

01;03

О магнитных свойствах электронов в металл-аммиачных растворах

© В.К. Мухоморов

Агрофизический научно-исследовательский институт,
195220 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 19 марта 1996 г. В окончательной редакции 17 июня 1996 г.)

Предложен теоретический подход, описывающий концентрационную и температурную зависимость статической магнитной восприимчивости металл-аммиачного раствора, а также механизм, объясняющий переход системы от парамагнитного состояния к диамагнитному. В основу теории положено предположение о существовании в растворе как одночастичных, так и синглетных связанных двухэлектронных образований биполярного типа. Показано, что диамагнетизм связан как с электронным орбитальным движением, так и с относительным движением квазичастиц.

Исследования концентрационной зависимости магнитной восприимчивости металл-аммиачных растворов показали [1,2], что статическая магнитная восприимчивость таких систем претерпевает существенные изменения в зависимости от концентрации растворенного щелочного металла, причем она изменяется от парамагнитной чисто спиновой восприимчивости, характерной для электронной подсистемы невзаимодействующих спинов, соответствующей низкой концентрации, до диамагнитного состояния при концентрациях порядка 10^{20} см⁻³ и температурах ниже 200 К. Дополнительные экспериментальные исследования [3] спиновой восприимчивости металл-аммиачных растворов подтвердили, что с увеличением концентрации электронов действительно происходит взаимная компенсация спиновых моментов электронов. Предпринимались неоднократные попытки объяснения такого поведения статической восприимчивости металл-аммиачных систем. Так, в [4] анализ наблюдаемого в эксперименте изменения восприимчивости строился на предположении, что в растворе могут одновременно сосуществовать сольватированные электроны, а также связанные состояния электронов в виде центров окраски F и двойных F_2 центров окраски. Однако экспериментально подобных связанных состояний обнаружено не было [5]. Энергия связи этих образований заметно [4] превышает собственную энергию сольватированного электрона. Это, очевидно, должно приводить к значительному смещению максимума полосы оптического поглощения в область коротких длин волн. Однако в действительности происходит слабое смещение максимума в длинноволновую область [6,7]. Анализ частот поглощения, выполненный в [8], показал, что подобное смещение максимума оптического поглощения может быть отнесено на счет возникновения связанных синглетных двухэлектронных образований биполярного типа. Возможность возникновения в аммиаке синглетного спаренного состояния двух электронов отмечалась в работах [6,9–16]. Не образуются, как это показано в эксперименте [17,18], также и связанные состояния сольватированных электронов с катионами металлов. По-видимому, валентные электроны диссоциированных

атомов металла и катионы металла пространственно разделены в растворе. Этот вывод совпадает также с результатами исследований оптических свойств сольватированных в аммиаке электронов, которые оказались независимыми от природы растворенных щелочноземельных металлов, в том числе и двухвалентных [19]. Об отсутствии каких-либо взаимодействий электрона с положительными центрами в растворе указывает также экстремально узкая линия спинового резонанса с g -фактором, равным 2.0012 ± 0.0002 [3,20], почти совпадающим с g -фактором свободного электрона, равным 2.0023.

В настоящей работе анализируется концентрационная и температурная зависимости статической магнитной восприимчивости металл-аммиачных растворов исходя из предположения о существовании в растворе как сольватированных электронов, так и связанных двухэлектронных синглетных образований биполярного типа. Строгая трансляционно-инвариантная теория континуальных биполяронов в адиабатическом приближении построена в [21]. Условия существования спинспаренных состояний электронов (биполяронов) в полярных диэлектрических средах подробно обсуждались в [22,23], где были установлены характерные параметры биполяронов, критерии устойчивости связанного состояния двух электронов и зависимость энергии связи двухэлектронного образования от диэлектрических свойств полярной среды, в том числе и для аммиака. Там же был найден парный межэлектронный потенциал как функция расстояния между автолокализованными электронами.

Для описания состояний сольватированных (автолокализованных) электронов воспользуемся континуальной моделью, предполагающей сильное взаимодействие электронов с продольной ветвью поляризационных колебаний среды. Как показали исследования [4,24–27], многие свойства электронов, сольватированных в аммиаке, можно описать с помощью модели континуальных поляронов. Критерии применимости теории сводятся к следующему неравенству: $\hbar\omega_f < \hbar\omega_e < \hbar\omega_m$. Для электрона сольватированного в аммиаке, $\hbar\omega_e = 0.885$ эВ —

энергия наиболее активного оптического перехода автолокализованного электрона [5], $\hbar\omega_m \simeq 6$ эВ — энергия возбуждения электронов основного вещества, $\hbar\omega_f \simeq 0.4$ эВ — энергия продольных поляризационных колебаний среды. Ориентационные колебания молекул в полярной жидкости около их положения равновесия образуют упругие волны, которые можно рассматривать так же, как и в кристалле. Вследствие направленности и насыщенности межмолекулярных водородных связей для аммиака сравнительно сильно выражена "квазикристалличность" структуры. Вдали от критической точки тепловые колебания молекул могут быть сведены, как и в кристалле, к набору дебаевских волн, причем с учетом трансляционного движения частиц спектр коллективных колебаний в жидкости обрывается на более длинных, чем у кристаллов, волнах [28]. Приближение упругого континуума обычно не учитывает анизотропию и гораздо лучше применимо к жидкости, чем к кристаллу [29].

Предварительно получим динамические уравнения, описывающие поведение автолокализованных (сольватированных) электронов в постоянном однородном магнитном поле с учетом взаимодействия электронов с продольными поляризационными колебаниями полярной среды. Ранее автором было проведено исследование уравнений движения невзаимодействующих электронов в магнитном поле в поляризующейся среде [30], где было установлено, что это движение имеет сложный характер, связанное как с осцилляциями электрона в глубокой потенциальной яме, так и осцилляциями центра инерции всей системы в магнитном поле. Поэтому в настоящей работе главное внимание будет уделено анализу уравнений движения связанной двухэлектронной системы в магнитном поле. Влияние внешнего однородного магнитного поля на одноэлектронные автолокализованные состояния в полярных средах подробно обсуждались в [31], а на биполярные состояния в рамках фейнмановского формализма интегралов по траекториям в [32]. В настоящей работе действие внешнего однородного магнитного поля на двухэлектронные связанные состояния будут исследоваться методом канонических преобразований координат Боголюбова–Тябликова [33,34].

Полный гамильтониан, описывающий состояние двух взаимодействующих электронов в однородном и изотропном диэлектрическом континууме в присутствии внешнего однородного магнитного поля, задаваемого вектор-потенциалом $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, запишем следующим образом:

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{1}{m^*} \sum_{j=1,2} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right)^2 \\
 & + \sum_{j=1,2} \sum_f \left[V_f \exp(i\mathbf{f}\mathbf{r}_j) b_f + V_{-f}^* \exp(-i\mathbf{f}\mathbf{r}_j) b_f^+ \right] \\
 & + \sum_f \hbar\omega_f (b_f^+ b_f + b_f b_f^+) + \frac{e^2}{\varepsilon_\infty |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (1)
 \end{aligned}$$

Фурье-коэффициенты $V_f = (i/f) \hbar\omega_f (4\pi\alpha_c/V)^{1/2} \times (\hbar/2m^*\omega_f)^{1/4}$ удовлетворяют условию действительности $V_f = V_{-f}^*$; безразмерная константа электрон-фононной связи $\alpha_c = (e^2/2\varepsilon^*\hbar\omega_f)(2m^*\omega_f/\hbar)^{1/2}$ характеризует величину отношения эффективной энергии электрона $Ry^* = e^4 m^*/\varepsilon^{*2} \hbar^2$ к энергии кванта продольного поляризационного колебания $\hbar\omega_f$ с квазиимпульсом $\hbar\mathbf{f}$, обусловленного либрационными колебаниями дипольных молекул аммиака; система находится в некотором конечном объеме V и подчиняется периодическим граничным условиям; $\varepsilon^* = \varepsilon_\infty \varepsilon_s / (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$ — эффективная диэлектрическая проницаемость среды, соответствует поляризации, при которой дипольные молекулы инерционно следуют за полем электронов, а их электронные оболочки адиабатически следуют за конфигурацией дипольного окружения. Для электронов, сольватированных в аммиаке, приняты следующие значения параметров теории: статическая диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_s = 22.8$, высокочастотная $\varepsilon_\infty = 1.756$, изотропная эффективная масса электрона на дне зоны проводимости $m^* = 1.73m$ [23], которая определялась из сопоставления теоретического и экспериментального положений максимума полосы поглощения сольватированного в аммиаке электрона. Квантовые амплитуды b_f и b_f^+ фононного поля удовлетворяют перестановочным соотношениям для дискретного спектра $[b_f b_{f'}^+]_- = \delta_{ff'}$, $[b_f^+ b_{f'}^+]_- = [b_f b_{f'}]_- = 0$. Вектор-потенциал внешнего магнитного поля $\mathbf{A}(\mathbf{r}_j) = (-Hy_j/2, Hx_j/2, 0)$, он удовлетворяет кулоновской калибровке, т. е. $\text{div } \mathbf{A} = 0$; \mathbf{r}_j — радиус-вектор j -го электрона. Внешнее постоянное однородное магнитное поле \mathbf{H} направлено вдоль оси z . Предполагаем, что магнитное поле является слабым возмущением и эффективная масса электрона, индекс рефракции, статическая диэлектрическая проницаемость полярной среды от него не зависят. За нуль отсчета энергии принята энергия системы в состоянии, в котором все атомы щелочного металла диссоциированы, а электроны находятся на дне зоны проводимости, разнесены друг от друга на бесконечность и не взаимодействуют с фононами.

В настоящей работе действие магнитного поля на двухэлектронные связанные состояния будет анализироваться в рамках адиабатической теории возмущений. Введем формально малый параметр ξ , полагая $\omega_f = \xi\nu_f$. Применение малого параметра ξ позволяет провести исследование гамильтониана (1) методом канонических преобразований координат Боголюбова–Тябликова [33,34], который отделяет внутренние, трансляционно-инвариантные степени свободы от движения системы как целое. Это в свою очередь открывает возможность построить самосогласованную схему последовательных приближений к энергии и волновой функции составной системы, сохраняя при этом индивидуальность взаимодействующих ее частей.

Перейдем в гамильтониане (1) от представления чисел заполнения b_f и b_f^+ к комплексным переменным координат поля q_f и канонически сопряженным им импульсам p_f

$$\begin{aligned} b_f^+ &= (q_{-f}/\xi - i\xi p_f)/\sqrt{2}, \\ b_f &= (q_f/\xi + i\xi p_{-f})/\sqrt{2}. \end{aligned} \quad (2)$$

Переменные q_f и p_f удовлетворяют коммутационному соотношению $[q_f, p_{f'}]_- = i\delta_{ff'}$. Используя преобразования (2), гамильтониан (1) можно привести к такому виду:

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{m^*} \sum_{j=1,2} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right)^2 \\ &+ \sum_{j=1,2} \sum_f \left[W_f \exp(i\mathbf{f}\mathbf{r}_j) q_f + W_{-f}^* \exp(-i\mathbf{f}\mathbf{r}_j) q_{-f}^* \right] \\ &+ \sum_f \hbar\nu_f (q_f^+ q_{-f} + \xi^4 p_f p_{-f}^+) + \frac{e^2}{\varepsilon_\infty |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \\ W_f &= V_f/\xi\sqrt{2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Так как слабое пропорциональное кинетической энергии фоновое поле малое, то в первом приближении гейзенберговские уравнения движения имеют вид $q_f(t) = \text{const}$ и главный эффект взаимодействия частиц с полем сводится к созданию для каждой из них глубокой потенциальной ямы, движение каждой из которых на больших расстояниях между частицами является кинематически независимым. Тогда радиусы-векторы \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 для каждой из частиц можно представить в таком виде:

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R}_1 + \boldsymbol{\rho}_1, \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{R}_2 + \boldsymbol{\rho}_2. \quad (4)$$

Векторы $\boldsymbol{\rho}_1$ и $\boldsymbol{\rho}_2$ трансляционно-инвариантны и описывают высокочастотные осцилляции электронов в поляризационных потенциальных ямах, а векторы \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 имеют смысл координат центра масс первого и второго электронов.

В результате взаимодействия электрона с фононами, как известно, смещаются положения равновесия осцилляторов поля и изменяется их амплитуда. Тогда новые фоновые координаты Q_f можно связать со старыми q_f следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} q_f \exp(i\mathbf{f}\mathbf{R}_1) &= u_f(1) + \xi Q_f, \\ q_f \exp(i\mathbf{f}\mathbf{R}_2) &= u_f(2) + \xi Q_f, \end{aligned} \quad (5)$$

где $u_f(1)$ и $u_f(2)$ — две кинематически независимые классические составляющие фонового поля для первой и второй квазичастиц.

Переменная Q_f описывает квантовые флуктуации поля около их классических значений. Из (5) определяем для

двухчастичной системы старые

$$\begin{aligned} q_f &= \left[(u_f(1) + \xi Q_f) \exp(-i\mathbf{f}\mathbf{R}_1) \right. \\ &\left. + (u_f(2) + \xi Q_f) \exp(-i\mathbf{f}\mathbf{R}_2) \right] / 2 \end{aligned} \quad (6)$$

и новые

$$\begin{aligned} Q_f &= \left\{ q_f [\exp(i\mathbf{f}\mathbf{R}_1) + \exp(i\mathbf{f}\mathbf{R}_2)] \right. \\ &\left. - u_f(1) - u_f(2) \right\} / 2\xi \end{aligned} \quad (7)$$

амплитуды фонового поля. В отсутствие внешних полей гамильтониан (3) трансляционно-инвариантен относительно преобразований (4)–(7).

Удобно перейти от переменных \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 к координатам центра инерции системы и относительного движения

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= \mathbf{R} + b\boldsymbol{\rho} + \boldsymbol{\rho}_1, \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{R} - a\boldsymbol{\rho} + \boldsymbol{\rho}_2, \\ a &= M_1/(M_1 + M_2), \quad b = M_2/(M_1 + M_2), \end{aligned} \quad (8)$$

где M_1 и M_2 — эффективные трансляционные массы первого и второго автолокализованных электронов, разнесенных друг от друга на бесконечность; \mathbf{R} — радиус-вектор центра инерции двухэлектронной системы; $\boldsymbol{\rho}$ — координата относительного движения квазичастиц.

Поскольку преобразования (7) и (8) приводят к увеличению числа независимых переменных по сравнению с исходными переменными \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 и q_f на шесть, то необходимо ввести столько же дополнительных условий. Дополнительные условия выберем в следующем простейшем виде:

$$\begin{aligned} \sum_f f_\alpha v_f^*(1) \left\{ q_f \exp[i\mathbf{f}(\mathbf{R} + b\boldsymbol{\rho})] - u_f(1) \right\} &= 0, \\ \sum_f f_\alpha v_f^*(2) \left\{ q_f \exp[i\mathbf{f}(\mathbf{R} - a\boldsymbol{\rho})] - u_f(2) \right\} &= 0; \\ \alpha &= x, y, z. \end{aligned} \quad (9)$$

Новые переменные удовлетворяют условию вещественности $u_f^*(i) = u_{-f}(i)$, $v_f^*(i) = v_{-f}(i)$, $Q_f^+ = Q_{-f}$, $i = 1, 2$. Без ограничения общности можно допустить, что комплексные числа $v_f(i)$ и $u_f(i)$ удовлетворяют также следующим соотношениям ортогональности:

$$\begin{aligned} \sum_f f_\alpha f_\beta v_f^*(1) [u_f(1) + u_f(2) \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] &= \delta_{\alpha\beta}, \\ \sum_f f_\alpha f_\beta v_f^*(2) [u_f(2) + u_f(1) \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] &= \delta_{\alpha\beta}, \\ \alpha, \beta &= x, y, z. \end{aligned} \quad (10)$$

Перейдем в гамильтониане (3) от старых переменных к новым переменным (7) и (8). Для этого определим

оператор

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial q_k} = & \sum_f \frac{\partial Q_f}{\partial q_k} \frac{\partial}{\partial Q_f} + \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial q_k} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \\ & + \frac{\partial \boldsymbol{\rho}}{\partial q_k} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\rho}} + \frac{\partial \boldsymbol{\rho}_1}{\partial q_k} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\rho}_1} + \frac{\partial \boldsymbol{\rho}_2}{\partial q_k} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\rho}_2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Производные $\partial Q_f / \partial q_k$ легко определяются из соотношения (7). Для того чтобы найти производные $\partial \mathbf{R} / \partial q_k$ и $\partial \boldsymbol{\rho} / \partial q_k$, продифференцируем по координатам поля q_k дополнительное условие (9) и учтем соотношения ортогональности (10). Тогда получим два уравнения для определения искомых производных

$$\begin{aligned} & \mathbf{k}v_k^*(1) \exp[\mathbf{i}\mathbf{k}(\mathbf{R} + b\boldsymbol{\rho})] + (i/2)\partial(\mathbf{R} + b\boldsymbol{\rho})/\partial q_k \\ & + (i\xi/2) \sum_f (\mathbf{f}\mathbf{f})v_f^*(1)Q_f \\ & \times [1 + \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})]\partial(\mathbf{R} + b\boldsymbol{\rho})/\partial q_k = 0, \\ & \mathbf{k}v_k^*(2) \exp[\mathbf{i}\mathbf{k}(\mathbf{R} - a\boldsymbol{\rho})] + (i/2)\partial(\mathbf{R} - a\boldsymbol{\rho})/\partial q_k \\ & + (i\xi/2) \sum_f (\mathbf{f}\mathbf{f})v_f^*(2)Q_f \\ & \times [1 + \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})]\partial(\mathbf{R} - a\boldsymbol{\rho})/\partial q_k = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Решения системы уравнений (12) можно искать методом последовательных приближений. В результате получим следующие итерационные решения в виде разложения в ряд по малому параметру ξ :

$$\begin{aligned} \partial(\mathbf{R} + b\boldsymbol{\rho})/\partial q_k = & 2i\mathbf{k}v_k^*(1) \exp[\mathbf{i}\mathbf{k}(\mathbf{R} + b\boldsymbol{\rho})] \\ & - 2i\xi \mathbf{k}v_k^*(1) \exp[\mathbf{i}\mathbf{k}(\mathbf{R} + b\boldsymbol{\rho})] \\ & \times \sum_f (\mathbf{f}\mathbf{f})v_f^*(1)Q_f [1 + \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] + \dots, \\ \partial(\mathbf{R} - a\boldsymbol{\rho})/\partial q_k = & 2i\mathbf{k}v_k^*(2) \exp[\mathbf{i}\mathbf{k}(\mathbf{R} + a\boldsymbol{\rho})] \\ & - 2i\xi \mathbf{k}v_k^*(2) \exp[\mathbf{i}\mathbf{k}(\mathbf{R} - a\boldsymbol{\rho})] \\ & \times \sum_f (\mathbf{f}\mathbf{f})v_f^*(2)Q_f [1 + \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] + \dots \end{aligned} \quad (13)$$

Отсюда нетрудно найти производные $\partial \mathbf{R} / \partial q_k$ и $\partial \boldsymbol{\rho} / \partial q_k$. В соответствии с определением координат $\boldsymbol{\rho}$, $\boldsymbol{\rho}_1$, $\boldsymbol{\rho}_2$ и \mathbf{R} из (8) находим

$$\begin{aligned} \partial \boldsymbol{\rho}_1 / \partial q_k = & -\partial \mathbf{R} / \partial q_k - b\partial \boldsymbol{\rho} / \partial q_k, \\ \partial \boldsymbol{\rho}_2 / \partial q_k = & -\partial \mathbf{R} / \partial q_k + a\partial \boldsymbol{\rho} / \partial q_k. \end{aligned} \quad (14)$$

Учитывая итерационные значения производных (13), получим производные

$$\partial \boldsymbol{\rho}_1 / \partial q_k = -2i\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R})v_k^*(1) \exp(i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}) + \dots,$$

$$\partial \boldsymbol{\rho}_2 / \partial q_k = -2i\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R})v_k^*(2) \exp(-i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}) + \dots \quad (15)$$

Здесь ограничились только главными слагаемыми разложения в ряд по степеням параметра ξ . Дифференцируя (6) по q_k с учетом преобразования (13) и (15), представим оператор $\partial / \partial q_k$ с точностью до слагаемых нулевой степени по параметру ξ в виде ряда

$$\begin{aligned} \partial / \partial q_k = & \left\{ \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) \left[\exp(i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}) + \exp(-i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}) \right] \partial / \partial Q_k \right. \\ & + (i/2) \sum_f \mathbf{f} \left[(u_f(1) + \xi Q_f) \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}) \right. \\ & \left. + (u_f(2) + \xi Q_f) \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}) \right] \\ & \times \left[2i\mathbf{k} \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})v_k^*(1) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R} + b\boldsymbol{\rho})) \right] \\ & \times \left[1 - \xi \sum_s \mathbf{s}s v_s^*(1)Q_s (1 + \exp(i\mathbf{s}\boldsymbol{\rho})) + \dots \right] \\ & + 2i\mathbf{k} \exp(-i\mathbf{a}\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})v_k^*(2) \\ & \times \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R} - a\boldsymbol{\rho})) \left[1 - \xi \sum_s \mathbf{s}s v_s^*(2)Q_s \right. \\ & \left. \times (1 + \exp(-i\mathbf{s}\boldsymbol{\rho})) + \dots \right] \partial / \partial Q_f \left. \right\} / 2\xi \\ & + 2i\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) \left[av_k^*(1) \exp(i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}) + bv_k^*(2) \right. \\ & \times \exp(-i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}) \left. \right] \partial / \partial \mathbf{R} + 2i\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) \\ & \times \left[v_k^*(1) \exp(i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}) - v_k^*(2) \exp(-i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}) \right] \partial / \partial \boldsymbol{\rho} \\ & - 2i\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) \left[v_k^*(1) \exp(i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}) \partial / \partial \boldsymbol{\rho}_1 \right. \\ & \left. + v_k^*(2) \exp(-i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}) \partial / \partial \boldsymbol{\rho}_2 \right] + \dots \end{aligned} \quad (16)$$

Принимая во внимание, что $\partial Q_f / \partial \mathbf{r}_1 = 0$ и $\partial Q_f / \partial \mathbf{r}_2 = 0$ имеем для операторов $\nabla_{\mathbf{r}_1} = \nabla_{\boldsymbol{\rho}_1}$ и $\nabla_{\mathbf{r}_2} = \nabla_{\boldsymbol{\rho}_2}$. Учитывая кулоновскую калибровку векторного потенциала, а также используя формулы (15) и (16), полный гамильтониан системы можно переписать в терминах коллективных координат в виде ряда по возрастающим степеням малого параметра с точностью

до величин порядка ξ^4 в таком виде:

$$\begin{aligned}
 H = & -(\hbar^2/2m^*)(\nabla_{\rho_1}^2 + \nabla_{\rho_2}^2) + (1/2) \\
 & \times \sum_f \left\{ W_f \left[u_f(1) + u_f(2) \exp(i\mathbf{f}\rho) \right] \exp(i\mathbf{f}\rho_1) \right. \\
 & + \left. [u_f(2) + u_f(1) \exp(-i\mathbf{f}\rho)] \exp(i\mathbf{f}\rho_2) \right] \\
 & + W_{-f}^* \left[[u_{-f}(1) + u_{-f}(2) \exp(-i\mathbf{f}\rho)] \exp(-i\mathbf{f}\rho_1) \right. \\
 & + \left. [u_{-f}(2) + u_{-f}(1) \exp(i\mathbf{f}\rho)] \exp(-i\mathbf{f}\rho_2) \right] \left. \right\} \\
 & + e^2/\varepsilon_\infty |\rho + \rho_1 - \rho_2| + \sum_f \hbar\nu_f \left\{ u_f(1) [u_{-f}(1) \right. \\
 & + u_{-f}(2) \exp(i\mathbf{f}\rho)] + u_{-f}(2) [u_f(2) + u_f(1) \\
 & \times \exp(-i\mathbf{f}\rho)] \left. \right\} / 2 + i\xi (eH\hbar/2m^*c) \\
 & \times \left\{ \sum_{i=1,2} \left[(R_y \partial / \partial \rho_{ix} - R_x \partial / \partial \rho_{iy}) \right. \right. \\
 & + \left. \left. (\rho_{iy} \partial / \partial \rho_{ix} - \rho_{ix} \partial / \partial \rho_{iy}) \right] + \rho_y (b\partial / \partial \rho_{1x} - a\partial / \partial \rho_{2x}) \right. \\
 & - \left. \rho_x (b\partial / \partial \rho_{1y} - a\partial / \partial \rho_{2y}) \right\} + \xi^2 (e^2 H^2 / 8m^* c^2) \\
 & \times \left\{ (R_x^2 + R_y^2) + 2(bR_x \rho_x - aR_y \rho_y) + b^2 \rho_x^2 + a^2 \rho_y^2 \right\} \\
 & + \sum_{i=1,2} \left[(\rho_{ix}^2 + \rho_{iy}^2) + 2(R_x \rho_{ix} + R_y \rho_{iy}) \right. \\
 & + \left. 2(b\rho_x \rho_{ix} - a\rho_y \rho_{iy}) \right] + (\xi/2) \sum_f \left\{ Q_f W_f \left[(1 \right. \right. \\
 & + \left. \left. \exp(i\mathbf{f}\rho) \right] \exp(i\mathbf{f}\rho_1) + (1 + \exp(-i\mathbf{f}\rho)) \exp(i\mathbf{f}\rho_2) \right] \\
 & + Q_{-f} W_{-f}^* \left[(1 + \exp(-i\mathbf{f}\rho)) \exp(-i\mathbf{f}\rho_1) \right. \\
 & + \left. (1 + \exp(i\mathbf{f}\rho)) \exp(-i\mathbf{f}\rho_2) \right] + \hbar\nu_f Q_f \left[u_{-f}(1) \right. \\
 & \times \left. (1 + \exp(i\mathbf{f}\rho)) + u_f(2) (1 + \exp(-i\mathbf{f}\rho)) \right] \\
 & + \hbar\nu_f Q_{-f} \left[u_f(1) (1 + \exp(-i\mathbf{f}\rho)) + u_{-f}(2) \right. \\
 & \times \left. (1 + \exp(i\mathbf{f}\rho)) \right] \left. \right\} + (\xi^2/2) \left\{ \sum_f \hbar\nu_f Q_f Q_{-f} \left[2 \right. \right. \\
 & + \left. \left. \exp(i\mathbf{f}\rho) + \exp(-i\mathbf{f}\rho) \right] + [P'_f + (2i\mathbf{f}/\hbar)\mathbf{F}_f] \right. \\
 & \times \left. [P'_{-f} - (2i\mathbf{f}/\hbar)\mathbf{F}_{-f}] \right\} / 4 + (i\xi^3/2) \\
 & \times \sum_f \hbar\nu_f \mathbf{f} \left[(P'_f + (2i\mathbf{f}/\hbar)\mathbf{F}_f) \mathbf{G}_{-f} - \mathbf{G}_f (P'_{-f} \right. \\
 & - \left. (2i\mathbf{f}/\hbar)\mathbf{F}_{-f}) \right] + 2\xi^4 \sum_f (\mathbf{f}\mathbf{f}/\hbar^2) \mathbf{G}_f \mathbf{G}_{-f} + \dots \\
 = & H_0 + \xi H_1 + \xi^2 H_2 + \xi^3 H_3 + \xi^4 H_4 + \dots, \quad (17)
 \end{aligned}$$

где $H_0 = H_0^{(0)} + \xi H_0^{(1)} + \xi^2 H_0^{(2)}$.

Здесь введен дополнительный малый параметр ξ , позволяющий учесть действие внешнего магнитного поля как слабого возмущения. Для обычно используемых в эксперименте магнитных полей величина магнитной энергии имеет порядок 10^{-5} эВ и много меньше энергии связи сольватированного электрона, имеющего величину $0.16 R\gamma^*$. В разложении (17) использованы следующие обозначения:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}_f = & S_f^* \mathbf{I} + Z_f^* \mathbf{J}, \quad \mathbf{G}_f = 2\xi (Y_f^* \mathbf{P}_{\rho_1} + X_f^* \mathbf{P}_{\rho_2}), \\
 \mathbf{I} = & 2\xi \mathbf{P}_{\mathbf{R}}, \quad \mathbf{J} = 2\xi \mathbf{P}_{\rho}, \\
 \mathbf{P}_{\mathbf{R}} = & -i\hbar \partial / \partial \mathbf{R}, \quad \mathbf{P}_{\rho} = -i\hbar \partial / \partial \rho, \\
 \mathbf{P}_{\rho_1} = & -i\hbar \partial / \partial \rho_1, \quad \mathbf{P}_{\rho_2} = -i\hbar \partial / \partial \rho_2, \quad P_f = -i\hbar \partial / \partial Q_f, \\
 S_f^* = & av_f^*(1) \exp(-ib\mathbf{f}\rho) + bv_f^*(2) \exp(ia\mathbf{f}\rho), \\
 Y_f^* = & v_f^*(1) \exp(-ib\mathbf{f}\rho), \\
 Z_f^* = & v_f^*(1) \exp(-ib\mathbf{f}\rho) - v_f^*(2) \exp(ia\mathbf{f}\rho), \\
 X_f^* = & v_f^*(2) \exp(ia\mathbf{f}\rho), \\
 P'_f = & \exp(ib\mathbf{f}\rho) \left\{ P_f - \mathbf{f}v_f^*(1) \sum_k \mathbf{k} [u_k(1) \right. \\
 & + u_k(2) \exp(i\mathbf{k}\rho)] P_k \left. \right\} + \exp(-ia\mathbf{f}\rho) \left\{ P_f - \mathbf{f}v_f^*(2) \right. \\
 & \times \sum_k \mathbf{k} [u_k(2) + u_k(1) \exp(-i\mathbf{k}\rho)] P_k \left. \right\} + \dots \\
 = & \exp(ib\mathbf{f}\rho) P'_f(1) + \exp(-ia\mathbf{f}\rho) P'_f(2) + \dots \quad (18)
 \end{aligned}$$

Волновое уравнение с гамильтонианом (17) будем решать методом теории возмущений. Для этого запишем полную волновую функцию и энергию в виде рядов разложения по малому параметру ξ

$$\begin{aligned}
 \Psi = & \Psi_0 + \xi \Psi_1 + \xi^2 \Psi_2 + \dots, \\
 E = & E_0 + \xi E_1 + \xi^2 E_2 + \dots \quad (19)
 \end{aligned}$$

Подставим ряды (19) в уравнение Шредингера с гамильтонианом (17) и соберем слагаемые при одинаковых степенях ξ . Тогда получим следующую цепочку связанных уравнений:

$$\begin{aligned}
 (H_0 - E_0)\Psi_0 = & 0, \quad (H_1 - E_1)\Psi_0 + (H_0 - E_0)\Psi_1 = 0, \\
 (H_2 - E_2)\Psi_0 + & (H_1 - E_1)\Psi_1 + (H_0 - E_0)\Psi_2 = 0 \dots \quad (20)
 \end{aligned}$$

Так как оператор H_0 не зависит от переменных поля Q_f , а векторы ρ и \mathbf{R} входят в него параметрически, то, следовательно, функцию нулевого приближения Ψ_0 можно записать в виде произведения $\Psi_0(\rho_1, \rho_2, \rho, \mathbf{R}, Q_f) = \psi(\rho_1, \rho_2, \rho, \mathbf{R}) \Phi(Q_f)$. Волновая функция $\psi(\rho_1, \rho_2, \rho, \mathbf{R})$ в свою очередь может быть разложена в ряд по малому параметру ξ . Главным

членом разложения (17), несущим нетривиальную информацию о системе, является гамильтониан $H_0^{(0)}$. В нулевом приближении по магнитному полю переменные ρ_1 , ρ_2 , \mathbf{R} и ρ в гамильтониане $H_0^{(0)}$ разделяются. Поэтому волновая функция ψ в нулевом приближении может быть записана в виде произведения $\psi_0 = \chi_0(\rho_1, \rho_2, \rho)\eta_0(\rho)\varphi_0(\mathbf{R})$, где функция χ_0 параметрически зависит от расстояния ρ . Теперь можно найти неизвестные комплексные числа $u_f(i)$, определяющие классические составляющие поляризации поля. Для этого усредним гамильтониан $H_0^{(0)}$ по волновой функции χ_0 . Затем минимизируем функционал полной энергии $F = \langle \chi_0 | H_0^{(0)} | \chi_0 \rangle$ по $(u_{-f}(1) + u_{-f}(2) \exp(-i\mathbf{f}\rho))$ и по $(u_{-f}(1) + u_{-f}(2) \exp(-i\mathbf{f}\rho))$ и окончательно получаем

$$u_f(1) = -4W_{-f}^* \langle \chi_0 | \exp(-i\mathbf{f}\rho_1) | \chi_0 \rangle / \hbar\nu_f,$$

$$u_f(2) = -4W_{-f}^* \langle \chi_0 | \exp(-i\mathbf{f}\rho_2) | \chi_0 \rangle / \hbar\nu_f. \quad (21)$$

Экстремальные значения (21) приводят к обращению в нуль линейного по Q_f гамильтониана H_1 , тем самым соблюдается условие регулярности решения по переменной Q_f , как это и требуется в методе Боголюбова-Тябликова [33,34]. С учетом формул (21) гамильтониан $H_0^{(0)}$ можно переписать в таком виде:

$$H_0^{(0)} = -(\hbar^2/2m^*)(\nabla_{\rho_1}^2 + \nabla_{\rho_2}^2) - 2 \sum_f W_f W_{-f}^* \times \left\{ [J_f(1) + J_f(2) \exp(i\mathbf{f}\rho)] \exp(i\mathbf{f}\rho_1) + [J_f(2) + J_f(1) \exp(-i\mathbf{f}\rho)] \exp(i\mathbf{f}\rho_2) + [J_{-f}(1) + J_{-f}(2) \exp(-i\mathbf{f}\rho)] \exp(-i\mathbf{f}\rho_1) + [J_{-f}(2) + J_{-f}(1) \exp(i\mathbf{f}\rho)] \exp(-i\mathbf{f}\rho_2) \right\} / \hbar\nu_f + 2 \sum_f W_f W_{-f}^* \left\{ J_f(1) [J_{-f}(1) + J_{-f}(2) \exp(-i\mathbf{f}\rho)] + J_f(2) [J_{-f}(2) + J_{-f}(1) \exp(i\mathbf{f}\rho)] \right\} / \hbar\nu_f + e^2/\varepsilon_\infty |\rho + \rho_1 - \rho_2|. \quad (22)$$

Здесь использованы обозначения

$$J_f(1) = \langle \chi_0 | \exp(-i\mathbf{f}\rho_1) | \chi_0 \rangle,$$

$$J_f(2) = \langle \chi_0 | \exp(-i\mathbf{f}\rho_2) | \chi_0 \rangle. \quad (23)$$

Электронные состояния двухэлектронного образования в нулевом по магнитному полю приближении можно найти либо решая интегродифференциальное уравнение с оператором $H_0^{(0)}$, либо пользуясь прямым вариационным методом, т.е. путем минимизации функционала полной энергии при дополнительном условии нормированности волновой функции χ_0 . Переходя от дискретного

импульсного представления по квазиволновому вектору \mathbf{f} к интегрированию, получим для функционала полной самосогласованной электронной энергии в координатном представлении следующее выражение:

$$E_0^{(0)}(\rho) = -(\hbar^2/2m^*) \int \chi_0(\rho_1, \rho_2) (\nabla_{\rho_1}^2 + \nabla_{\rho_2}^2) \times \chi_0(\rho_1, \rho_2) d\tau_1 d\tau_2 - (e^2/2\varepsilon^*) \times \int \chi_0^2(\rho_1, \rho_2) \chi_0^2(\rho'_1, \rho'_2) \left\{ |\rho_1 - \rho'_1|^{-1} + |\rho_1 - \rho - \rho'_1|^{-1} + |\rho_2 - \rho'_2|^{-1} + |\rho_2 - \rho - \rho'_2|^{-1} \right\} d\tau_1 d\tau_2 d\tau'_1 d\tau'_2 + (e^2/\varepsilon_\infty) \times \int \chi_0^2(\rho_1, \rho_2) |\rho_1 - \rho - \rho_2|^{-1} d\tau_1 d\tau_2 = T_1 - U_1 + U_2. \quad (24)$$

Энергия $E_0^{(0)}(\rho)$ представляет собой полную энергию двух взаимодействующих автолокализованных электронов, которая параметрически зависит от расстояния ρ . При неограниченном возрастании относительного расстояния ρ в (27) получается удвоенный результат одночастичной задачи. При выводе (27) использовалось длинноволновое ($\mathbf{f} \rightarrow 0$) приближение $\omega_f = \omega_0$. Для аммиака предельное значение частоты ω_0 лежит в интервале $2.3 - 6.3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ [4,35].

Детальное исследование функционала (24) с учетом обменных сил и динамических короткодействующих межэлектронных корреляций было выполнено в [8,23], где было показано, что двухэлектронное связанное состояние является аксиально-симметричным димером. Там же установлено, что для неподвижного центра масс основной синглетный терм $E_0^{(0)}(\rho)$ для электронов в аммиаке имеет широкую потенциальную яму глубиной 0.15 эВ, на равновесном расстоянии между частицами $\rho_0 = 6.2 a_0^*$, $a_0^* = \varepsilon^*(m/m^*) a_0$, a_0 — борковский радиус. Около минимума потенциальной ямы частицы могут совершать периодические колебания, описываемые относительной координатой ρ . При $\rho = 0$ основной терм достигает максимума, оставаясь конечным, а на больших расстояниях имеет кулоновскую асимптотику.

Вариационные параметры, минимизирующие функционал $E_0^{(0)}(\rho)$, определялись численным методом, при этом физический смысл будут иметь только те решения, которые удовлетворяют теореме вириала [8,22,23],

$$2T(\rho) - U_1(\rho) + \rho dE_0^{(0)}(\rho)/d\rho + U_2(\rho) = 0. \quad (25)$$

Невыполнение требований, накладываемых теоремой вириала, приводит, с одной стороны, к завышенным энергиям связи и тем самым к неоправданному расширению области диэлектрических сред, где связанные

двухэлектронные образования могут существовать, а с другой стороны, к неверной симметрии континуального биполярона сильной связи.

Собирая в гамильтониане H слагаемые, включающие электронные координаты, получим следующий гамильтониан, описывающий электронное движение

$$H_0 = H_0^{(0)} + i\xi(eH/2m^*c) \left\{ \sum_{i=1,2} [(R_y \partial / \partial \rho_{ix} - R_x \partial / \partial \rho_{iy}) + (\rho_{iy} \partial / \partial \rho_{ix} - \rho_{ix} \partial / \partial \rho_{iy})] + \rho_y (b \partial / \partial \rho_{1x} - a \partial / \partial \rho_{2x}) - \rho_x (b \partial / \partial \rho_{1y} - a \partial / \partial \rho_{2y}) \right\} + \xi^2 (e^2 H^2 / 8m^* c^2) \sum_{i=1,2} [(\rho_{ix}^2 + \rho_{iy}^2) + 2(R_x \rho_{ix} + R_y \rho_{iy}) + 2(b \rho_x \rho_{ix} - a \rho_y \rho_{iy})]. \quad (26)$$

Отсюда методами теории возмущений нетрудно найти диамагнитную составляющую восприимчивости димера, обусловленную электронным движением в потенциальной поляризационной яме. Используя для собственной электронной волновой функции $\chi_0(\rho_1, \rho_2)$ гамильтониана $H_0^{(0)}$ результаты [23], в мультипликативном приближении получим для диамагнитного вклада в восприимчивость следующее значение:

$$\chi_e^{(d)} = -(e^4 / 4m^* c^2) \sum_{i=1,2} \langle \chi_0 | \rho_i^2 \delta_{\alpha\beta} - \rho_{i\alpha} \rho_{i\beta} | \chi_0 \rangle = -39.52 \mu_B^2 a_0 / e^2, \quad (27)$$

где μ_B — магнетон Бора.

Во втором порядке теории возмущений возникает еще и парамагнитный вклад в восприимчивость. Однако для аксиально-симметричных систем парамагнитную составляющую можно надежно аппроксимировать формулой [36]:

$$\chi_e^{(p)} = 2(\chi_{e,xx}^{(d)} - \chi_{e,zz}^{(d)})^2 / |\chi_{e,yy}^{(d)}| = 1.52 \mu_B^2 a_0 / e^2. \quad (28)$$

Таким образом, для выбранного начала отсчета системы координат, связанной с центром инерции системы, основной вклад электронной составляющей восприимчивости является диамагнитным. Для того чтобы получить оценку вкладов в восприимчивость от остальных слагаемых гамильтониана H , необходимо найти решения волнового уравнения с гамильтонианом H_2 . Дополнительные неизвестные величины $v_f(1)$ и $v_f(2)$ выберем таким образом, чтобы исчезли линейные по импульсам P_f слагаемые в гамильтониане H_2 . Требование обращения в нуль линейного по P_f оператора вытекает из условия регулярности волновой функции по переменной фононного поля Q_f . Запишем кинетическую энергию

фононов в следующем виде:

$$(1/4) \sum_f \hbar \nu_f \{ P_f' + 2ifS_f^* \mathbf{I} / \hbar + 2ifZ_f^* \mathbf{J} / \hbar \} \times \{ P_{-f}' - 2ifS_{-f}^* \mathbf{I} / \hbar - 2ifZ_{-f}^* \mathbf{J} / \hbar \}, \quad (29)$$

где использованы обозначения

$$P_f' = \left[P_f - \mathbf{f} v_f^*(1) \sum_k \mathbf{k} (u_k(1) + u_k(2) \exp(i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho})) P_k \right] \times \exp(i\mathbf{b}\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}) + \left[P_f - \mathbf{f} v_f^*(2) \sum_k \mathbf{k} (u_k(2) + u_k(1) \exp(-i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho})) P_k \right] \exp(-i\mathbf{a}\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}). \quad (30)$$

Положим, что $P_f = \pi_f + a_f$, где a_f — некоторые произвольные числа. Тогда нетрудно показать [34], что условие исчезновения линейных по импульсам P_f членов в гамильтониане H_2 можно представить в таком виде:

$$\mathbf{f} v_f [\exp(i\mathbf{b}\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}) + \exp(-i\mathbf{a}\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] (S_{-f}^* \mathbf{I} + Z_{-f}^* \mathbf{J}) = \mathbf{f} \left\{ [u_f(1) + u_f(2) \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] \times \sum_k \mathbf{k} \mathbf{k} (S_{-k}^* \mathbf{I} + Z_{-k}^* \mathbf{J}) v_k v_k^*(1) \exp(i\mathbf{b}\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}) + [u_f(2) + u_f(1) \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] \times \sum_k \mathbf{k} \mathbf{k} (S_{-k}^* \mathbf{I} + Z_{-k}^* \mathbf{J}) v_k v_k^*(2) \exp(-i\mathbf{a}\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}) \right\}. \quad (31)$$

Учитывая определение комплексных величин S_f и Z_f (18), перепишем (31) таким образом:

$$\mathbf{f} v_f \left\{ (a\mathbf{I} + \mathbf{J}) [1 + \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] v_{-f}^*(1) + (b\mathbf{I} - \mathbf{J}) [1 + \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] v_{-f}^*(2) \right\} = \mathbf{f} \left\{ \sum_k (\mathbf{k}\mathbf{k}) v_k (a\mathbf{I} + \mathbf{J}) \times [(u_f(1) + u_f(2) \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})) v_k^*(1) v_{-k}^*(1) + (u_f(2) + u_f(1) \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})) v_k^*(2) v_{-k}^*(1) \exp(i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho})] + \sum_k (\mathbf{k}\mathbf{k}) v_k \times (b\mathbf{I} - \mathbf{J}) [(u_f(1) + u_f(2) \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})) v_k^*(1) v_{-k}^*(2) + (u_f(2) + u_f(1) \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})) v_k^*(2) v_{-k}^*(2) \exp(i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho})] \right\}. \quad (32)$$

Уравнение (32) нетрудно привести к системе из двух уравнений для векторов $\mathbf{I} + \mathbf{J}/a$ и $\mathbf{I} - \mathbf{J}/b$

$$\begin{aligned} \nu_f \mathbf{f}(\mathbf{I} + \mathbf{J}/a) [1 + \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] v_f(1) &= \mathbf{f} \sum_k (\mathbf{k}\mathbf{k}) \nu_k(\mathbf{I} + \mathbf{J}/a) \\ &\times [(u_f(1) + u_f(2) \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})) v_k^*(1) v_k(1) \\ &+ (u_f(2) + u_f(1) \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})) v_k^*(2) v_k(1) \exp(-i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho})], \\ \nu_f \mathbf{f}(\mathbf{I} - \mathbf{J}/b) [1 + \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] v_f(2) &= \mathbf{f} \sum_k (\mathbf{k}\mathbf{k}) \nu_k(\mathbf{I} - \mathbf{J}/b) \\ &\times [(u_f(2) + u_f(1) \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})) v_k^*(2) v_k(1) \\ &+ (u_f(1) + u_f(2) \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})) v_k^*(1) v_k(2) \exp(i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho})]. \end{aligned} \quad (33)$$

При учете условий ортогональности (11) система уравнений (33) тождественно удовлетворяется, если положить

$$\begin{aligned} \mathbf{f} \nu_f v_f(1) (\mathbf{I} + \mathbf{J}/a) &= \mathbf{f} \hbar^2 [u_f(1) + u_f(2) \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] (\mathbf{V} + \mathbf{W}), \\ \mathbf{f} \nu_f v_f(2) (\mathbf{I} - \mathbf{J}/b) &= \mathbf{f} \hbar^2 [u_f(2) + u_f(1) \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] (\mathbf{V} - \mathbf{W}). \end{aligned} \quad (34)$$

Здесь \mathbf{V} — вектор скорости трансляционного перемещения центра инерции системы, \mathbf{W} — вектор скорости относительного движения электронов. Разделим каждое из уравнений (34) на частоту ν_f и умножим первое уравнение на $\mathbf{f}[u_{-f}(1) + u_{-f}(2) \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})]$, а второе на $\mathbf{f}[u_{-f}(2) + u_{-f}(1) \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})]$ и затем просуммируем по волновому вектору \mathbf{f} . С учетом условий ортогональности (11) получим систему уравнений

$$\begin{aligned} \mathbf{I} + \mathbf{J}/a &= (\mathbf{V} + \mathbf{W}) \sum_f \hbar^2 \mathbf{f} \mathbf{f} [u_{-f}(1) + u_{-f}(2) \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] \\ &\times [u_f(1) + u_f(2) \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] / \nu_f, \\ \mathbf{I} - \mathbf{J}/a &= (\mathbf{V} - \mathbf{W}) \sum_f \hbar^2 \mathbf{f} \mathbf{f} [u_{-f}(2) + u_{-f}(1) \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] \\ &\times [u_f(2) + u_f(1) \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] / \nu_f. \end{aligned} \quad (35)$$

Отсюда, учитывая физический смысл векторов \mathbf{I} , \mathbf{J} , \mathbf{V} и \mathbf{W} , можно найти трансляционную эффективную массу двухэлектронного образования

$$\begin{aligned} M_R &= (\hbar^2/3) \sum_f \mathbf{f} \mathbf{f} [u_{-f}(2) + u_{-f}(1) \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] \\ &\times [u_{-f}(2) + u_{-f}(1) \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] / \omega_f, \end{aligned} \quad (36)$$

а также его приведенную массу

$$M_\rho = M_1 M_2 M_R / (M_1 + M_2)^2, \quad (37)$$

где эффективная масса i -го сольватированного электрона равна

$$M_i = (\hbar^2/3) \sum_f \mathbf{f} \mathbf{f} u_{-f}(i) u_f(i) / \omega_f.$$

Гамильтониан H_2 , описывающий относительное движение частиц, трансляционное перемещение связанного двухчастичного образования как целого и движение перенормированных фононов, можно окончательно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \xi^2 H_2 &= (1/2) \sum_f \hbar \omega_f (Q'_f Q'_{-f} + \Pi_f \Pi_{-f}) \\ &+ P_R^2 / 2M_R + P_\rho^2 / 2M_\rho + \mathbf{P}_R \mathbf{P}_\rho / 2M_{R\rho}, \end{aligned} \quad (38)$$

где

$$\begin{aligned} M_{R\rho} &= (4/3) \sum_f \mathbf{f} \mathbf{f} \omega_f [2a v_f^*(1) v_{-f}^*(1) - 2b v_f^*(2) v_{-f}^*(2) \\ &+ (b-a) v_f^*(2) v_{-f}^*(1) \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}) \\ &+ (b-a) v_f^*(1) v_{-f}^*(2) \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] / \hbar, \\ Q'_f &= Q_f [1 + \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})], \\ \Pi_f &= [\pi'_f(1) \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}) + \pi'_f(2) \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] / 2, \\ \pi'_f(1) &= \pi_f - \mathbf{f} v_f^*(1) \sum_k \mathbf{k} [u_k(1) + u_k(2) \exp(i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho})] \pi_k, \\ \pi'_f(2) &= \pi_f - \mathbf{f} v_f^*(2) \sum_k \mathbf{k} [u_k(2) + u_k(1) \exp(-i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho})] \pi_k. \end{aligned}$$

Первая сумма в гамильтониане (38) соответствует энергии осцилляторов, не взаимодействующих с источниками поля поляризации. Для симметричного связанного двухэлектронного образования $M_1 = M_2$ параметры $a = b = 1/2$ и, следовательно, $M_{R\rho} = 0$. Второе и третье слагаемые в (38) определяют кинетические энергии трансляционного и относительного движений.

Поскольку для сильной электрон-фононной связи кинетическая энергия относительного и трансляционного движения для обычных экспериментальных условий величины одного порядка, то в общем случае требуется совместное рассмотрение движений как по координатам ρ и R , так и по координатам Q_f . Однако поскольку характерный размер области локализации каждой из частиц $\sqrt{\langle \rho^2 \rangle} \simeq \xi^{1/2}$ и основной вклад в суммы по вектору \mathbf{f} вносят значения $|\mathbf{f}| |\rho| \gg 1$, то, следовательно, экспонента $\exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})$ является быстро осциллирующей. Тогда в нулевом приближении по магнитному полю переменные ρ , R , и Q_f разделяются и собственная волновая функция $\Theta_0(\rho, R, Q_f)$ гамильтониана H_2 может быть представлена в мультипликативной форме $\Theta_0(\rho, R, Q_f) = \varphi_0(\rho) \eta_0(R) \Phi(Q_f)$. Усредняя гамильтониан H (17) по электронной волновой функции основного состояния $\chi_0(\rho_1, \rho_2)$ и учитывая возможность разделения гамильтониана H_2 на независимые части, получаем уравнение, описывающее относительное движение частиц в поле потенциала $E_0^{(0)}(\rho)$,

$$\begin{aligned} [P_\rho^2 / 2M_\rho + E_0^{(0)}(\rho) + \xi^2 (e^2 H^2 / 8m^* c^2) \\ \times (\rho_x^2 + \rho_y^2)] \varphi(\rho) = W \varphi(\rho) \end{aligned} \quad (39)$$

и уравнение движения центра масс как целого

$$\left[P_{\mathbf{R}}^2/2M_R + \xi^2(e^2H^2/8m^*c^2) \right. \\ \left. \times (R_x^2 + R_y^2) \right] \eta(\mathbf{R}) = F\eta(\mathbf{R}). \quad (40)$$

Уравнение (40) приводит к появлению орбитального диамагнетизма Ландау, величина которого в расчете на одну частицу в данном случае равна

$$\chi_L = -(m^2/m^*M_R)\mu_B^2/k_B T = -3.75 \cdot 10^{-5} \mu_B^2/k_B T. \quad (41)$$

Трансляционная масса связанного двухэлектронного образования не является аддитивной величиной эффективных масс отдельных частиц и, как показали исследования [21], оказалась равной $M_R = 9 \cdot 10^{-2} \alpha_c^4 m^*$.

Для определения спектра относительных колебаний (39) необходимо аналитически задать потенциал $E_0^{(0)}(\rho)$. Потенциальная энергия $E_0^{(0)}(\rho)$ для основного синглетного термина была рассчитана прямым вариационным методом в [23]. Как показал анализ [37], зависимость основного термина двухэлектронного образования от расстояния ρ может быть аппроксимирована следующей аналитической формой:

$$E_0^{(0)}(\rho) = -Ry^*(1 - \varepsilon^*/\varepsilon_\infty)a_0^*/\rho + V_{\text{эфф}}(\rho). \quad (42)$$

Первое слагаемое в (42) описывает дальнедействующее экранированное кулоновское отталкивание квазичастиц. Второе слагаемое в (42) можно записать в таком виде:

$$V_{\text{эфф}}(\rho) = Ry^* \left\{ D + C\rho^2 \right. \\ \left. + [A + B(\rho - \rho_1)^2] [1 - \exp(-g\rho)] \right. \\ \left. + a_0^*(1 - \varepsilon^*/\varepsilon_\infty)/\rho \right\} \exp(-\delta\rho), \quad (43)$$

которое определяет короткодействующее притяжение одноименно заряженных квазичастиц, обусловленное обменом продольными квантами поляризованного поля. Методом корреляционного анализа получены следующие параметры аппроксимации (43):

$$A = -0.01952, \quad B = 1.2689 \cdot 10^{-3}/a_0^*, \\ C = -4.5854 \cdot 10^{-4}/a_0^{*2}, \quad D = -9.5238 \cdot 10^{-3}, \\ g = 0.195/a_0^*, \quad \delta = 0.345/a_0^*, \quad \rho_1 = 0.05a_0^*.$$

За начало отсчета энергии в (43) принята энергия, равная сумме двух полных самосогласованных энергий сольватированных электронов в основном состоянии, разнесенных друг от друга на бесконечность. Выбор потенциала в форме (42), (43) физически обоснован. В точке $\rho = 0$ он конечен, как это и следует из вариационных расчетов [8,23], при $\rho \rightarrow \infty$ аппроксимация (42), (43) дает правильную кулоновскую асимптотику.

Точное аналитическое решение уравнения Шредингера с потенциалом (39) получить невозможно, однако удовлетворительные аппроксимации к решению радиального уравнения можно найти методом смещенного $1/N$ -разложения [38]. Аналитическая техника смещенного $1/N$ -разложения, позволяет получить для гладких потенциалов собственный спектр с высокой степенью точности, близкой к результатам точного аналитического решения. Метод основан на использовании разложения в ряд по безразмерному параметру $k = N + 2l - a$, N — число пространственных измерений, $l(l + N)\hbar^2$ — квадрат собственного значения N -мерного орбитального углового момента. Параметр сдвига a будет определен ниже.

Для определения спектра уравнения (39) с потенциалом (42) в нулевом приближении по магнитному полю, приведем уравнение Шредингера (39) к следующему виду:

$$-\frac{\hbar^2}{2M_\rho} \left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{N-1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right. \\ \left. + \frac{l(l+N-2)}{\rho^2} + E_0^{(0)}(\rho) \right\} \varphi^{(0)} = W\varphi^{(0)}. \quad (44)$$

В дальнейшем верхний индекс в $E_0^{(0)}(\rho)$ выписывать не будем. Волновую функцию стационарного уравнения (44) с центрально-симметричным потенциалом в приближении смещенного $1/N$ -разложения можно записать в следующем виде $\varphi^{(0)}(\rho) = R_{nl}\rho^{-(N-1)/2}Y_{lm}(\theta, \psi)$, $Y_{lm}(\theta, \psi)$ — сферические гармоники, n — радиальное квантовое число, главное квантовое число равно $n+l+1$. Радиальная часть $R_{nl}(\rho)$ волновой функции удовлетворяет уравнению [38]

$$-\frac{\hbar^2}{2M_\rho} \left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{(N-1)(3-N)}{4\rho^2} \right. \\ \left. + \frac{l(l+N-2)}{\rho^2} + E_0^{(0)}(\rho) \right] R_{nl} = W_{nl}R_{nl}. \quad (45)$$

Обычно метод $1/N$ -разложения дает только асимптотическую сходимость для собственных значений. Для преодоления этой трудности предлагается [38] ввести дополнительный параметр смещения a . Параметр смещения a выбирается так, чтобы согласовать результаты техники смещенного $1/N$ -разложения с точными аналитическими результатами для собственных значений N -мерного гармонического осциллятора. С учетом дополнительного параметра a уравнение Шредингера (53) можно переписать так:

$$-\frac{\hbar^2}{2M_\rho} \frac{d^2 R_{nl}}{d\rho^2} + \frac{\hbar^2}{8M_\rho} \frac{k^2}{\rho^2} [1 - (1-a)/k] \\ \times [1 - (3-a)/k] R_{nl} + E_0(\rho)R_{nl} = W_{nl}R_{nl}. \quad (46)$$

Следуя [38], введем также масштабный множитель Q и перепишем (46) в таком виде:

$$-\frac{\hbar^2}{2M_\rho} \frac{d^2 R_{nl}}{d\rho^2} + k^2 \left\{ \frac{\hbar^2}{8M_\rho \rho^2} [1 - (1-a)/k] \right. \\ \left. \times [1 - (3-a)/k] + \frac{E_0(\rho)}{Q} \right\} R_{nl} = W_{nl} R_{nl}, \quad (47)$$

Основной вклад в энергию в (49) вносит эффективный потенциал

$$E_{\text{эфф}}^{(0)}(\rho) = \hbar^2/8M_\rho \rho^2 + E_0(\rho)/Q. \quad (48)$$

Масштабный множитель Q определяется из условия минимума (48) по координате ρ

$$Q = 4M_\rho \rho^3 E^{(1)}(\rho_m)/\hbar^2, \quad E^{(j)} = d^j E_0(\rho_m)/d\rho^j, \quad (49)$$

где ρ_m — положение локального минимума эффективно-го потенциала (48).

В дальнейшем удобно перейти в уравнении (47) к безразмерной переменной $x = k^{1/2}(\rho - \rho_m)/\rho_m$. Используя переменную x , разложим потенциал в (47) в ряд по x и по $k^{-1/2}$. Тогда уравнение Шредингера (49) можно переписать в следующем виде:

$$\left\{ -(\hbar^2/2M_\rho) d^2/dx^2 + (k\hbar^2/8M_\rho) \right. \\ \times (1 + 3x^2/k - 4x^3/k^{3/2} + 5x^4/k^2 - \dots) \\ - (2-a)\hbar^2(1 - 2x/k^{1/2} + 3x^2/k - \dots)/4M_\rho \\ + (1-a)(3-a)\hbar^2(1 - 2x/k^{1/2} + 3x^2/k - \dots)/8kM_\rho \\ + \rho_m^2 k [E_0(\rho_m) + E^{(2)}(\rho_m)\rho_m^2 x^2/2k \\ \left. + E^{(3)}(\rho_m)\rho_m^3 x^3/6k^{3/2} + \dots] / Q \right\} R_{n,l}(\rho) \\ = W_{n,l} \rho_m^2 R_{n,l}(\rho)/k. \quad (50)$$

Эффективный потенциал (48) имеет порядок k^2 и идентифицируется с главным приближением в методе смещенного $1/N$ -разложения. Физическое обоснование этого разложения состоит в том, что, когда $N \rightarrow \infty$, квантовая система ведет себя как статическая классическая система. Следующий вклад в энергию, имеющий порядок k , можно записать в таком виде:

$$k[(n+1/2)\hbar\Omega - (2-a)\hbar^2/4M_\rho]/\rho_m^2, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (51)$$

где частота нормальных колебаний около положения равновесия определяется из (50) и оказывается равной

$$\Omega = \left[3\hbar^2/4M_\rho^2 + \rho_m^4 E^{(2)}(\rho_m)/M_\rho Q \right]^{1/2} \\ = (\hbar/2M_\rho) \left[3 + \rho_m E^{(2)}(\rho_m)/E^{(1)}(\rho_m) \right]^{1/2}. \quad (52)$$

Параметр смещения $a = 2 - 2(2n+1)M_\rho \Omega/\hbar$ определяется из условия равенства решений уравнения Шредингера, получаемых техникой $1/N$ -разложения в главном приближении и точными аналитическими результатами для гармонического осциллятора. Чтобы согласовать уравнения (45) и (46), полагаем $Q = k^{1/2}$. Отсюда, учитывая определение $Q = 4M_\rho \rho_m^3 E^{(1)}(\rho)/\hbar^2$, получаем соотношение

$$2l + N - 2 + (2n+1)[3 + \rho_m E^{(2)}(\rho_m)/E^{(1)}(\rho_m)]^{1/2} \\ = (4M_\rho \rho_m^3 E^{(1)}(\rho_m)/\hbar^2)^{1/2}, \quad (53)$$

из которого определяется положение локального минимума ρ_m для фиксированного набора квантовых чисел n и l . Для трехмерного случая в (53), очевидно, необходимо положить $N = 3$. Из уравнения (52), получим для собственных значений следующий быстро сходящийся ряд:

$$W_{n,l} = (k/\rho_m)^2 [\hbar^2/8M_\rho + \rho_m^2 E_0(\rho_m)/Q \\ + \gamma^{(1)}/k^2 + \gamma^{(2)}/k^3 + O(1/k^4)] \\ = W_{n,l}^{(0)} + W_{n,l}^{(1)} + W_{n,l}^{(2)} + \dots \quad (54)$$

Поправки к главному вкладу в энергию $W_{n,l}^{(0)}$, обусловленные квантовыми флуктуациями и эффектами ангармонизма, имеют громоздкую форму и не выписываются. Аналитический вид этих поправок приведен в [38]. Таким образом, определение спектра собственных колебаний, связанных с относительным движением частиц в двухэлектронном образовании, сводится к решению трансцендентного уравнения (53).

Собственные колебательные состояния квазимолекулярного димера, сольватированного в аммиаке

n	ρ_m, a_0^*	$W_n, 10^{-3} e^4 m^* / \varepsilon^{*2} \hbar^2$	$\Omega, 10^{-3} \hbar/m^*$
0	6.115	-7.220	5.107
1	6.365	-6.105	3.16
2	6.59	-5.329	2.497
3	6.81	-4.666	2.18
4	7.03	-4.09	1.97
5	7.255	-3.57	1.82
6	7.476	-3.086	1.71
7	7.695	-2.600	1.617
8	7.912	-2.11	1.54
9	8.126	-1.606	1.474
10	8.34	-1.086	1.41
11	8.55	-0.551	1.365
12	8.756	-3.12 10^{-3}	1.31
13	8.96	0.552	1.275
14	9.16	1.108	1.235
15	9.36	1.657	1.198
16	9.55	2.19	1.162
17	9.73	2.7	1.13

Результаты вычислений приведены в таблице, где представлены значения колебательных энергий W_n , положение локального минимума ρ_m и частота колебаний для заданного значения квантового числа n . Оказалось, что общее число колебательных состояний ограничено, из них пять являются квазистационарными, поскольку лежат выше асимптотики парного потенциала. Положение локального минимума для основного колебательного состояния близко к значению точки минимума парного потенциала (43), это означает, что в области минимума парный потенциал близок к гармоническому потенциалу. Пользуясь волновыми функциями, приведенными в [38], нетрудно рассчитать магнитную восприимчивость, обусловленную относительным движением частиц. Поскольку интервал между колебательными уровнями энергии сравним по порядку величины энергии с тепловой энергией $k_B T$, то магнитную восприимчивость запишем так:

$$\chi_\rho^{(d)} = -\frac{\varepsilon^* \mu_B^2 a_0^*}{6e^2} - \left(\frac{m}{m^*}\right)^3 \times \frac{\sum_n \langle \varphi_n^{(0)} | \rho^2 | \varphi_n^{(0)} \rangle \exp(-\Delta W_n / k_B T)}{\sum_n \exp(-\Delta W_n / k_B T)}, \quad (55)$$

где $\Delta W_n = W_n - W_0$.

Выполняя суммирование в (55) по всем колебательным состояниям (54), окончательно получим для магнитной восприимчивости, обусловленной относительным движением, $\chi_\rho^{(d)} = -5.11 \mu_B^2 a_0 / e^2$.

Магнитная восприимчивость раствора будет определяться как восприимчивостью отдельных сольватированных электронов, так и двухэлектронных квазимолекулярных образований и может быть представлена так:

$$\chi = n_s \chi_1 + n_d \chi_2, \quad (56)$$

где χ_1 — полная восприимчивость сольватированного электрона, включающая паулиевскую спиновую парамагнитную восприимчивость $\chi_1^{(p)} = \mu_B^2 / k_B T$, которая определяет основной вклад, а также поправочные одноэлектронные вклады вычисляемые по формулам (27) и (43); χ_2 — полная восприимчивость связанного двухэлектронного образования, задаваемая ее составляющими (27), (28), (41) и (55); n_s и n_d — концентрации сольватированных электронов и димеров.

Трансляционная эффективная масса сольватированного электрона принималась равной $M_1 = 0.023 \alpha_c^4 m^*$ [33,34]. Считаем, что общее число электронов n_0 в растворе соответствует концентрации растворенного щелочного металла. Тогда условие сохранения общего числа электронов можно записать так: $n_s + 2n_d = n_0$. В соответствии с законом действующих масс [39] константа равновесия K реакции $n_d \rightleftharpoons 2n_s$ в состоянии термодинамического равновесия

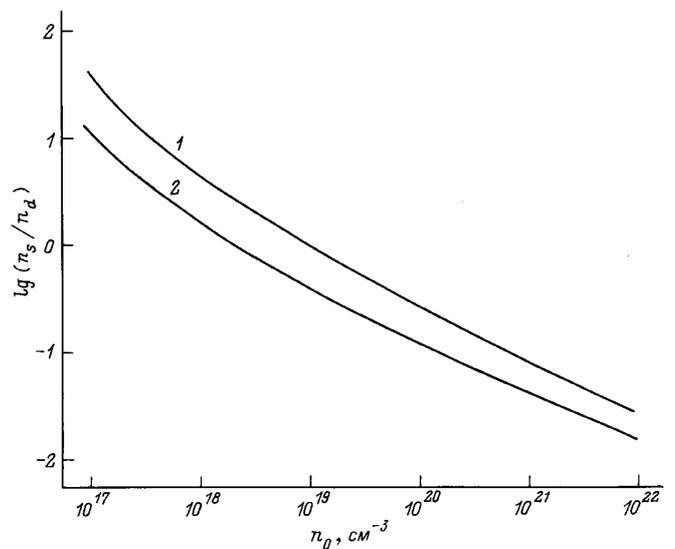


Рис. 1. Относительные концентрации сольватированных электронов и связанных двухэлектронных образований в зависимости от концентрации растворенного металла. T, K : 1 — 238, 2 — 198.

при температуре T определяется соотношением

$$n_0 K = \frac{n_s^2}{n_d} = 4 \left(\frac{M_1 k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^3 \left(\frac{2\pi \hbar^2}{M_R k_B T}\right)^{3/2} \times \frac{\exp(-D/k_B T)}{Z_{\text{кол}} Z_{\text{вр}}}, \quad (57)$$

где $Z_{\text{кол}}$ и $Z_{\text{вр}}$ — колебательная и вращательная статистические суммы димера, D — его энергия диссоциации.

Множитель 4 в формуле (57) обусловлен спиновыми переменными квазичастиц. Вкладами в статистические суммы, связанными с электронными переходами, пренебрегаем, так как интервал энергии между основным электронным уровнем и первым возбужденным для одночастичных и двухчастичных образований составляет величину $0.9 \text{ эВ} \gg k_B T$. Первые два множителя в круглых скобках в формуле (57) обусловлены поступательными статистическими суммами сольватированных электронов и димеров соответственно. Колебательная статистическая сумма рассчитывалась прямым суммированием с использованием результатов метода смещенного $1/N$ -разложения. Вращательные уровни энергии димера оказались расположены столь близко друг от друга (интервал энергии имеет порядок $W_{n,l} - W_{n,l-1} \simeq 10^{-4} \text{ Ry}^*$), что вращательный спектр можно считать непрерывным. В этом случае вращательная статистическая сумма заменяется интегралом и в приближении $T > T_{\text{вр}}$ может быть записана так: $Z_{\text{вр}} = T/T_{\text{вр}}$, $T_{\text{вр}} = \hbar^2 / 2k_B J_{\text{вр}}$. Вращательный момент инерции димера относительно оси x , перпендикулярной оси связи димера, можно записать в

таким виде [23]:

$$J_{\text{вп}} = (4/3)\pi e^2 (\omega_0^2 \varepsilon^*)^{-1} \int \chi_0^4(\rho_1, \rho_2) (\rho_{1y}^2 + \rho_{1z}^2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$= 0.35 \alpha_c^2 \hbar / \omega_0.$$

На рис. 1 приводится рассчитанное по формуле (57) изменение относительных равновесных концентраций одноэлектронных и двухэлектронных состояний в зависимости от концентрации растворенного щелочного металла для температур 198 и 238 К, при которых проводились измерения [1,2] восприимчивости металл-аммиачного раствора. Отсюда можно видеть, что образование связанных пар электронов начинается при концентрациях щелочного металла $\simeq 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а в области концентраций $n_0 \simeq 3 \cdot 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ происходит выравнивание числа синглетных димеров и сольватированных электронов, при дальнейшем увеличении n_0 число диамагнитных образований уже начинает превышать число одночастичных состояний. Важно подчеркнуть, что именно в этой сравнительно узкой области концентраций происходит смещение в область длинных волн максимума полосы оптического поглощения [7], идентифицируемое с образованием синглетных димеров [8]. Концентрационные изменения оптических характеристик оказываются полностью скоррелированными [15] с падением спиновой восприимчивости электронной подсистемы. В этой же области концентраций экспериментально отмечается падение, примерно до 20% от ее значения в разбавлен-

ных растворах, эквивалентной проводимости металл-аммиачного раствора, что также может быть отнесено на счет возникновения связанных двухэлектронных образований [15], эффективный размер которых превышает размер сольватированного электрона. Результаты вычислений, представленные на рис. 1, подтверждаются также измерениями [40] скоростей протонной релаксации, обусловленной сверхтонким взаимодействием спина протона со спиновой системой ансамбля электронов. Эти исследования также показывают, что образование синглетных спиновых пар начинается при концентрациях электронов $n_s \simeq 5 \cdot 10^{17} - 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Для сопоставления результатов теоретического расчета статической восприимчивости с экспериментом введем величину

$$C_k = N_A \chi T / n_s$$

$$= N_A \mu_B^2 [\chi_1 / \chi_1^{(p)} - (\chi_2 / \chi_1^{(p)} - 2) n_d / n_s] / k_B, \quad (58)$$

где N_A — число Авагадро.

На рис. 2 сравниваются теоретические (58) и экспериментальные результаты [1,2] магнитной восприимчивости металл-аммиачных растворов при температурах 198 и 238 К в зависимости от степени разведения раствора $\lg(n/n_0)$, $n = 2.43 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ — концентрация атомов растворителя [4]; n_0 — концентрация щелочного металла, которая полагается равной числу электронов в растворе. Теоретические кривые, полученные в рамках модели, предполагающей сосуществование в металл-аммиачном растворе двух типов частиц — сольватированных электронов и синглетных двухэлектронных образований, правильно передают изменения восприимчивости металл-аммиачного раствора как от температуры, так и от концентрации: по мере увеличения концентрации раствора и понижении температуры, парамагнетизм раствора уменьшается, а при концентрациях $n_0 > 10^{21} \text{ см}^{-3}$ восприимчивость меняет знак.

В области сравнительно слабых разведений раствора $\leq 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ некоторое расхождение с экспериментом может быть отнесено на счет влияния потенциального барьера отталкивания в парном межчастичном потенциале $E_0^{(0)}(\rho)$, максимум которого $\simeq 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ Ry}^*$ достигается на расстояниях $\rho \simeq 21 a_0^*$ [8,23]. Это, очевидно, приводит к смещению реакции $n_d \rightleftharpoons 2n_s$ для анализируемой области температур в сторону образования отдельных сольватированных электронов и, следовательно, к повышению парамагнетизма раствора в области низких концентраций электронов. Однако с увеличением концентрации растворенного щелочного металла до концентрации $\simeq 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ высота барьера снижается за счет дебаевского экранирования настолько, что константа равновесия K (57) становится уже не чувствительной к наличию потенциального барьера.

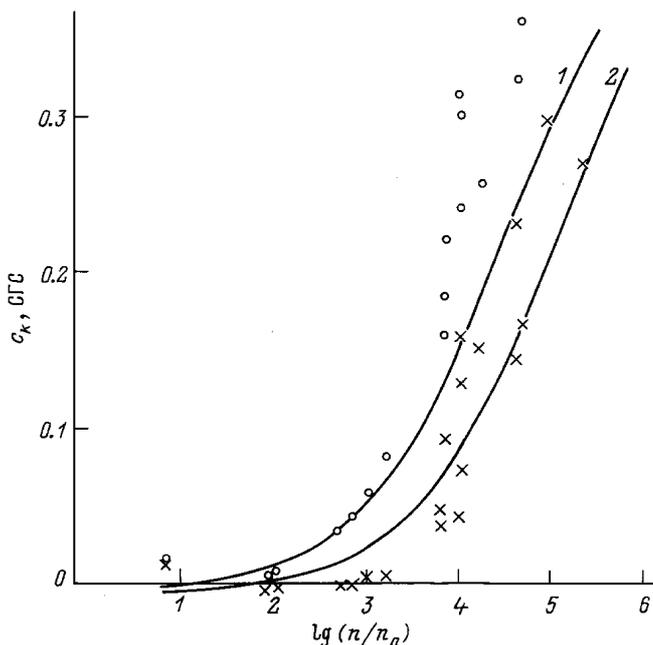


Рис. 2. Статическая восприимчивость металл-аммиачного раствора как функция разведения раствора. Сплошные кривые — расчет по формуле (58); o, x — экспериментальные значения [1,2] для $T = 238, 198 \text{ К}$ соответственно.

Список литературы

- [1] *Huster E.* // Ann. der Physik. 1938. Vol. 33. P. 477.
- [2] *Freed S., Sugarman N.* // J. Chem. Phys. 1943. Vol. 11. P. 354.
- [3] *Demortier A., Lepoutre G.* // Compt. Rend. Hebd. Seanc. Acad. Sci. Paris, 1969. Vol. 268. P. 453.
- [4] *Дейген М.Ф.* // ЖЭТФ. 1954. Т. 26. С. 293, 300.
- [5] *Томпсон Дж.* Электроны в жидком аммиаке. М.: Мир, 1979. С. 325.
- [6] *Catterall R., Symons M.C.R.* // J. Chem. Soc. 1965. P. 3763. J. Chem. Soc. A. 1966. P. 13.
- [7] *Koehler W.H., Lagovski J.J.* // J. Phys. Chem. 1969. Vol. 73. P. 2329.
- [8] *Мухоморов В.К.* // Опт. и спектр. 1990. Т. 69. Вып. 1. С. 71.
- [9] *Kestner N., Copeland D.A.* // Proc. Int. Conf. Metal-Ammonia Solutions / Ed. by J.J. Lagovski, M.J. Sienko. London, 1970. P. 27.
- [10] *Zimbric J., Kevan L.* // J. Am. Chem. Soc. 1967. Vol. 89. P. 2484.
- [11] *Schettler, Lepoutre G.* // J. Phys. Chem. 1975. Vol. 79. N 26. P. 2823.
- [12] *Hill T.L.* // J. Chem. Phys. 1948. Vol. 16. P. 394.
- [13] *Ogg R.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1946. Vol. 68. P. 155.
- [14] *Land R.H., O'Reilly D.E.* // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46. P. 4496.
- [15] *Мотт Н.Ф.* Переходы металл-изолятор. М.: Мир, 1979. С. 342.
- [16] *Arnold E., Paterson A.* // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 41. P. 3089.
- [17] *Onsager L.* // Rev. Mod. Phys. 1968. Vol. 40. P. 710.
- [18] *Tehan F., Lok M., Dye J.* // 165th National Meetin Am. Chem. Soc. Dallas, 1973.
- [19] *Burow D.F., Lagowski J.J.* // Adv. Chem. Ser. 1965. Vol. 50. P. 125.
- [20] *Hutchison C.A., Pastor R.* // Rev. Mod. Phys. 1953a. Vol. 25. P. 285.
- [21] *Мухоморов В.К.* // Опт. и спектр. 1993. Т. 74. Вып. 6. С. 1083.
- [22] *Мухоморов В.К.* // ФТП. 1980. Т. 14. Вып. 8. С. 1587. ФТП. 1982. Т. 16. Вып. 6. С. 1095.
- [23] *Мухоморов В.К.* // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 5. С. 642. Опт. и спектр. 1983. Т. 55. Вып. 2. С. 246.
- [24] *Jortner J.* // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 30. P. 839.
- [25] *Шубин В.Н., Кабакчи С.А.* Теория и методы радиационной химии воды. М.: Наука, 1969. С. 215.
- [26] *Мазуренко Ю.Т., Мухоморов В.К.* // Опт. и спектр. 1976. Т. 41. С. 51. Там же. С. 930.
- [27] *Jortner J., Rice S.* // Adv. Chem. Ser. 1965. Vol. 50. P. 7.
- [28] *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: Физматгиз, 1961. С. 280.
- [29] *Губанов А.И.* Квантово-электронная теория аморфных проводников. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1969. 250 с.
- [30] *Мухоморов В.К.* // ФТТ. 1992. Т. 34. Вып. 9. С. 2766.
- [31] *Мухоморов В.К.* // ФТТ. 1987. Т. 29. С. 2902.
- [32] *da Costa W.B., Peeters F.M.* // J. Phys. 1995. Vol. 7. P. 1293.
- [33] *Боголюбов Н.Н.* // Укр. мат. журн. 1950. Т. 2. С. 3.
- [34] *Тябликов С.В.* // ЖЭТФ. 1951. Т. 21. С. 377.
- [35] *Anderson A., Walsmley S.A.* // Mol. Phys. 1965. Vol. 9. N 1. P. 1.
- [36] *Дорфман Я.Г.* Диамагнетизм и химическая связь. М.: Наука, 1969. С. 215.
- [37] *Мухоморов В.К.* // Опт. и спектр. 1994. Т. 77. Вып. 1. С. 21.
- [38] *Imbo T., Pagnamenta A., Sukhatme U.* // Phys. Rev. D. 1984. Vol. 29. P. 1669.
- [39] *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1976. С. 450.
- [40] *Newmark R.A., Stephenson J.C., Waugh J.S.* // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46. P. 3514.