватированных электронов в воде и аммиаке. Разработанная методика расчёта с использованием дискретной модели вещества и квантового описания процессов с участием электронов может быть использована при описании процессов в других веществах и материалах (органических материалах и полимерных нанокompозитах).

В работе впервые рассчитано большое число новых высоколежащих резонансов для систем H^- , He , He^- , Li^+ , Li , а также впервые обнаружены низколежащие резонансы в H^{2-} , что может быть полезно при изучении плазмы.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

- Дискретная модель среды для жидкости состоящей из поляризующихся молекул с дипольным моментом.
- Описание фотоионизации жидкости и спектра сольватированного электрона с помощью дискретной модели среды.
- Метод стабилизации для нахождения энергий резонансов в атомах с двумя и тремя электронами.

Апробация работы. Материалы работы были представлены на XVIII Всероссийском симпозиуме молодых учёных по химической кинетике (Мос-

ковская область, 2000), XII симпозиуме “Современная химическая физика” (Туапсе, 2000), XIII симпозиуме “Современная химическая физика” (Туапсе, 2001), XIV симпозиуме “Современная химическая физика” (Туапсе, 2002), XXI Всероссийском симпозиуме молодых учёных по химической кинетике (Московская область, 2003), XV симпозиуме “Современная химическая физика” (Туапсе, 2003), XXII Всероссийской школе-симпозиуме молодых учёных по химической кинетике (Московская область, 2004), XVII симпозиуме “Современная химическая физика” (Туапсе, 2005), XVIII симпозиуме “Современная химическая физика” (Туапсе, 2006), I Всероссийской конференции-школе “Высокореакционные интермедиаты химических реакций” (Московская область, 2006), XIX симпозиуме “Современная химическая физика” (Туапсе, 2007), Всероссийской конференции по физической химии и нанотехнологиям “НИФХИ-90” (Москва, 2008).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 статей и 15 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов и приложения. Список литературы содержит 92 наименования. Работа занимает объём в 90 страниц машинописного текста, содержит 18 рисунков и 8 таблиц.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе содержится обзор литературы по моделям жидких систем. Рассмотрены континуальная и решёточная модели. Описан метод ста-

билизации для нахождения квазистационарных состояний квантовых систем.

Глава 2. Дискретная модель полярной жидкости. В первом разделе второй главы сформулированы основные положения модели. Каждая молекула рассматривается как диполь расположенный в точке \vec{R}_i . Дипольный момент молекулы складывается из двух частей: постоянного дипольного момента \vec{p}_i и наведённого полями остальных частиц в точке \vec{R}_i добавочного момента $\vec{d}_i = a\vec{E}_i$, где a - поляризуемость молекул, считающаяся скаляром. Узлы расположения молекул в пространстве могут образовывать периодическую решётку, либо занимать нерегулярное местоположение. Отдельные диполи могут являться носителями зарядов - представлять собой молекулярные ионы.

В следующем разделе рассмотрено выражение для энергии вещества в рамках данной модели. Она включает энергию диполь-дипольного взаимодействия, работу поляризации и энергию взаимодействия системы с внешним полем \vec{F} в случае нахождения зарядов в веществе (кулоновым полем отрицательного или положительного молекулярного иона):

$$U(\vec{F}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{(\vec{p}_i + \vec{d}_i, \vec{p}_j + \vec{d}_j) R_{ij}^2 - 3(\vec{p}_i + \vec{d}_i, \vec{R}_{ij})(\vec{R}_{ij}, \vec{p}_j + \vec{d}_j)}{R_{ij}^5} + \\ + \frac{1}{2a} \sum_{i=1}^n d_i^2 - \sum_{i=1}^n (\vec{F}_i, \vec{p}_i + \vec{d}_i).$$

Минимизация функционала энергии по \vec{d}_i - добавочным дипольным моментам молекул - приводит к системе уравнений относительно неизвестных \vec{d}_i :

$$\frac{\partial U}{\partial \vec{d}_i} = \sum_{j=1}^n \frac{(\vec{p}_j + \vec{d}_j) R_{ij}^2 - 3(\vec{p}_j + \vec{d}_j, \vec{R}_{ij}) \vec{R}_{ij}}{R_{ij}^5} + \frac{\vec{d}_i}{a} - \vec{F}_i = 0$$

или

$$\vec{d}_i = a \left(\vec{F}_i + \sum_{j=1}^n \frac{3(\vec{p}_j + \vec{d}_j, \vec{R}_{ij}) \vec{R}_{ij} - (\vec{p}_j + \vec{d}_j) R_{ij}^2}{R_{ij}^5} \right) = a(\vec{F}_i + \sum_{j=1}^n M_{ij}(\vec{p}_j + \vec{d}_j)),$$

где супер-матрица

$$M_{ij} = \frac{3|R_{ij}\rangle\langle R_{ij}| - R_{ij}^2}{R_{ij}^5}.$$

В третьей части этой главы вводится новое понятие локального потенциала молекулы как изменение энергии при помещении на молекулу пробного положительного или отрицательного единичного заряда $\Delta U(\vec{F}) = U(\vec{F}) - U(0)$. В силу того, что постоянные дипольные моменты разных молекул хаотически распределены в пространстве, локальные потенциалы являются случайными величинами. Накладывая на направления диполей требования равномерности и независимости от соседей

$$\overline{\vec{p}_i} = 0 \quad |\vec{p}_i| = \mu \quad \overline{p_i^\alpha p_j^\beta} = \frac{1}{3}\mu\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}$$

можно найти средние значения локальных потенциалов и их дисперсию. Среднее значение локальных потенциалов молекул с постоянными диполями оказывается равным энергии такой же системы, но с нулевыми постоянными дипольными моментами

$$\overline{\Delta U(\vec{F}; \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n)} = \Delta U(\vec{F}; \vec{p}_1 = 0, \dots, \vec{p}_n = 0), \quad (1)$$

а их дисперсия определяется выражением

$$D[\Delta U(\vec{F})] = \frac{\mu^2}{4} \left(\sum_{i,k=1}^n \sum_{\beta,\epsilon=1}^3 F_i^\beta F_k^\epsilon Z_{ik}^{\beta\epsilon} + \frac{2}{a} \sum_{i,k=1}^n \sum_{\beta,\epsilon=1}^3 F_i^\beta \eta_k^\epsilon X_{ik}^{\beta\epsilon} + \frac{1}{3a^2} \sum_{i=1}^n |\vec{\eta}_i|^2 \right), \quad (2)$$

где $\vec{\eta}_k$ - изменение дипольного момента k -ой молекулы при внесении пробного заряда, супер-матрица $X_{ik}^{\beta\epsilon} = \overline{\zeta_i^\beta p_k^\epsilon} / \mu^2$, ($\vec{\zeta}_i$ - полный дипольный момент молекулы в нейтральной системе). Супер-матрицы X, Z находятся из уравнений

$$X = \frac{1}{3}I + aMX, \quad Z = X + aMZ.$$

Похожим образом через матрицы X и Z выражается ковариация между локальными потенциалами соседних молекул и связанный с ней коэффициент корреляции - мера статистической зависимости локальных потенциалов.

В четвёртом параграфе устанавливается нормальный характер распределения локальных потенциалов. Было выполнено компьютерное моделирование сферического кластера из 1061 молекулы воды, расположенных в узлах ГЦК решётки с параметром ячейки $a = 4.932 \text{ \AA}$. Заряженная молекула помещалась в центре. При каждом расчёте случайно задавались ориентации диполей. Проведя расчёты с разными значениями $\mu \leq 0.73$ а.е. было найдено, что плотность вероятности распределения молекул в жидкости по локальным потенциалам имеет вид распределения Гаусса. Тем самым устанавливается взаимосвязь теоретических значений среднего (1) и дисперсии (2) с эмпирическими параметрами этой функции.

Выводом к главе является заключение о построении дискретной модели жидкости в которой статистические свойства системы могут быть напрямую использованы для интерпретации экспериментов с изменением заряда молекул через введённое понятие о локальном потенциале.

Глава 3. Применение дискретной модели для объяснения физических процессов. Разработанная модель применена для интерпретации многих экспериментов.

Экспериментальное значение минимальной энергии, достаточной для образования зарядов в воде $E_{+-} \approx 6.5 - 6.8$ эВ. Согласно нашей модели, при внутренней ионизации молекулы i с переходом электрона на молекулу j энергия системы $E_{+-} = I_i - A_j + G_{ij} + \Delta U(\vec{F}_i^+, \vec{F}_j^-)$, где I_i - потенциал ионизации молекулы i (12.6 эВ для воды), A_j - сродство к электрону молекулы j , G_{ij} - энергия кулоновского взаимодействия катиона и аниона. Нами найдены вероятности $f(\hbar\omega, r_{ij})$ того, что при поглощении энергии $\hbar\omega$ в кластере образуют-

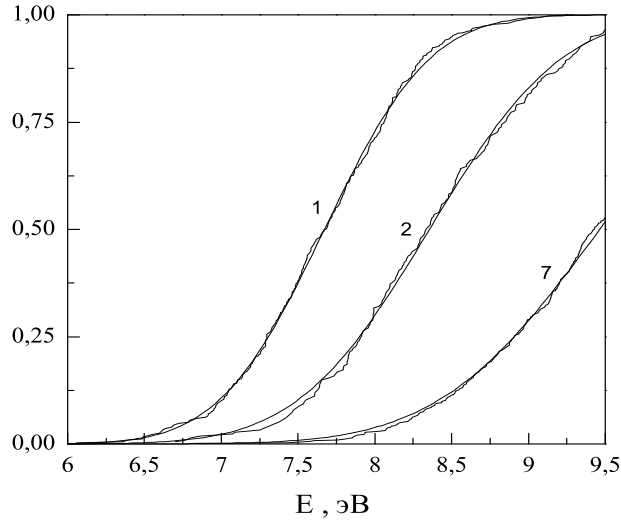


Рис. 1. Вероятности рождения зарядов +1 и -1 в воде для r_{01}, r_{02}, r_{07} при поглощении энергии E . Точки - распределения полученные численно, гладкие кривые - аппроксиманты с помощью функции ошибок.

ся заряды +1 и -1 на расстоянии r_{ij} . Если $\rho_{ij}(\Delta U)$ - плотность распределения энергий катион-анионных пар $\Delta U(\vec{F}_i^+, \vec{F}_j^-)$, то

$$f(\hbar\omega, r_{ij}) = \int_{-\infty}^{\hbar\omega} \rho_{ij}(x) dx.$$

Численным моделированием кластеров из 1061 молекулы воды в ГЦК решётке с параметром ячейки $a = 4.932 \text{ \AA}$ для семи разных расстояний r_{ij} установлен гауссов характер ρ_{ij} . На рис. 1 показаны вероятности рождения заряженных пар в воде для $r_{ij} = a/\sqrt{2}, a, 3a$. Кривая вероятности образования зарядов на ближайшем расстоянии $a/\sqrt{2}$ начинает отклоняться от 0 именно при $\hbar\omega \approx 6.5 \text{ эВ}$.

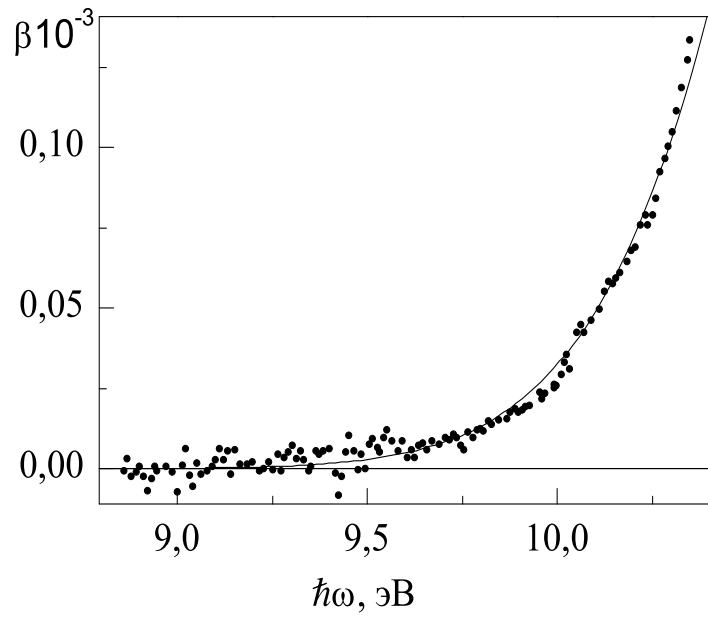


Рис. 2. Выход фотоэлектронов β из воды: эксперимент (точки) и теоретическая зависимость $Y(\hbar\omega)$.

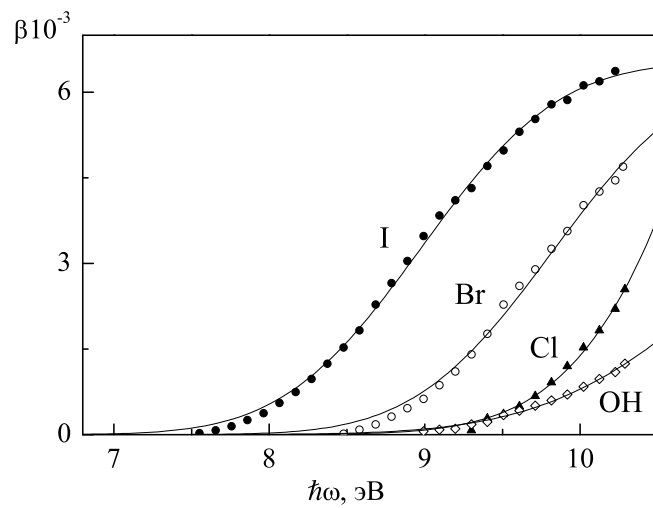


Рис. 3. Выход фотоэлектронов из 2М водных растворов KI, KBr, KCl, KOH: эксперимент (точки) и теоретическая зависимость $Y(\hbar\omega)_{11}$

При рассмотрении фотоэффекта можно считать, что фототок пропорционален доле молекул для которых сумма потенциала ионизации I и локального потенциала меньше энергии фотона. Если $\rho(\Delta U) = \exp(-(\Delta U - a)^2/2\sigma^2)/\sqrt{2\pi}\sigma$ - плотность распределения локальных потенциалов, то кривую зависимости выхода электронов $Y(\hbar\omega)$ можно представить в виде

$$Y(\hbar\omega) = C \int_{-\infty}^{\hbar\omega - I} \rho(x) dx = \frac{C}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\hbar\omega - I - a}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right). \quad (3)$$

Эта теория применена для описания спектра фотоэмиссии воды и водных растворов KI, KBr, KCl и KOH. Для объяснения фотоэмиссии из указанных водных растворов мы предполагаем, что в эксперименте наблюдалась не фотоионизация анионов, а атомов I, Br, Cl или радикала OH (потенциалы ионизации равны 10.45, 11.84, 13.01 и 13.18 соотв.), которые в ходе эксперимента получались из соответствующих анионов в ходе двухфотонного процесса. Приведено сравнение экспериментальной и теоретической кривой (3) для выхода фотоэлектронов из воды (рис. 2) и растворов (рис. 3).

При исследовании квантового выхода электронов из калий-аммиачных растворов мы предполагаем, что фотоны с энергией $\hbar\omega$ с равной вероятностью переводят сольватированные электроны, чьи энергии больше чем $-\hbar\omega$, в состояние свободных электронов. Тогда квантовый выход пропорционален функции

$$F(\hbar\omega) = \int_{-\hbar\omega}^{\infty} \rho(x) dx = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\hbar\omega + a}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right). \quad (4)$$

Экспериментальные кривые хорошо описываются линейной комбинацией двух функций типа (4) с разными весами, что показано на рис. 4.

После возникновения в жидкости сольватированные электроны могут переходить на другие молекулы. Значение подвижности сольватированного электрона в воде при 298 К равно $1.98 \text{ см}^2/(\text{В с})$ соответствует времени перехода

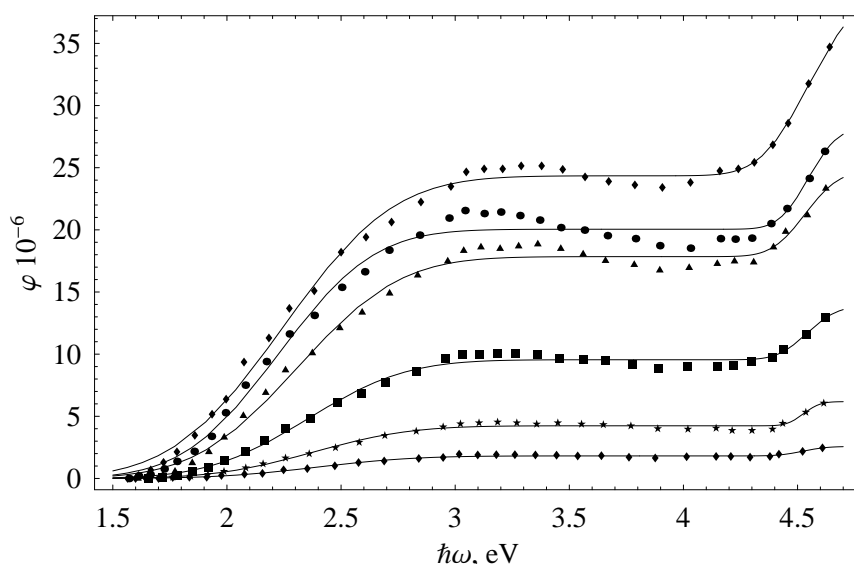


Рис. 4. Квантовый выход электронов из калий-аммиачных растворов при -60 C для концентраций (снизу-вверх) $0.002, 0.008, 0.032, 0.13, 0.26, 0.51\text{ M}$. Точки - эксперимент, линии - модельное описание.

электрона на ближайшего соседа менее 10 пс . Это согласуется и с тем, что спектр ЭПР сольватированных электронов в воде представляет собой узкую линию без сверхтонкой структуры (ширина меньше 0.5 Э , g -фактор равен 2). Быстрота перемещения электронов по молекулам приводит к тому, что окружающие диполи не успевают подстроиться и уменьшить энергию локального потенциала, что привело бы к замедлению скорости перемещения. Т.о. сольватированный электрон находится в окружении неравновесной поляризации диполей и благодаря флуктуациям потенциала осуществляет возможность протуннелировать на другую молекулу. Электрон также может переходить на другую молекулу, поглощая фотон.

В главе разработана теория оптического спектра поглощения сольватированных электронов. Коэффициент поглощения жидкости с избыточными

электронами в рамках дискретной модели даётся выражением

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar^2 N_e}{3m^2 \omega c} \sum_n N_n S_{0n}^2 p_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) \rho_n(x + \hbar\omega; x) dx. \quad (5)$$

Здесь m и e - масса и заряд электрона, c - скорость света, N_e - плотность избыточных электронов, S_n - среднее значение на слое интеграла перекрытия волновых функций состояний с электроном в центре и на n -ом слое окружения в котором находится N_n молекул, p_n - то же самое для матричного элемента оператора импульса, $\rho(x)$ - плотность распределения локальных потенциалов, $\rho_n(y; x)$ - условная плотность распределения локальных потенциалов на n -ом слое, при условии, что потенциал в центре равен x . Суммирование ведётся по нескольким ближайшим сферическим слоям молекул, окружающим данную. Выражение для $\alpha(\hbar\omega)$ - применимо для описания спектра как в начальный момент появления сольватированных электронов в веществе, так и в последующие, с учётом того, что распределения ρ зависят от времени. При предположении, что ρ и ρ_n имеют гауссов характер можно получить окончательное выражение для $\alpha(\hbar\omega)$:

$$\alpha(\hbar\omega) = \sum_n A_n \frac{\exp\left(-(\hbar\omega - a_n)^2 / 2\sigma_n^2\right)}{\sqrt{2\pi}\sigma_n \hbar\omega} \quad (6)$$

В начальный момент времени (6) упрощается и, если ограничиться ближайшим слоем окружения, принимает вид:

$$\alpha_0(\hbar\omega) = A \exp\left(-(\hbar\omega)^2 / 4\sigma^2\right) / (\hbar\omega). \quad (7)$$

С помощью (7) был воспроизведён спектр поглощения воды с избыточными электронами после фотоионизации в нулевой момент времени задержки (рис. 5), а с помощью (6) - спектры поглощения воды с сольватированными электронами (рис. 6) и аммиака.

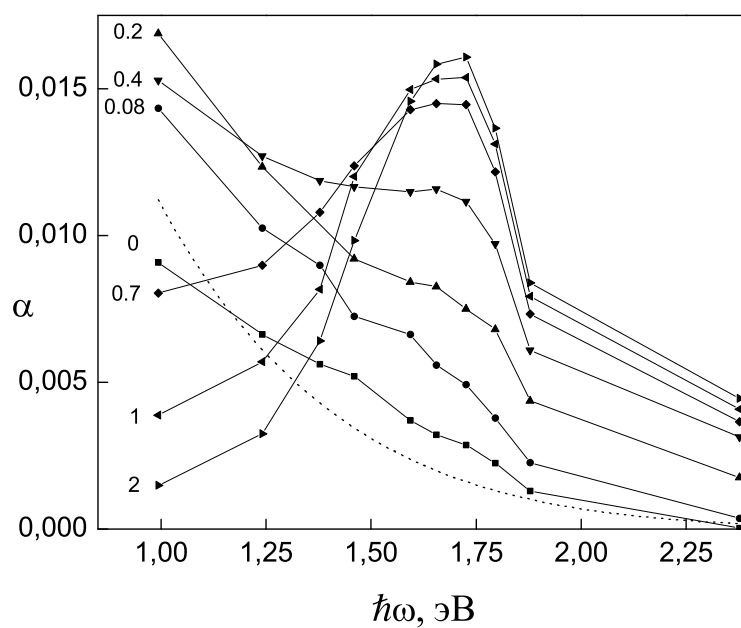


Рис. 5. Спектры поглощения воды после фотоионизации с указанными временами задержки (пс). Сплошные кривые - эксперимент, пунктир - модельная кривая (7).

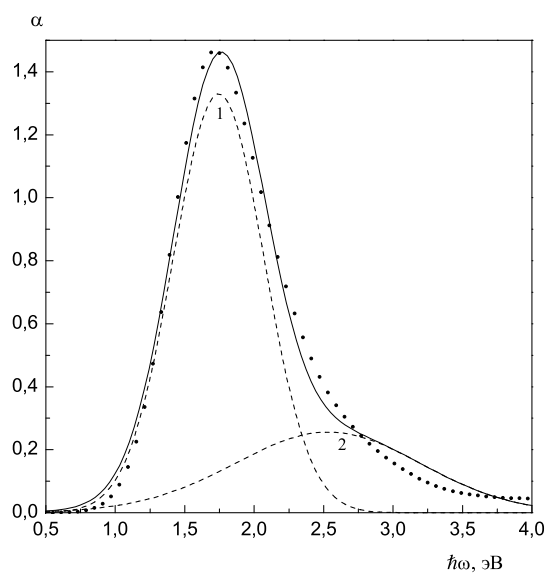


Рис. 6. Коэффициент поглощения воды с сольватированными электронами: точки эксперимент, линия - реконструкция спектра двумя вкладками от переходов в 1 и 2 сольватные оболочки.

Интенсивность спонтанного излучения вещества с избыточными электронами считается аналогично коэффициенту поглощения и определяется выражением

$$\frac{dI(\omega)}{d\omega} = \frac{4N_e\omega^2 e^2 \hbar^3}{3m^2 c^3} \sum_n N_n S_{0n}^2 p_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) \rho_n(x - \hbar\omega; x) dx.$$

В работе рассчитан спектр излучения сольватированных электронов в воде и аммиаке.

Выводом к главе является то, что дискретная модель среды адекватно учитывает локальную неоднородность дипольного окружения для описания процессов, связанных с образованием, перемещением и выходом из жидкости сольватированных электронов. Часть параметров модели - характеристики локальных потенциалов в начальный момент образования электронов в веществе - может быть рассчитана теоретически, а в последующие времена эти характеристики могут быть найдены из эксперимента.

Глава 4. Нахождение квазистационарных состояний двух- и трёх-электронных атомов методом стабилизации. Эта глава содержит последовательный вывод формул для задачи о нахождении волновых функций и энергий атома в базисе $\exp(-\epsilon(r_1 + \dots + r_n)) r_1^{i_1} \dots r_n^{i_n}$ для случая двух и трёх электронов. Произведена редукция первоначальных уравнений нелинейного вариационного метода к виду уравнений линейного вариационного метода.

Первый раздел этой главы посвящён двухэлектронным системам (H^- , He , Li^+). Для рассмотрения S-термов двухэлектронного атома с зарядом ядра Z удобно перейти от введённых Хиллераасом трёх координат электронов r_1 , r_2 и r_{12} , которые полностью определяют волновую функцию S-состояния, к периметрическим координатам u , v и w :

$$u = \epsilon(r_2 + r_{12} - r_1) \quad v = \epsilon(r_1 + r_{12} - r_2) \quad w = 2\epsilon(r_1 + r_2 - r_{12}),$$

где параметр ϵ связан с энергией E соотношением $E = -\epsilon^2$. Якобиан перехода

от декартовых координат к периметрическим даётся выражением:

$$dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \rightarrow 8\pi^2 r_1 r_2 r_{12} dr_1 dr_2 dr_{12} = \frac{\pi^2}{32\epsilon^6} (u+v)(2u+w)(2v+w) du dv dw.$$

Если $0 \leq r_1, r_2 \leq \infty$ и $|r_1 - r_2| \leq r_{12} \leq r_1 + r_2$, то область определения новых координат: $0 \leq u, v, w \leq \infty$. Базисный набор функций выбирается в виде $\phi_{ijk}(u, v, w) = L_i(u)L_j(v)L_k(w) \exp(-(u+v+w)/2)$, где $L_i(x) = L_i^0(x)$ - полиномы Лагерра с нулевым индексом. Волновая функция в данном базисе имеет вид:

$$\psi_{ijk}(u, v, w) = \sum_{i,j,k=0}^{\infty} C_{ijk} \phi_{ijk}(u, v, w).$$

Так как перестановка электронов местами меняет координаты u и v , то для получения волновой функции синглетного состояния надо потребовать, чтобы $C_{ijk} = C_{jik}$, а для триплетного $C_{ijk} = -C_{jik}$. В силу того, что волновая функция зависит не только от линейных вариационных параметров C_{ijk} , но и от нелинейного параметра ϵ , уравнения вариационного метода слегка изменяются. Так как периметрические координаты безразмерны, а ϵ имеет размерность обратной длины, то матрица перекрываний пропорциональна ϵ^{-6} , матрица оператора потенциальной энергии $(-Z/r_1 - Z/r_2 + 1/r_{12}) \sim \epsilon^{-5}$, а кинетической энергии - пропорциональна ϵ^{-4} . Поэтому матричное уравнение Шредингера имеет вид: $(\epsilon^{-4}T + \epsilon^{-5}V)\psi = (-\epsilon^2)\epsilon^{-6}S\psi$, где T, V и S уже не зависящие от ϵ сомножители соответствующих матриц, матричные элементы которых оказываются целыми числами, а сами матрицы сильно разреженными. После приведения уравнение Шредингера записывается как $(T + S)\psi = -\epsilon V\psi$. Существенным достоинством описанного введения вариационного параметра ϵ в экспоненту волновой функции является то, что в таком виде вариационный принцип уже не нацелен на описание преимущественно основного состояния, но эффективно описывает состояния, лежащие в высокоэнергетической части непрерывного спектра, и сохраняет линейный вид приведенного уравнения

Шредингера. Так как базисные функции ϕ_{ijk} задаются тройкой целочисленных индексов, то удобно объединить их в группы, каждая из которых содержит функции одного суммарного порядка $N = i + j + k$, а для реализации метода стабилизации удобно наращивать на единицу N , тем самым увеличивая базис сразу на несколько функций. Тогда оказывается, что размер базиса для последовательных значений $N = 0, 1, 2, \dots$ как для синглетного, так и для триплетного случая равен $(3(-1)^N + 45 + 68N + 30N^2 + 4N^3)/48$.

Второй раздел посвящён трёхэлектронным системам (H^{2-} , He^- , Li). В случае трёхэлектронного атома волновая функция любого состояния может быть задана как функция шести расстояний $r_1, r_2, r_3, r_{23}, r_{32}, r_{12}$ и трёх углов. При нулевом орбитальном моменте системы угловая зависимость в волновой функции исчезает, так что она оказывается зависящей только от длин r_i, r_{ij} . Для задачи четырёх тел не существует аналога периметрических координат, так что первоначальный базис выбирается непосредственно как произведение безразмерных исходных координат на экспоненту:

$$|ijklmn\rangle = (\epsilon r_1)^i (\epsilon r_2)^j (\epsilon r_3)^k (\epsilon r_{23})^l (\epsilon r_{31})^m (\epsilon r_{12})^n \exp(-\epsilon(r_1 + r_2 + r_3)/2), \quad (8)$$

где связь параметра ϵ с энергией определяется из асимптотики действия оператора кинетической энергии на базисную функцию: $E = -3\epsilon^2/8$. В первоначальном базисе матричные элементы оператора энергии и интегралы перекрытия выражаются через девятимерные интегралы

$$J(i, j, k, l, m, n) = \iiint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 (\epsilon r_1)^i (\epsilon r_2)^j (\epsilon r_3)^k (\epsilon r_{23})^l (\epsilon r_{31})^m (\epsilon r_{12})^n \exp(-\epsilon(r_1 + r_2 + r_3)).$$

Эти интегралы могут быть вычислены разложением в ряд или при помощи вычисляемого аналитически первообразного интеграла. Поскольку построение матриц удобно производить с независимой от спина координатной частью

базисной функции, она должна быть соответствующим образом симметризована. Полной волновой функции дублетного состояния ($S^2 = 3/4, S_z = 1/2$) соответствует координатная часть $F(1, 2, 3)$, обладающая следующими свойствами относительно перестановок координат трёх электронов: $F(1, 2, 3) = -F(2, 1, 3)$; $F(1, 2, 3) + F(3, 1, 2) + F(2, 3, 1) = 0$, а полная волновая функция имеет вид: $\Psi(1, 2, 3) = F(1, 2, 3)\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + F(3, 1, 2)\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + F(2, 3, 1)\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)$. Для квартетного состояния полная волновая функция сепарабельна: $\Psi(1, 2, 3) = F(1, 2, 3)\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$, где координатная часть $F(1, 2, 3)$ антисимметрична относительно перестановок любых двух частиц. Таким образом правильные по симметрии функции выражаются через первоначальный базис для дублетного состояния следующим образом:

$$\begin{aligned}\phi_{ijklmn} &= |ijklmn\rangle + |ikjlnm\rangle - |jikmln\rangle - |kijnlm\rangle \\ \chi_{ijklmn} &= |jkimnl\rangle + |ikjlnm\rangle - |kjinml\rangle - |kijnlm\rangle \\ \psi_{ijlm} &= |ijilm\rangle - |jiimll\rangle.\end{aligned}$$

Для того, чтобы первые две группы функций не имели общих элементов, пары индексов надо каким-либо образом упорядочить: занумеровать и следить, чтобы номера пар удовлетворяли соотношениям: $nom(i, l) < nom(j, m) < nom(k, n)$, а в третьей группе потребовать $nom(i, l) < nom(j, m)$. По соображениям вычислительного удобства после построения матриц в базисе функций ϕ, χ, ψ эти матрицы перестраиваются в новом базисе ϕ', χ', ψ' , в котором производится замена базисных векторов по следующему правилу:

$$\begin{aligned}(\epsilon r_1)^i (\epsilon r_2)^j (\epsilon r_3)^k (\epsilon r_{23})^l (\epsilon r_{31})^m (\epsilon r_{12})^n \exp(-\epsilon(r_1 + r_2 + r_3)/2) \rightarrow \\ L_i(\epsilon r_1) L_j(\epsilon r_2) L_k(\epsilon r_3) L_l(\epsilon r_{23}) L_m(\epsilon r_{31}) L_n(\epsilon r_{12}) \exp(-\epsilon(r_1 + r_2 + r_3)/2)\end{aligned}$$

Благодаря такому осциллирующему базису разброс в величине матричных элементов не достигает огромных размеров, и диагонализация больших матриц возможна с хорошей точностью. После выполнения этих операций мат-

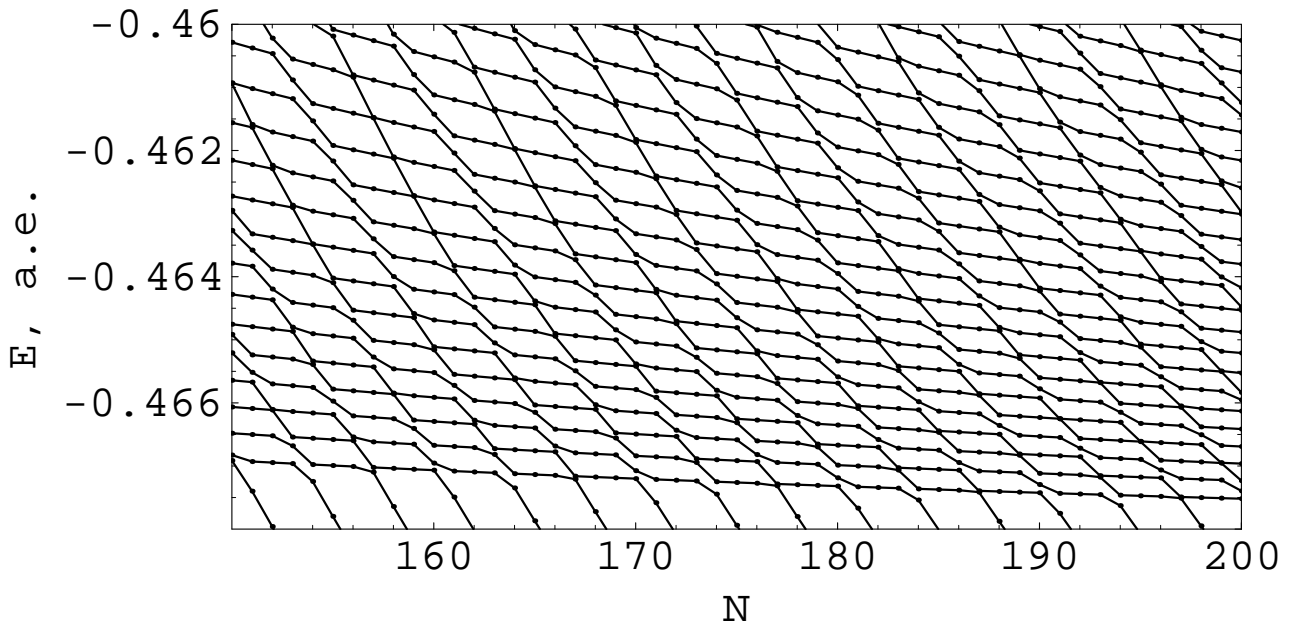


Рис. 7. Стабилизационный график аниона H^{2-} в окрестности нижнего резонанса.

ричное уравнение Шредингера имеет вид: $(T + 3/8S)\Psi = -\epsilon V\Psi$. Решение таким образом полученной задачи о состояниях атома успешно сочетается с алгоритмом метода стабилизации для нахождения энергий резонансных уровней с стабилизационным параметром $N = i + j + k + l + m + n$.

Следующая часть главы содержит результаты расчётов стационарных и квазистационарных уровней энергии двух- и трёхэлектронных систем. Пример стабилизационного графика для двухзарядного аниона H^{2-} в окрестности низшего квазистационарного уровня приведён на рис. 7. В таблице показаны рассчитанные энергии (в эВ) резонансов отрицательных ионов и их сравнение с другими расчётами и экспериментом.

Расчёт с r_{ij}	Расчёт без r_{ij}	Другие расчёты	Эксперимент
$H^- ({}^1S)$			
9.5569		9.560	9.558
10.1778	10.5609	10.178	
$H^- ({}^3S)$			
10.1471		10.150	
10.2024		10.201	
$He^- ({}^2S, 1s2s^2)$			
19.13	19.14	19.363	19.35
$He^- ({}^4S)$			
	22.13		
H^{2-} (относительно $H (1s)$)			
	0.87		
	2.42		
	3.92		
	4.57		
	5.42		
	8.38		
	9.9		

Выводом этой главы является то, что представление волновой функции в виде (8) естественным образом сочетается с методом стабилизации и одновременно учитывает корреляционную энергию межэлектронного взаимодействия, делая его пригодным для изучения отрицательных ионов.

Выводы

1. Сформулирована дискретная модель полярной среды. В рамках дискретной модели среды выдвинуто положение о сольватированном электроде, как о автоионизационном состоянии аниона. Введенное понятие о локальном потенциале молекулы в неупорядоченной среде с новых позиций объясняет энергетику и динамику сольватированного электрона.
2. С помощью дискретной модели дана новая интерпретация экспериментальных данных о поведении сольватированного электрона в веществе. Объяснены порог появления зарядов в воде, эксперименты по фотоионизации воды и водных растворов солей, спектр фотоэлектронной эмиссии сольватированных электронов из металл-аммиачных растворов, спектр оптического поглощения воды после фотоионизации, спектр поглощения сольватированных электронов в воде и аммиаке.
3. Методом стабилизации найдены волновые функции и энергии квазистационарных состояний атомов с 2 и 3 электронами. Обнаружено большое количество высоколежащих резонансов в однозарядных анионах и впервые обнаружены низколежащие резонансы в двухзарядном анионе водорода.

Список публикаций

1. Мисуркин И.А., Титов С.В. Эффекты электронной поляризации в молекулярных веществах (вода, пленки твердого C_{60} и полиацетилен). // Журнал физической химии.-1999.-т.73.-№ 2.-с.338-342.
2. Мисуркин И.А., Титов С.В. Теория фотоионизации воды и водных растворов солей. // Журнал физической химии.-2000.-т.74.-№ 5.-с.932-936.
3. Мисуркин И.А., Титов С.В. О начальных стадиях сольватации электронов в воде. // Журнал физической химии.-2000.-т.74.-№ 8.-с.1458-1463.
4. Мисуркин И.А., Титов С.В. Энергии избыточных электронов в конденсированных средах инертных газов. // Журнал физической химии.-2004.-т. 78. - № 4. - с.744-753.
5. Мисуркин И.А., Титов С.В. Теория оптического спектра поглощения сольватированных электронов в полярных жидкостях (вода и аммиак). // Химическая физика.-2005.-т.24.-№ 2.-с.56-67.
6. Мисуркин И.А., Титов С.В. Теория фотоэлектронной эмиссии сольватированных электронов из жидкого аммиака. // Журнал физической химии.-2005.-т.79.-№ 1.-с.92-94.
7. Мисуркин И.А., Титов С.В. Спектр спонтанного излучения сольватированных электронов в жидком аммиаке. // Журнал физической химии.-2005.-т.79.-№ 11.-с.2022-2026.
8. Мисуркин И.А., Титов С.В. Метод получения сольватированных электронов в полярных растворителях. // Журнал физической химии.-2007.-т.81.- № 1. -с.74-77.

9. Мисуркин И.А., Титов С.В. Вычисление энергий резонансов в атомах и ионах с двумя и тремя электронами методом стабилизации.// Журнал физической химии.-2007.-т.81.-№ 2.-с.258-264.
10. Мисуркин И.А., Титов С.В. Энергии резонансов в атомах и ионах с тремя электронами.// Журнал физической химии.-2008.-т.82.-№ 3.-с.460-464.
11. Мисуркин И.А., Титов С.В. Теория элементарных фотофизических процессов с участием избыточных электронов в полярных жидкостях.// Журнал физической химии.-2008.-т.82.-№ 10.-с.1871-1879.
12. Мисуркин И.А., Титов С.В. Сольватированный электрон в воде: квантовые прыжки в дискретной полярной среде.// Программа и тезисы XVIII-го Всероссийского симпозиума молодых учёных по химической кинетике. 14-18 февраля 2000 г. Пансионат “Клязьма”, Московская область. С. 65.
13. Мисуркин И.А., Титов С.В. Избыточные электроны в материалах разной структуры.// Тезисы XII-го симпозиума “Современная химическая физика”. 18-29 сентября 2000 г. Пансионат МГУ “Буревестник”, г. Туапсе. С. 157.
14. Мисуркин И.А., Титов С.В. Избыточные и сольватированные электроны в конденсированных фазах (твёрдой и жидкой) инертных газов.// Тезисы XIII-го симпозиума “Современная химическая физика”. 25 сентября-6 октября 2001 г. Пансионат МГУ “Буревестник”, г. Туапсе. С. 40.
15. Мисуркин И.А., Титов С.В. Энергия избыточных электронов в неполярных жидкостях углеводородов и инертных газов.// Тезисы XIV-го

- симпозиума “Современная химическая физика”. 18-29 сентября 2002 г. Пансионат МГУ “Буревестник”, г. Туапсе. С. 32.
16. Мисуркин И.А., Титов С.В. Вычисление спектров поглощения воды и аммиака с сольватированными электронами.// Тезисы XV-го симпозиума “Современная химическая физика”. 18-29 сентября 2003 г. Пансионат МГУ “Буревестник”, г. Туапсе. С. 65-66.
 17. Мисуркин И.А., Титов С.В. Интерпретация экспериментов с захватом электронов в каплях жидкого гелия.// Программа и тезисы XXI-го Всероссийского симпозиума молодых учёных по химической кинетике. 10-14 февраля 2003 г. Пансионат “Клязьма”, Московская область. С. 16.
 18. Мисуркин И.А., Титов С.В. Интерпретация спектров фотоэлектронной эмиссии сольватированных электронов из жидкого аммиака.// Программа и тезисы XXII-ой Всероссийской школы-симпозиума молодых учёных по химической кинетике. 15-18 марта 2004 г. Пансионат “Клязьма”, Московская область. С. 37.
 19. Мисуркин И.А., Титов С.В. Метод получения сольватированных электронов.// Тезисы XVII-го симпозиума “Современная химическая физика”. 18-29 сентября 2005 г. Пансионат МГУ “Буревестник” г. Туапсе. С. 138-139.
 20. Мисуркин И.А., Титов С.В. Спектр спонтанного излучения жидкого аммиака и воды с сольватированными электронами.// Тезисы XVII-го симпозиума “Современная химическая физика”. 18-29 сентября 2005 г. Пансионат МГУ “Буревестник”, г. Туапсе. С. 139-140.
 21. Мисуркин И.А., Титов С.В. Квазистационарные состояния атомов и ионов с двумя и тремя электронами.// Тезисы XVII-го симпозиума “Со-

- временная химическая физика”. 18-29 сентября 2005 г. Пансионат МГУ “Буревестник”, г. Туапсе. С. 140-141.
22. Мисуркин И.А., Титов С.В. Механизм существования и переноса избыточных электронов в полярных жидкостях.// Тезисы XVIII-го симпозиума “Современная химическая физика”. 22 сентября-3 октября 2006 г. Пансионат МГУ “Буревестник”, г. Туапсе. С. 104-105.
23. Мисуркин И.А., Титов С.В. Квазистационарные состояния отрицательного иона водорода с двойным зарядом.// Тезисы XVIII-го симпозиума “Современная химическая физика”. 22 сентября-3 октября 2006 г. Пансионат МГУ “Буревестник”, г. Туапсе. С. 105-106.
24. Мисуркин И.А., Титов С.В. Сольватированные электроны в полярных жидкостях для химических реакций.// Программа и тезисы докладов I-ой Всероссийской конференции-школы “Высокореакционные интермедиаты химических реакций”. ChemInt 2006. 9-12 апреля 2006 г. пансионат “Юность”, Московская область. С. 31.
25. Мисуркин И.А., Титов С.В. Новый метод расчёта квазистационарных состояний атома.// Тезисы XIX-го симпозиума “Современная химическая физика”. 22 сентября-3 октября 2007 г. Пансионат МГУ “Буревестник”, г. Туапсе. С. 261.
26. Мисуркин И.А., Титов С.В. Дискретная модель полярной жидкости и электрофизические процессы с участием избыточных и сольватированных электронов.// Сборник тезисов Всероссийской конференции по физической химии и нанотехнологиям “НИФХИ-90”. 10-14 ноября 2008. Москва. С. 235-236.