

УДК 541.13;548.56

СОЛЬВАТИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОН
В ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

А. В. Ванников

Рассмотрены спектральные характеристики и механизм движения сольватированных электронов в полярных органических жидкостях. Показано, что спектральная область, в которой поглощает сольватированный электрон, определяется полярностью микрообластей жидкости. В зависимости от спектральной области, в которой проявляется поглощение, изменяется интенсивность и полуширина полосы поглощения. Рассмотрены теоретические представления о природе сольватированного электрона и механизме его движения.

Библиография — 65 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1931
II. Некоторые теоретические модели сольватированного электрона e_s	1932
III. Спектральные характеристики в полярных жидкостях	1933
IV. Взаимодействие с полярными жидкими средами	1936
V. Характеристики переноса в полярных жидкостях	1938

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение в жидкостях избыточных электронов — сольватированных электронов — представляет особый интерес для понимания их поведения как химически активных частиц, осуществляющих разнообразные превращения, определяющие элементарный акт в электрохимических, радиационно-химических и других процессах. Эти процессы определяются природой локализованного состояния и диффузионными характеристиками электронов. Впервые возможность растворения щелочных металлов в аммиаке обнаружил Вейль¹. Краус² предположил, что окраска связана с сольватированным электроном, который образуется при диссоциации атома металла на катион и сольватированный электрон. Кратковременное нестабильное окрашивание наблюдалось также при растворении щелочных металлов в полярных растворителях, например, спиртах, при низкой температуре³. По аналогии с аммиаком, оно было приписано сольватированному электрону. Новый этап в изучении сольватированного электрона начался после обнаружения гидратированного электрона методом импульсного радиолиза⁴. В дальнейшем использование этого метода дало возможность получать количественные характеристики сольватированных электронов (e_s) в различных жидкостях, в которых время жизни e_s составляет доли секунды. Изучение e_s в разно-

образных органических жидкостях привело к принципиально новым результатам, имеющим важное значение для понимания природы сольватированного состояния электрона.

Основным методом регистрации является измерение спектров поглощения, характеризующих главным образом локализованное состояние e_{\cdot} . Исследование релаксационных токов, обусловленных движением e_{\cdot} , встречается в ограниченном числе работ. Поэтому механизм переноса сольватированных электронов в полярных жидкостях является наименее изученным по сравнению с другими характеристиками e_{\cdot} . К настоящему времени спектральные характеристики e_{\cdot} измерены в большом числе индивидуальных органических жидкостей, полярных и неполярных, в смесях органических жидкостей с различным содержанием компонентов; исследованный спектральный диапазон, в котором поглощает e_{\cdot} , простирается от 250 до 3000 нм . Температурная область, в которой проведены измерения спектров e_{\cdot} , лежит от температуры жидкого гелия⁵ до сверхкритических температур (в случае воды)⁶. Изучено влияние давления до нескольких килобар на спектры поглощения e_{\cdot} . Временной диапазон, в котором исследовано формирование и изменение спектров поглощения e_{\cdot} , составляет от 10^{-11} до 10^{-3} сек. В некоторых случаях проведена запись стабильных спектров e_{\cdot} . Много внимания уделялось изучению большого числа реакций e_{\cdot} с различными добавками, а также исследованию влияния некоторых соединений, не взаимодействующих химически с e_{\cdot} , на формы стабилизации последних, что отражалось в изменении характеристик спектров поглощения. Полученные результаты систематизированы в обзорах и монографиях⁷⁻¹², справочные данные содержатся в публикациях^{13, 14}.

II. НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СОЛЬВАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА e_{\cdot}

Несмотря на обилие экспериментального материала, в настоящее время отсутствует общепринятая теоретическая модель, которая объясняла бы все экспериментальные результаты по e_{\cdot} . Основные принципиальные подходы к пониманию природы e_{\cdot} , развивающиеся в настоящее время, имеют целью объяснить главные параметры оптических спектров поглощения e_{\cdot} , а именно полуширину спектральной полосы, ее асимметричность, интенсивность, коэффициент температурного сдвига длины волны, отвечающей максимуму поглощения ($\lambda_{\text{макс.}}$), зависимость положения $\lambda_{\text{макс.}}$ от макро- и микроскопических характеристик среды.

Условно теоретические модели, рассматриваемые в различных работах, могут быть объединены в две группы. В работах первой группы делается попытка, рассматривая реальные характеристики жидкости, вычислить параметры потенциальной ямы, в которой локализуется электрон, и расположение дискретных уровней энергии в ней, а также границу непрерывного спектра уровней. В моделях этой группы могут учитываться различные типы взаимодействий электрона с конденсированной средой. Так, простая поляронная модель рассматривает среду макроскопически как непрерывный диэлектрик¹⁵⁻¹⁸. В полуконтинуальных или молекулярно-полостных моделях в отличие от поляронной принимается в расчет молекулярное строение растворителя^{19, 20}. Наиболее успешным оказалось рассмотрение избыточного электрона в полярной среде в рамках адиабатического приближения при одновременном рассмотрении электронной энергии и энергии реорганизации растворителя¹⁹. В структурных моделях предполагается, что электрон достаточно сильно связан с ближайшими молекулами растворителя, чтобы можно

было пренебречь дальним взаимодействием, и рассматривается локализация электрона на нескольких молекулах²¹, димерах, тримерах²², кластерах²³, структурных дефектах²⁴. Главное достижение этой группы работ заключается в совпадении теоретически рассчитанного и экспериментально наблюдаемого значения $\lambda_{\text{макс.}}$ для e_{\cdot} в воде и аммиаке. При переходе к более сложным органическим молекулам такого соответствия получить не удастся. В этих работах спектры интерпретируются почти исключительно как переход между двумя дискретными уровнями, обычно $1s \rightarrow 2p$ -переход (т. е. электрон в возбужденном состоянии является связанным).

Другой путь состоит в выборе некоторой формы потенциала, позволяющий при подборе определенного числа параметров получить совпадение теоретически рассчитанной полосы поглощения e_{\cdot} с экспериментальной. Так, при использовании водородоподобного потенциала и подгонке двух параметров удается²⁵ добиться полного совпадения рассчитанной кривой поглощения с экспериментальной для e_{\cdot} в различных жидкостях в широком интервале давлений и температур. Однако значения параметров, получаемые при подгонке спектров, никак нельзя сопоставить с реальными характеристиками жидкости, поэтому прогностическая ценность такого подхода незначительна. Экспериментальные данные, полученные в последние годы, приводят к выводу^{26, 27}, что оптическое поглощение определяется в основном переходом в непрерывный спектр. Основываясь на этом допущении, удастся показать²⁸, что, задаваясь простейшей формой потенциальной кривой в виде прямоугольной ямы, можно при подборе некоторых параметров получить хорошее совпадение теоретической кривой поглощения с экспериментальной. В работе²⁹ из формы линии поглощения e_{\cdot} с использованием пороговых формул определены некоторые важные характеристики e_{\cdot} и сделан вывод, что полоса поглощения со стороны меньших энергий соответствует фотоионизации, причем эффективное взаимодействие в конечном состоянии является короткодействующим.

Очевидно, что для обоих подходов развитие теоретических представлений о природе e_{\cdot} определяется возможностью более конкретного учета основных форм взаимодействия электрона с жидкой средой. В свою очередь, это связано с систематизацией имеющегося экспериментального материала, установлением общих закономерностей поведения электрона в различных жидкостях.

III. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЯХ

В ряде работ предприняты попытки связать спектральные характеристики e_{\cdot} со свойствами жидкости, в которой он сольватируется. В работе³⁰ обнаружена корреляция между статической диэлектрической проницаемостью ($D_{\text{ст.}}$) и положением $\lambda_{\text{макс.}}$ для метанола, этанола, пропанола, этиленгликоля. Однако измерение спектров поглощения e_{\cdot} в двадцати спиртах нормального и *изо*-строения^{31, 32} однозначно показало, что в действительности такой корреляции нет. В этих же работах на примере спиртов показано, что отсутствует также корреляция между положением $\lambda_{\text{макс.}}$ и основным параметром полярной теории $\beta = (1/D_{\text{опт.}} - 1/D_{\text{ст.}})$. Анализ спектров поглощения e_{\cdot} в большом числе органических жидкостей различного строения приводит к выводу^{31, 33}, что, по-видимому, локализованное состояние электрона в полярной жидкости определяется взаимодействием с полярными группами небольшого числа молекул жидкости.

Следует отметить, что вопрос о том, определяется ли положение $\lambda_{\text{макс.}}$ взаимодействием электрона с большим числом молекул жидкости (т. е. диэлектрическими характеристиками среды) или с первым сольватным слоем (т. е. близкодействующими силами) не может быть решен изучением двухкомпонентных систем^{34, 35}, так как при постепенном замещении одного компонента смеси на другой происходит и плавное изменение диэлектрической проницаемости. В связи с этим были изучены спектры e_s методом импульсного радиолиза в бифункциональном соединении моноэтаноламина (МЭА) и эквимольной смеси эталона и амина³⁶. МЭА и смесь имеют сходный химический состав, но сильно различаются по диэлектрическим характеристикам; у МЭА $D_{\text{ст.}} = 57,7$, для смеси $D_{\text{ст.}} = 10,5$ при 20°C . Длина волны, соответствующая максимуму полосы оптического поглощения e_s в МЭА равна 910 нм ³⁶; она занимает промежуточное положение между $\lambda_{\text{макс.}}$ в эталоне (700 нм ³⁰) и этиламином (1300 нм ³⁷) и близка к $\lambda_{\text{макс.}}$ в смеси (880 нм), хотя диэлектрические проницаемости МЭА и смеси различаются более чем в пять раз. Таким образом, для жидкостей, близких по химическому составу, положение максимума поглощения e_s определяется наличием функциональных групп, в данном случае OH и NH_2 , и не зависит от макроскопических характеристик жидкостей.

Для жидкостей, значительно различающихся строением молекул, также не удается обнаружить корреляцию между $\lambda_{\text{макс.}}$ и $D_{\text{ст.}}$. То же самое относится и к параметру $D_{\text{ст.}} \cdot \rho$ (где ρ — плотность), который коррелирует с изменением $\lambda_{\text{макс.}}$ или $E_{\text{макс.}}$ (энергия соответствующая $\lambda_{\text{макс.}}$) при различных давлениях и температурах в спиртах, но не в других жидкостях³⁸. Попытка учесть сложным образом влияние структуры жидкости на положение $E_{\text{макс.}}$ была предпринята в работе³⁹. Принимая, что структура жидкости играет большую роль в определении $E_{\text{макс.}}$, автор рассчитал значения корреляционного параметра g_k в уравнении Кирквуда для различных жидкостей:

$$[(D_{\text{ст.}} - 1) (2 D_{\text{ст.}} + 1) / 9 D_{\text{ст.}}] (M/\rho) = (4 \pi N/3) [\alpha + (g_k \mu^2 / 3 kT)], \quad (1)$$

где M — молекулярный вес, α — поляризуемость молекулы, μ — дипольный момент. Значения g_k , большие единицы, указывают на большую локальную полярность в микроскопических областях жидкостей, чем можно было бы ожидать, исходя из значения дипольного момента молекулы.

Была обнаружена хорошая корреляция между $E_{\text{макс.}}$ и параметром $D_{\text{ст.}} \rho g_k^3 \alpha_p$ (α_p — поляризуемость полярной группы в молекуле) для ряда аминов, эфиров, спиртов, воды, аммиака³⁹. Однако последующие измерения спектра e_s в амидах⁴⁰ не подтвердили общность обнаруженной закономерности. Например, для N,N-диметилацетамида $E_{\text{макс.}}$ имеет значение в три раза меньшее, чем можно ожидать из этой зависимости. Это обусловлено тем, что параметр $D_{\text{ст.}} \rho g_k^3 \alpha_p$ в значительной степени определяется макроскопической характеристикой $D_{\text{ст.}}$; и так как амиды характеризуются относительно высокими значениями $D_{\text{ст.}}$ ($30 \div 40$), наблюдается резкое несоответствие между близкими значениями $E_{\text{макс.}}$ для амидов и, например, слабо полярных аминов и сильно различающимися значениями $D_{\text{ст.}} \rho g_k^3 \alpha_p$ для этих же жидкостей.

Выше было показано, что макроскопические характеристики слабо влияют на механизм образования e_s и величину $E_{\text{макс.}}$. Если считать основным взаимодействием электрона с ближайшими полярными группами, можно ожидать корреляции между $E_{\text{макс.}}$ и g_k . Действительно, как показано на рис. 1, для всех жидкостей, рассмотренных в^{39, 40}, в том числе

амидов (светлые точки), соблюдается одна и та же функциональная зависимость между $E_{\text{макс.}}$ и g_k .

Имеется небольшое число экспериментальных данных по изменению формы полосы поглощения e_s при переходе от одной жидкости к другой. Для аммиака ³⁵, гексаметилфосфортриамида ⁴¹, бис-(2-метоксиэтил) эфи-

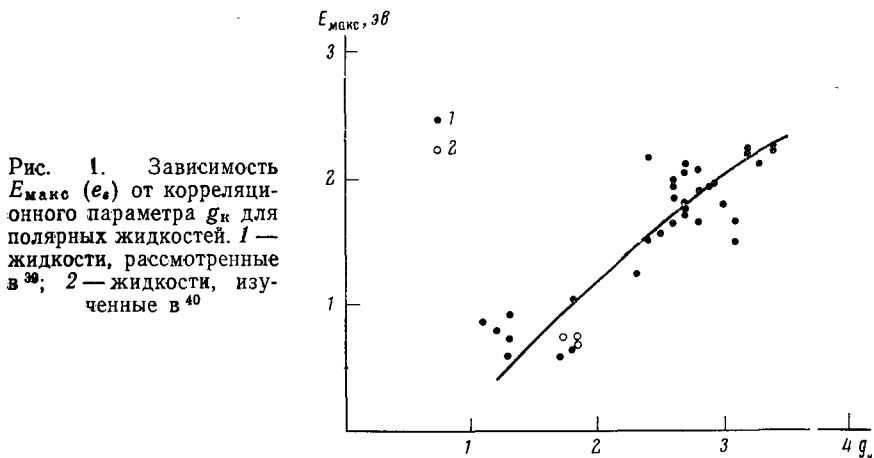


Рис. 1. Зависимость $E_{\text{макс}}$ (e_s) от корреляционного параметра g_k для полярных жидкостей. 1 — жидкости, рассмотренные в ³⁶; 2 — жидкости, изученные в ⁴⁰

ра ⁴² полоса поглощения хорошо аппроксимируется комбинированной функцией Лоренца — Гаусса; при этом длинноволновая часть полосы поглощения описывается функцией Гаусса, а спад от максимума в сторону коротких длин волн подчиняется функции Лоренца. В других жидкостях проведение подобного анализа встречает затруднение, в частно-

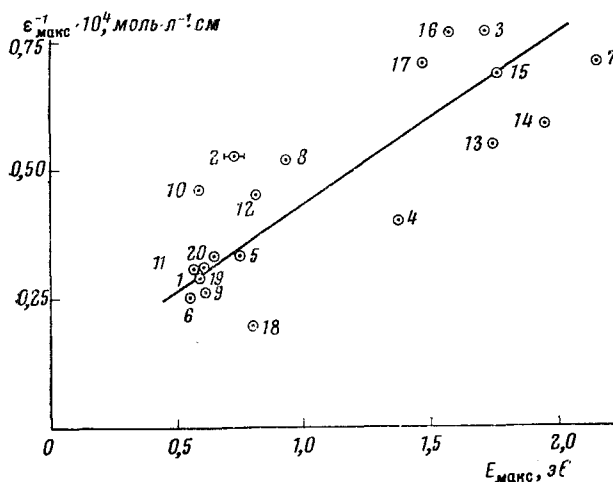


Рис. 2. Зависимость e_s от $E_{\text{макс.}}$. Для жидкостей: 1 — ГМФА (гексаметилфосфортриамид) ⁴¹; 2 — ДМСО (диметилсульфоксид), приведен верхний предел $E_{\text{макс.}}$, рассчитанный по данным ⁶³; 3 — 2-метоксиэтанол ⁴⁰; 4 — МЭК ⁴⁶; 5 — сквалан ⁶⁴; остальные точки рассчитаны по данным, приведенным в работе ⁴²; 6 — ДЭ (диэтиловый эфир); 7 — ЭГ (этиленгликоль); 8 — ЭДА (этилендиамин); 9 — ТГФ (тетрагидрофуран); 10 — МТГФ (метилтетрагидрофуран); 11 — ДЭА (диэтиламин); 12 — ПДА (1,3-пропандиамин); 13 — вода, 14 — метанол, 15 — этанол, 16 — *n*-пропанол, 17 — *изо*-пропанол, 18 — аммиак, 19 — диметоксиэтан, 20 — диглим

сти, из-за недостаточной точности записи спектра e_s . Однако можно найти связь между более простыми параметрами, характеризующими спектр, и положением спектра на шкале длин волн. На рис. 2 приведена зависимость обратной величины коэффициента экстинкции в максимуме ($e_{\text{макс.}}$) от $E_{\text{макс.}}$. Можно видеть, что для всех жидкостей наблюдается увеличение коэффициента экстинкции при уменьшении $E_{\text{макс.}}$. Если

учесть, что сила осциллятора полосы поглощения e , изменяется мало (в пределах $0,5 \div 0,9$), это отражает то обстоятельство, что полосы поглощения e , расположенные в ИК-области, являются более узкими и интенсивными по сравнению с полосами, находящимися в области коротких длин волн.

IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ПОЛЯРНЫМИ ЖИДКИМИ СРЕДАМИ

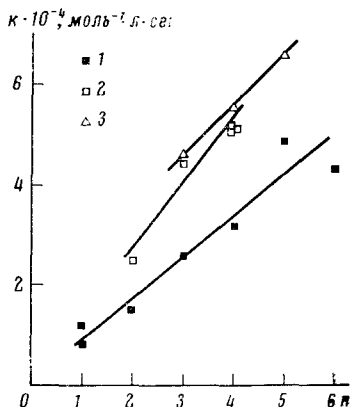
Таким образом, для любой органической жидкости можно заранее предсказать, правда, весьма приближенно, спектральную область, в которой должен поглощать e , и характеристики спектра, при условии, что электрон в этой жидкости сольватируется, т. е. не реагирует с молекулами жидкости до сольватации. Обычно о времени жизни e , в той или иной органической жидкости судят по константе скорости реакции гидратированного электрона с молекулами этой жидкости. Из изложенного выше, однако, ясно, что в каждой жидкости e обладает специфическими свойствами, не позволяющими просто переносить свойства гидратированного электрона.

Закономерность стабилизации электронов в различных органических жидкостях можно найти при рассмотрении результатов изучения взаимодействия низкоэнергетических (~ 1 эв) электронов с органическими молекулами в газовой фазе^{43,44}. Это рассмотрение показывает⁴⁶, что сольватированные электроны формируются в тех жидкостях, молекулы которых взаимодействуют с электроном в газовой фазе с образованием чрезвычайно короткоживущих отрицательных ионов ($10^{-15} \leq \tau \leq 10^{-12}$ сек), и характеризуются отрицательным сродством к электрону. Константы скоростей реакций исчезновения e , в этих жидкостях $\leq 10^7$ моль⁻¹·л·сек⁻¹.

В работе⁴⁴ результаты газофазных измерений сопоставляются с константами скоростей реакций взаимодействия гидратированных электронов с молекулами рассматриваемых органических соединений в водных растворах. Это приводит к трудно объяснимым выводам, например, при рассмотрении кетонов. Образуя в газовой фазе только чрезвычайно короткоживущие ионы, они тем не менее реагируют с гидратированным электроном по реакции, характеризующейся значительной константой скорости $k = 6 \cdot 10^9$ моль⁻¹·л·сек⁻¹. Не рассматривая подробно механизм этой реакции, на основании высказанных выше соображений можно было бы ожидать, что в индивидуальных жидких кетонах можно обнаружить сольватированный электрон, учитывая результаты газофазных измерений. Действительно, в случае метилэтилкетона была обнаружена частица, которая по своим свойствам, таким, как положение полосы поглощения ($\lambda_{\text{макс.}} = 900$ нм), ее форма, коэффициент экстинкции ($\epsilon_{\text{макс.}} = 2,5 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹), полуширина (0,5 эв), полностью идентична спектральным характеристикам e в других органических жидкостях^{33,45}. Здесь можно также отметить, что подвижность e в метилэтилкетоне (МЭК) значительно превышает подвижность молекулярных ионов в этой жидкости⁴⁶. Близкие результаты были получены в работе⁴⁰. Основываясь на значении константы скорости взаимодействия сольватированного в этаноле электрона с диметилформамидом, $k = 1,1 \times 10^9$ моль⁻¹·л·сек⁻¹, можно было ожидать, что в чистом диметилформамиде (ДМФ) e не образуется (время жизни $\tau < 5 \cdot 10^{-11}$ сек.). В действительности оказалось, что в чистом ДМФ образуется e , характеризующийся спектром в ИК-области, со временем жизни ~ 1 мксек. Конечно, специфика конденсированного состояния, в частности ассоциация молекул в жидкости, оказывают значительное влияние на механизм протекания реакций e с молекулами органической жидкости, как будет показано ниже.

В зависимости от метода генерации, e , могут быть получены как в равновесии с окружающей средой (электрохимическая генерация, растворение металлов), так и в неравновесном состоянии (радиационная и фотоионизация). В последнем случае время жизни e , может определяться рекомбинацией с ионизированной материнской молекулой или с побочными продуктами радиолита (фотолиза). Однако при любом методе генерации максимально возможное время жизни e , определяется скоростью реакции с молекулами органической жидкости, в которой он сольватирован.

Рис. 3. Зависимость k от числа атомов углерода n в углеводородной цепи. 1 — спирты нормального строения; 2 — гликоли: этиленгликоль, 1,3-, 1,4-, 2,3-бутиленгликоли; 3 — изоспирты: изопропанол, изобутанол, изопентанол



Несмотря на большой экспериментальный материал по исследованию кинетических характеристик e , в различных органических средах, не было проведено сравнительное рассмотрение влияния молекулярного строения жидкостей на реакцию электрона со средой. Между тем, эта реакция является одной из наиболее важных^{8,9}. Влияние строения матрицы на эту реакцию было изучено на алифатических одноатомных спиртах с различной длиной углеводородной цепи, а также гликолях и глицерине^{46,47}. При использовании метода импульсного радиолита были измерены константы скорости реакции



На рис. 3 приведены значения k в зависимости от числа атомов углерода n углеводородной цепи в спиртах, изоспиртах и гликолях при комнатной температуре. Для метанола и этанола значения k взяты из работы⁴⁸; второе, более низкое, значение для метанола — из работы⁴⁹. Как видно из рисунка, k монотонно возрастает с удлинением углеводородной цепи, причем в спиртах изостроения и гликолях значение константы выше, чем в спиртах нормального строения. В соответствии с этой закономерностью, в глицерине было получено значение $2,4 \cdot 10^5 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$, совпадающее с приведенным в работе⁵⁰ и значительно превышающее значения k для пропанола и пропиленгликоля.

Рассмотрение возможных механизмов реакции приводит к выводу, что наиболее вероятно электрон реагирует с мономерными молекулами матрицы, не ассоциированными при помощи водородных связей⁴⁶. В этом случае энергия активации реакции связана с дипольной релаксацией молекул жидкости, приводящей к разрыву водородной связи, и составляет несколько ккал/моль. Естественное объяснение находит наблюдаемая зависимость константы от длины углеводородной цепи спиртовых молекул, так как известно⁵¹, что в ряду низшие спирты — высшие уменьшается степень ассоциации. Это же происходит при переходе от нор-

мальных спиртов к спиртам *изо*-строения, что соответствует экспериментальным результатам.

Интересно изменение константы при увеличении числа гидроксильных групп на одну молекулу в ряду *n*-пропанол, 1,2-пропиленгликоль, глицерин: $2,6 \times 10^4$; $4,5 \times 10^4$; $2,4 \times 10^5$ $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$ соответственно. Если пересчитать константу на концентрацию ОН-групп, то рост константы наблюдается только для глицерина: $2,6 \times 10^4$; $2,3 \times 10^4$; 8×10^4 . Это означает, что концентрация не ассоциированных гидроксильных групп не изменяется при переходе от спирта к гликолю и увеличивается для глицерина, однако степень ассоциации возрастает в этом ряду, что выражается в изменении вязкости (2,2; 45,6; 960 *спуаз*). Экспериментальное подтверждение этого явилось бы хорошим обоснованием сделанного предположения о реакции e_s с матрицей.

Однако нельзя считать, что реакция e_s с мономерными молекулами является диффузионно-контролируемой, так как при расчете константы на концентрацию мономерных молекул, составляющих несколько процентов от общего числа молекул, она все же остается на несколько порядков ниже диффузионного предела.

V. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕНОСА В ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЯХ

Несмотря на свою важность, реакции e_s с молекулами жидкостей, в которых он сольватирован, изучены значительно меньше, чем реакции e_s с введенными в жидкость акцепторами. Являясь одной из наиболее химически активных частиц, e_s во многих случаях реагирует с органическими молекулами со скоростями, ограниченными диффузионным пределом. Константы скоростей таких реакций определяются подвижностями e_s и могут быть рассчитаны с использованием последних. Исследование явлений переноса e_s имеет значение также для выяснения механизма движения электронов в жидких неупорядоченных средах, установления природы взаимодействия e_s с акцепторами, а также механизма окислительно-восстановительных реакций.

Ранее подвижности сольватированных электронов были надежно измерены только в воде^{52, 53} и аммиаке⁵⁴. В воде значение $\mu(e_s)$ подвижности сольватированных электронов, генерированных импульсом ионизирующего излучения, удалось получить из электрических измерений, так как в случае воды детально известен механизм ионных процессов, инициируемых ионизирующим излучением. С этой точки зрения органические жидкости гораздо менее изучены. Кроме того, в полярных органических жидкостях время жизни e_s , как правило, составляет $10^{-4} \div 10^{-8}$ *сек*, что обусловлено взаимодействием e_s с молекулами жидкости или акцептора, и использование известных методов определения подвижности по измерению времени пролета электрона между электродами невозможно. В связи с этим был разработан метод измерения подвижности e_s , сочетающий оптические и электрические импульсные измерения характеристик e_s ³³.

В изученных органических жидкостях спектральные измерения показали, что e_s при импульсной генерации высокоэнергетическими электронами исчезает по реакции псевдопервого порядка. Реагируя с акцепторами или молекулами матрицы, электрон из сольватированного состояния, обнаруживаемого по оптическому поглощению и характеризующегося временем жизни $\tau = k_{\text{опт}}^{-1}$, переходит в связанное состояние. При этом изменяется подвижность заряженной частицы. Численные значения $\mu(e_s)$ были получены из обработки релаксационных кривых тока по уравнениям³³:

$$I_{\text{макс.}} = FG(e_s)PS[\mu(e_s) + \mu(\text{м.и.})]/100;$$

$$\frac{I(t)}{I_{\text{макс}}} = 2 \left[\frac{\mu(e_s)}{\mu(\text{м.и.})} + 1 \right]^{-1} + \left\{ \frac{[\mu(e_s)/\mu(\text{м.и.})] - 1}{[\mu(e_s)/\mu(\text{м.и.})] + 1} \right\} e^{-k_{\text{опт.}} t}, \quad (3)$$

где $G(e_s)$ — радиационно-химический выход e_s , P — доза в импульсе, $\mu(e_s)$ и $\mu(\text{м.и.})$ — подвижности e_s и молекулярных ионов, F — напряженность электрического поля, S — площадь электродов, $I_{\text{макс.}}$ — максимальная амплитуда релаксационного тока. В таблице для некоторых полярных жидкостей приведены подвижности e_s , протонов и ионов.

ТАБЛИЦА

Подвижности e_s , протонов и ионов в некоторых полярных жидкостях

Жидкость	$D_{\text{ст.}}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\mu(\text{H}^+),$ $\text{см}^2/\text{в. сек}$	$\mu(\text{м.и.}),$ $\text{см}^2/\text{в. сек}$	$\mu(e_s),$ $\text{см}^2/\text{в. сек}$	$\eta,$ спуаз	Ссылки на литературу
Вода	81	20	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3*}$	$2 \cdot 10^{-3}$	1,0	52
Метанол	31	20	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4*}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,58	46,55
Гексаметилфосфортриамид	30	20	—	$6 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	3,6	33
Аммиак	22	-60	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3*}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,37	54,56
<i>n</i> -Пропанол	20	20	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	2,39	47,46
<i>изо</i> -Пропанол	19	20	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,95	47,46
Диметоксиэтан	13	-90	—	$4 \cdot 10^{-5*}$	$4 \cdot 10^{-4}$	32,3	57,58
Монобутиламин	5	20	—	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	0,35	33

* Средние подвижности ионов щелочных металлов и галогенов.

На основании приведенных данных в работе³³ был впервые сделан вывод, что подвижность e_s в различных полярных жидкостях обратно пропорциональна вязкости последних. В последнее время этот вывод нашел подтверждение в работе⁵⁵, в которой было показано, что для e_s выполняется правило Вальдена и $\mu(e_s) \cdot \eta = C$. На рис. 4 представлены

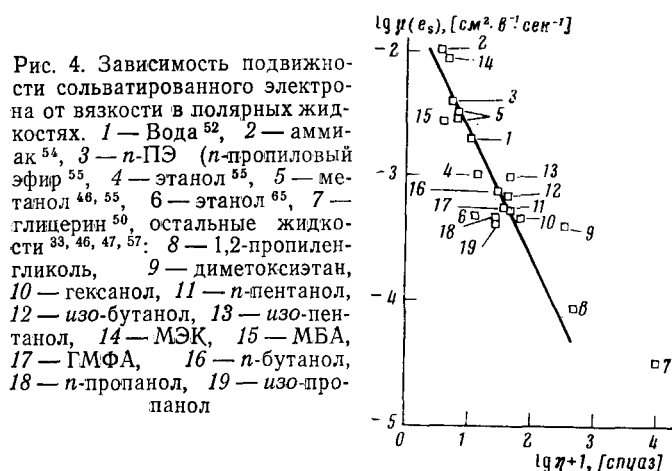


Рис. 4. Зависимость подвижности сольватированного электрона от вязкости в полярных жидкостях. 1 — Вода⁵², 2 — аммиак⁵⁴, 3 — *n*-ПЭ (*n*-пропиловый эфир⁵⁵, 4 — этанол⁵⁵, 5 — метанол^{46, 55}, 6 — этанол⁶⁵, 7 — глицерин⁵⁰, остальные жидкости^{33, 46, 47, 57}; 8 — 1,2-пропиленгликоль, 9 — диметоксиэтан, 10 — гексанол, 11 — *n*-пентанол, 12 — *изо*-бутанол, 13 — *изо*-пентанол, 14 — МЭК, 15 — МБА, 17 — ГМФА, 16 — *n*-бутанол, 18 — *n*-пропанол, 19 — *изо*-пропанол

известные подвижности e_s в зависимости от вязкости полярной жидкости. Прямая линия соответствует правилу Вальдена с $C = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{спуаз}/\text{в.сек}$. Значения $\mu(e_s)$ даны при комнатной температуре, за исключением аммиака (-60°) и диметоксиэтана (-90°). Так как между подвижностью и коэффициентом диффузии k существует зависимость

$\kappa = \mu kT/e$, можно считать, что аналогичная приведенной на рис. 4 связь существует между $\kappa(e_*)$ и η .

Результаты, полученные для полярных жидкостей, относящихся к различным классам органических соединений, показывают, что во всех случаях подвижности e_* значительно выше подвижностей молекулярных ионов, за исключением воды, в которой подвижности электрона и иона гидроксила совпадают; следует однако отметить, что последний обладает аномальной подвижностью. Таким образом, механизм движения e_* отличается от обычной диффузии ионов. Что касается энергии активации подвижности, то она измерена для e_* в ГМФА, составляет 1,6 ккал/моль и меньше энергии активации ионной подвижности (4,4 ккал/моль)⁵⁹. В то же время особый характер диффузии e_* отличен от механизма движения протона (как предполагалось в работе⁶⁰, для гидратированного электрона и H^+ механизм единый), приводящего в некоторых жидкостях, например, в воде и спиртах, к аномальным значениям подвижности, так как высокие значения $\mu(e_*)$ по сравнению с ионными подвижностями наблюдаются и в тех жидкостях, в которых нет аномальной подвижности протона.

В принципе, можно предположить механизм движения e_* , основанный на переходе электрона в квазисвободное состояние с высокой подвижностью и последующую сольватацию. Оценки, основанные на результатах работ^{19, 61}, показывают⁴⁸, что минимальная энергия активации такого процесса превышает 10 ккал/моль, что значительно больше приведенной выше экспериментальной величины, и делает этот механизм движения e_* маловероятным в полярных органических жидкостях. Более реальным представляется перескоковый механизм движения электрона между локальными областями жидкости, в которых ориентационная поляризация отвечает минимуму общей энергии электрона⁶². Диффузионный перескок сопровождается переориентацией молекул жидкости, и можно ожидать корреляции между вязкостью и подвижностью $\mu(e_*)$, что в действительности, как было показано выше, и наблюдается.

Таким образом, основываясь на установленных эмпирически закономерностях и используя газофазные данные по взаимодействию электрона с органическими молекулами, а также макроскопические характеристики органической жидкости и параметры молекул, из которых она состоит, можно заранее приближенно определить, будет ли в данной жидкости образовываться сольватированный электрон, указать спектральный диапазон, в котором должна проявляться полоса поглощения e_* , параметры спектра, ожидаемые значения подвижности и коэффициента диффузии e_* . Теоретическое обоснование приведенных закономерностей поможет существенно продвинуться в понимании природы сольватированного состояния электрона в полярных органических жидкостях.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Weyl, *Rogg. Ann.*, 123, 350 (1864).
2. C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, 30, 1323 (1908).
3. C. J. Hochanadel, *ORNL Rept.*, № 2159, 23 (1956), цит. по⁹.
4. E. J. Hart, J. W. Boag, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4030 (1962).
5. J. A. Northy, T. M. Sanders, *Phys. Rev. Letters*, 18, 1184 (1967).
6. B. D. Michael, E. J. Hart, K. H. Schmidt, *J. Phys. Chem.*, 75, 2798 (1971).
7. F. S. Dainton, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, 75, 608 (1971).
8. A. K. Пикаев, Сольватированный электрон в радиационной химии, «Наука», М., 1969.
9. Э. Харт, М. Анбар, Гидратированный электрон, Атомиздат, М., 1973.

10. В. Н. Шубин, С. А. Кабакчи, Теория и методы радиационной химии воды, «Наука», М., 1969.
11. Pulse Radiolysis, ed. M. Ebert, Academic Press, London, 1965.
12. А. К. Лукаев, А. М. Бродский, Химия высок. энергий, 6, 224 (1972).
13. A. Habesbergerova, I. Janovsky, P. Kourim, Radiation Res. Rev., 4, 123 (1972).
14. A. Habesbergerova, I. Janovsky, J. Teply, Там же, 1, 109 (1968).
15. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехтеориздат, М.—Л., 1951.
16. М. Ф. Дейген, ЖЭТФ, 26, 300 (1954).
17. J. Jortner, Radiation Res. Suppl., 4, 13 (1964).
18. K. Iguchi, J. Chem. Phys., 51, 3137 (1969).
19. D. A. Copeland, N. R. Kestner, J. Jortner, Там же, 53, 1189 (1970).
20. K. Fueki, D. F. Feng, L. Kevan, J. Phys. Chem., 74, 1967 (1970).
21. M. Tachiya, J. Chem. Phys., 56, 6269 (1972).
22. C. M. Kerr, F. Williams, J. Phys. Chem., 76, 3838 (1972).
23. G. Howat, B. C. Webster, Там же, 76, 3714 (1972).
24. M. Natori, T. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan, 21, 1573 (1966).
25. T. Shida, S. Iwata, T. Watanabe, J. Phys. Chem., 76, 3683, 3690 (1972).
26. G. Kenney-Wallace, D. C. Walker, J. Chem. Phys., 55, 447 (1971).
27. B. Baron, P. Delahay, R. Lugo, Там же, 53, 1399 (1970).
28. T. Kajiwara, K. Funabaschi, G. Naleway, Phys. Rev., A6, 808 (1972).
29. А. М. Бродский, А. В. Царезский, ДАН, 217, 1110 (1974).
30. M. C. Sauer, S. Arai, L. M. Dorfman, J. Chem. Phys., 42, 708 (1965).
31. R. R. Hentz, G. Kenney-Wallace, J. Phys. Chem., 76, 2931 (1972).
32. R. R. Hentz, G. Kenney-Wallace, Там же, 78, 514 (1974).
33. А. В. Ванников, Е. И. Мальцев, В. И. Золотаревский, А. В. Руднев, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 4, 135 (1972).
34. S. Arai, M. C. Sauer, J. Chem. Phys., 44, 2297 (1966).
35. L. M. Dorfman, M. G. DeBacker, J. L. Dye, Там же, 52, 6251 (1970).
36. В. С. Маревцев, А. В. Ванников, Химия высок. энергий, 7, 119 (1973).
37. M. Ottolenghi, K. Bar-Eli, H. Linschitz, T. R. Tuttle, J. Chem. Phys., 40, 3729 (1964).
38. K. N. Iha, G. L. Bolton, G. R. Freeman, J. Phys. Chem., 76, 3876 (1972).
39. G. R. Freeman, Там же, 77, 7 (1973).
40. J. F. Galvas, F. Y. Jou, L. M. Dorfman, Там же, 78, 2631 (1974).
41. E. A. Shaede, L. M. Dorfman, G. J. Flynn, D. C. Walker, Can. J. Chem., 51, 3905 (1973).
42. L. M. Dorfman, F. Y. Jou, in Electrons in Fluids, ed. J. Jortner, N. R. Kestner, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, N. Y., 1973, p. 447.
43. R. P. Blaunstein, L. G. Christophorou, Radiation Res. Rev., 3, 69 (1971).
44. L. G. Christophorou, R. P. Blaunstein, Chem. Phys. Letters, 12, 173 (1971).
45. А. В. Ванников, Е. И. Мальцев, Н. А. Бах, ДАН, 195, 1131 (1970).
46. А. В. Ванников, Докт. диссерт., Ин-т электрохимии АН СССР, М., 1975.
47. А. В. Руднев, А. В. Ванников, Н. А. Бах, ХВЭ, 6, 473 (1972).
48. S. J. Rzed, J. H. Fendler, J. Chem. Phys., 52, 5395 (1970).
49. K. N. Iha, G. R. Freeman, J. Am. Chem. Soc., 96, 5891 (1973).
50. T. Kajiwara, J. K. Thomas, J. Phys. Chem., 76, 1700 (1972).
51. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, «Химия», Л., 1962, стр. 176.
52. K. H. Schmidt, W. L. Buck, Science, 151, 70 (1966).
53. G. Beck, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1, 361 (1969).
54. C. A. Kraus, E. Everc, ACS Adv. in Chem., 50, 1 (1965).
55. R. A. Vermer, G. R. Freeman, Canad. J. Chem., 52, 1181 (1974).
56. R. Catteral, The Philosoph. Mag. J. Theor. Exper. Appl. Phys., 22, 779 (1970).
57. S. H. Glarum, J. H. Marschall, J. Chem. Phys., 52, 5555 (1970).
58. C. Carvajal, K. I. Tolle, J. Smid, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 87, 5548 (1965).
59. E. I. Mal'tzev, A. V. Vannikov, N. A. Bach, Radiat. Effects, 20, 197 (1973).
60. B. Cercek, J. Phys. Chem., 72, 2279 (1968).
61. Р. Р. Дзюнадзе, Л. И. Кришталик, Ю. В. Плесков, Электрохимия, 10, 507 (1974).
62. M. Tachiya, J. Chem. Phys., 60, 2275 (1974).
63. T. K. Cooper, D. C. Walker, H. A. Gillis, N. V. Klassen, Can. J. Chem., 51, 2195 (1973).
64. J. A. Taub, H. A. Gillis, J. Am. Chem. Soc., 91, 6507 (1969).
65. P. Fowles, Trans. Faraday. Soc., 67, 428 (1971).