

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 7

ИЮЛЬ — 1979 г.

ТОМ XLVIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ

ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.15

## ИЗБЫТОЧНЫЙ ЭЛЕКТРОН В НЕПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЯХ

*Б. С. Яковлев*

Обобщены полученные к настоящему времени результаты экспериментального и теоретического исследований свойств избыточного электрона в неполярных жидкостях. Обсуждены различные модели электронного переноса, роль локализованного и квазивсвободного состояний избыточного электрона в химических реакциях.

Библиография — 142 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1153
II. Подвижность и энергия избыточного электрона . . . . .	1154
III. Химические реакции . . . . .	1164

### I. ВВЕДЕНИЕ

Открытие около пятнадцати лет назад сольватированного электрона в воде положило начало интенсивным исследованиям свойств «химически несвязанного» или избыточного электрона в молекулярных жидкостях. До недавнего времени такие исследования относились главным образом к полярным средам. Было выяснено, что избыточный электрон является одной из наиболее химически активных частиц и играет существенную роль во многих электрических, а также фото- и радиационно-химических процессах<sup>1-4</sup>.

До 1968 г. экспериментальные исследования избыточного электрона в неполярных жидкостях были ограничены изучением подвижности электрона в сжиженных благородных газах и двухатомных жидкостях (см., например, обзоры<sup>5-7</sup>). В последние несколько лет исследования свойств и элементарных химических реакций избыточного электрона были распространены и на жидкости, состоящие из сложных неполярных молекул — жидкие углеводороды и некоторые кремнийорганические соединения. Это стало возможным благодаря развитию техники регистрации быстропротекающих процессов, в частности, в связи с применением наносекундной техники и совершенствованием методов очистки жидкостей от акцепторов электронов. Интенсивные исследования в этой области начались после того, как в работах 1968—1970 гг.<sup>8-11</sup> была продемонстрирована возможность регистрации избыточного электрона в жидких углеводородах.

К настоящему времени накоплен уже большой фактический материал, относящийся к исследованию как физических свойств, так и реакционной способности избыточного электрона в неполярных жидкостях. Оказалось, что в этих средах избыточный электрон является значительно более активной частицей, чем в полярных жидкостях. Полученные прямые экспериментальные данные о подвижности и константах скорости реакции электрона так резко отличались от предполагаемых ранее значений, что привели к изменению представлений о масштабе времени процессов с участием избыточного электрона при фото- и радиационно-химических превращениях в неполярных жидкостях. Новые данные расширяют возможности изучения реакции с переносом электрона в конденсированных средах. В физике диэлектриков эти данные могут быть использованы при изучении начальных стадий электрического пробоя, в экспериментальной ядерной физике — при создании жидкостных ионизационных камер. Именно этим объясняется все возрастающий интерес со стороны специалистов различных областей к исследованию свойств избыточного электрона в неполярных жидкостях.

Вопросам поведения электрона в молекулярных жидкостях, в том числе неполярных посвящены обзоры<sup>12-14</sup>. В данном обзоре обобщаются результаты исследований, опубликованные до 1977 г. Основное внимание уделено подвижности и реакционной способности избыточного электрона в жидких углеводородах. В последней части обзора новые данные о свойствах избыточного электрона использованы для обсуждения кинетики первичных электронных процессов радиолиза неполярных молекулярных жидкостей.

## II. ПОДВИЖНОСТЬ И ЭНЕРГИЯ ИЗБЫТОЧНОГО ЭЛЕКТРОНА

Существующие в настоящее время экспериментальные данные о подвижности и реакционной способности избыточного электрона в неполярных жидкостях относятся главным образом к электрону, находящемуся в тепловом равновесии со средой. Известно, что в полярных жидкостях состояние равновесного избыточного электрона является локализованным. Электрон в таком состоянии находится в потенциальной яме, образующейся в результате поляризационного взаимодействия электрона с дипольными молекулами среды. Для избыточного электрона в неполярных жидкостях, вообще говоря, не ясно, является ли равновесное состояние локализованным, так как ориентационная поляризуемость молекул в этих средах не играет существенной роли при локализации электрона. Согласно представлениям о состояниях электрона в неупорядоченных системах<sup>15, 16</sup>, при тепловом равновесии в неполярной жидкости избыточный электрон в принципе может находиться и в делокализованном состоянии. В таком состоянии электрон занимает объем многих молекул, а его взаимодействие со средой определяется лишь их электронной поляризуемостью. Предполагается, что делокализованный или квазисвободный электрон имеет значительно более высокую подвижность, чем ион.

Как это будет показано ниже, данные о подвижности избыточного электрона свидетельствуют о том, что во многих неполярных жидкостях равновесный электрон не является ни полностью локализованным, ни квазисвободным, а скорее всего находится то в одном, то в другом состоянии. Это не мешает однако рассматривать избыточный электрон как частицу в одном «равновесном» состоянии в процессах, характеристическое время которых больше времени релаксации различных состояний электрона. С такими процессами обычно имеют дело при экспериментальных исследованиях подвижности и скоростей химических реакций избыточного электрона в неполярных жидкостях.

### 1. Измерения дрейфовой подвижности

Дрейфовая подвижность  $\mu$  или отношение средней скорости электрона  $v$  в электрическом поле к напряженности поля  $E$

$$\mu = v/E \quad (1)$$

является одной из наиболее определенных характеристик движения электрона в жидкости. Соотношение Эйнштейна позволяет связать  $\mu$  с коэффициентом диффузии электрона  $D = k_B T/e\mu$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $e$  — заряд электрона.

Первые надежные измерения величины  $\mu$  для избыточного электрона в жидких углеводородах выполнены сравнительно недавно, в 1968—1969 гг.<sup>9-11</sup>. Неудачи многочисленных более ранних попыток таких измерений, как теперь стало ясно, связаны с использованием жидкостей, недостаточно очищенных от акцепторов электронов. В большинстве случаев происходила быстрая гибель избыточных электронов и образование отрицательных ионов молекул акцептора. Прямыми указанием на существование в жидких углеводородах носителей тока более подвижных, чем ионы, послужили данные работы Тевари и Фримана<sup>8</sup>, обнаруживших образование под действием ионизирующего излучения короткоживущих заряженных частиц в жидком неопентане. Использование в более поздних работах тщательно очищенных жидкостей позволило определить среднюю скорость таких частиц в электрическом поле по времени пролета расстояния между двумя электродами.

Величины  $\mu$ , полученные на основании таких измерений, в  $10^2$ — $10^5$  раз превосходили подвижности ионов. Вследствие этого регистрируемые носители тока были идентифицированы как избыточные электроны. Такой вывод подтверждался также исследования<sup>10</sup> тока электронов, фотоинжектированных из металла в «чистые» жидкие углеводороды. Результаты этих исследований привели к тем же самым значениям  $\mu$ .

О том, насколько чистые жидкости необходимы для измерения времени пролета избыточными электронами расстояния между электродами ( $t_{np}$ ), можно судить по времени жизни электронов до захвата их молекулами акцепторов, которое в таких измерениях должно быть больше, чем  $t_{np}$ . Допустимая концентрация акцепторов электронов, оцененная на основании этого условия и известных в настоящее время констант скоростей реакций захвата избыточного электрона, часто не превышала  $10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

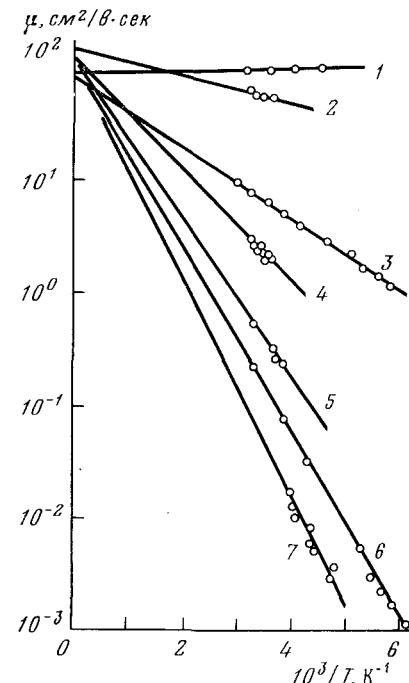


Рис. 1. Температурная зависимость дрейфовой подвижности избыточного электрона в некоторых молекулярных жидкостях: 1 — тетраметилсилан<sup>33</sup>, 2 — неопентан<sup>20</sup>, 3 — изооктан<sup>17</sup>, 4 — 2-метилбутан-2<sup>20</sup>, 5 — 66% *n*-гексана в неопентане<sup>20</sup>, 6 — 3-метилпентан<sup>66</sup>, 7 — *n*-гексан<sup>20</sup>

ТАБЛИЦА 1

Дрейфовая подвижность избыточного электрона  $\mu$ , энергия активации подвижности  $E$  и энергия основного уровня квазисвободного электрона  $V_0$  в неполярных молекулярных жидкостях

Жидкость	$T, K$	$\mu, (cm^2/v \cdot sek)$	$E, эв$	$V_0, эв$
Тетраметилсиликон	296	90 <sup>11</sup>	0,018 <sup>11</sup>	-0,61 <sup>42</sup> , -0,62 <sup>41</sup>
Неопентан	296	70 <sup>26,40</sup>	-	-0,55 <sup>43</sup> , -0,51 <sup>47</sup>
2,2,4,4-тетраметилпентан	295	24 <sup>21</sup>	0,064 <sup>21</sup>	-0,43 <sup>41,42</sup>
2,2,5,5-тетраметилгексан	293	12 <sup>21</sup>	0,05 <sup>21</sup>	-0,35 <sup>43</sup>
2,2-диметилбутан	296	10,9 <sup>11</sup>	0,052 <sup>11</sup>	-0,24 <sup>42</sup> , -0,15 <sup>44</sup>
2,2,4-тритиометилпентан	296	7 <sup>11</sup>	0,061 <sup>17</sup> , 0,51 <sup>33</sup> , 0,046 <sup>36</sup>	-0,15 <sup>42</sup> , -0,18 <sup>41</sup> -0,14 <sup>43</sup> , -0,19 <sup>42</sup>
Циклопентан	296	1,4 <sup>11</sup>	-	0,17 <sup>43</sup> , 0,28 <sup>42</sup>
Циклогексан	294	0,35 <sup>11</sup> , 0,45 <sup>21</sup>	0,17 <sup>21</sup>	0,01 <sup>50</sup>
Бутан	296	0,4 <sup>11</sup>	-	-
н-Пентан	293	0,15 <sup>74</sup>	-	0,01 <sup>47</sup>
Бензол	293	0,114 <sup>40</sup>	0,32 <sup>40</sup>	-0,14 <sup>44</sup>
н-Гексан	296	0,09 <sup>11</sup> , 0,082 <sup>29</sup>	0,19 <sup>18,28,33</sup> , 0,16 <sup>36</sup>	-0,09 <sup>42</sup> , 0,04 <sup>41</sup> 0,16 <sup>49</sup> , 0,2 <sup>47</sup>
Толуол	292	0,063 <sup>40</sup>	0,15 <sup>40</sup>	-0,22 <sup>44</sup>
н-Декан	296	0,038 <sup>36</sup>	0,217 <sup>36</sup>	0,18 <sup>49</sup>
н-Пентадекан	296	0,03 <sup>135</sup>	0,16 <sup>135</sup>	-
Метан	111	400 <sup>22,25</sup>	-	0,04 <sup>8</sup>
	140	430 <sup>20</sup>	-0,007 <sup>30</sup>	-
Этан	130	0,014 <sup>30</sup>	0,08 <sup>30</sup>	0,22 <sup>46</sup>
Пропан	175	0,05 <sup>30</sup>	-	0,11 <sup>50</sup>

К настоящему времени измерены подвижности избыточных электронов более чем для пятидесяти различных неполярных молекулярных жидкостей. Среди них насыщенные<sup>9-11, 18-38</sup> и ненасыщенные<sup>18, 34, 39</sup>, нормальные, циклические<sup>34</sup> и ароматические<sup>40</sup> углеводороды, а также некоторые кремнийорганические соединения, такие, как тетраметилсиликон<sup>11, 21</sup>. В табл. 1 приведены некоторые из опубликованных величин  $\mu$  для жидкостей при комнатной температуре. Более полные данные можно найти в работах<sup>12-14, 38</sup>. Полученные результаты привели к следующим общим выводам.

1. Величины подвижности электрона в различных жидкостях даже при одной и той же температуре занимают широкий интервал значений: от  $3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/v \cdot \text{сек}$  в н-декане до  $10^2 \text{ см}^2/v \cdot \text{сек}$  в неопентане и тетраметилсиликоне. При этом подвижность электрона оказывается необычно «чувствительна» к структуре молекул жидкости. Например, для н-пентана и неопентана величины  $\mu$  различаются больше, чем в 400 раз. При мерно в 100 раз отличаются друг от друга подвижности электрона в цис- и транс-бутене. Для нормальных углеводородов подвижность сначала быстро уменьшается с увеличением числа углеродных атомов от двух до шести. Дальнейшее увеличение числа атомов С приводит к слабому изменению величины  $\mu$ . Положение двойной связи в молекуле определяет изменение  $\mu$  в сторону увеличения или уменьшения. Трудно связать влияние структуры молекул на подвижность избыточного электрона с каким-либо одним свойством молекул жидкости. По-видимому, характер движения электрона в жидких насыщенных углеводородах в значительной степени зависит от формы молекул: более сферически симметричным молекулам соответствует большая подвижность. Наибольшие величины

подвижности имеют электроны в метане, неопентане и тетраметилсилине, молекулы которых обладают высокой симметрией.

2. Для всех исследованных углеводородов, кроме жидкого метана [35], подвижность электрона уменьшается с понижением температуры (рис. 1). Температурная зависимость  $\mu$  для большинства насыщенных углеводородов может быть описана зависимостью Аррениуса

$$\mu = \mu_0' \exp(-E/k_B T) \quad (2)$$

с величиной предэкспонента  $\mu_0'$  от  $10^2$  до  $10^3 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$ . Более сложный вид имеет зависимость  $\mu(T)$  для жидкого этана и *n*-пентана. Энергия активации в первом случае увеличивается с понижением  $T$ , во втором — уменьшается. Подобного рода зависимости  $\mu(T)$  характерны также для ненасыщенных углеводородов.

3. Подвижность избыточного электрона не зависит от напряженности электрического поля, т. е.  $v \sim E$  вплоть до значений  $E \approx 10^4 \text{ в/см}$ . В жидкостях с относительно высокой подвижностью (сжиженный метан, неопентан, изооктан) дальнейшее увеличение  $E$  приводит к уменьшению  $\mu$ <sup>23, 26, 32</sup>. В этой области значений  $E$  скорость электрона  $v \sim E^{0.5}$ . Такая зависимость  $v(E)$  характерна для движения электрона в полупроводниках и обычно связывается с увеличением в электрическом поле средней кинетической энергии электрона. Другой тип зависимости установлен для жидкостей с низкой подвижностью: в области сильных полей  $\mu$  увеличивается с ростом  $E$  (сжиженный этан, пропан, пентан<sup>25-27, 38</sup>). Подобная зависимость ранее была известна для веществ, в которых движение электрона происходит скачками, из одного локализованного состояния в другое. Предполагается, что при таком так называемом «прыжковом» механизме переноса электрона электрическое поле увеличивает вероятность скачка.

4. Величина подвижности электрона коррелирует с энергией  $V_0$  основного состояния квазисвободного электрона в жидкости, т. е. энергией, которую необходимо затратить для того, чтобы перевести покоящийся электрон из вакуума в нижнее делокализованное состояние в жидкости. Как правило, чем меньше  $V_0$ , тем выше подвижность избыточного электрона. Такая зависимость  $\mu$  от  $V_0$  является одной из особенностей движения электрона в неполярных жидкостях (для полярных жидкостей корреляция между  $\mu$  и  $V_0$  не установлена). Предполагается, что положение уровня квазисвободного электрона в некоторых случаях определяет и реакционную способность избыточного электрона (см. гл. III). Неудивительно поэтому, что обсуждению данных о  $V_0$  уделяется в настоящее время значительное место при рассмотрении свойств избыточного электрона в неполярных жидкостях.

## 2. Энергия квазисвободного электрона

Сведения о величине  $V_0$  для неполярных жидкостей получены главным образом двумя методами: по разности работ выхода электрона из металла в вакуум  $\varphi_v$  и в жидкость  $\varphi_{ж}$ <sup>41-49</sup>, либо по разности потенциалов ионизации молекул в газе  $I_g$  и в жидкости  $I_{ж}$ <sup>50, 51</sup>. По первому методу энергия квазисвободного электрона определяется в виде разности  $V_0 = \varphi_{ж} - \varphi_v$ , во втором в виде  $V_0 = I_{ж} - I_g - P_+$ , где  $P_+$  — энергия поляризации положительного иона в жидкости. Оба метода дают согласующиеся результаты.

Полученные значения  $V_0$  для неполярных жидкостей (см. табл. 1) находятся в интервале от  $-0,6$  до  $+0,2$  эв, т. е. оказываются существенно выше соответствующих значений для полярных жидкостей (например,

для воды  $V_0 = -1,3$  эв<sup>4</sup>). Положительные величины  $V_0$  означают, что электрону энергетически более выгодно перейти в вакуум из квазисвободного состояния в жидкости. Экспериментальным подтверждением существования такого перехода может служить наблюдение эффективной эмиссии избыточных электронов из жидких *n*-гексана и изооктана в газовую фазу<sup>52, 53</sup>.

В ряде работ сделаны попытки использовать для интерпретации свойств квазисвободного электрона в неполярных молекулярных жидкостях тот же подход, что и для сжиженных газов, поскольку для последних были ранее известны высокие величины  $V_0$ . Для сжиженных газов, исходя из данных о рассеянии электрона атомами в газовой фазе, принимают, что электрон не может подойти к атому на расстояние, меньшее так называемого радиуса «твёрдой сферы»  $a$ . Согласно теории<sup>6</sup>, при таком подходе

$$V_0 = T_k(a, n) + U(\alpha, n), \quad (3)$$

где  $T_k$  — энергия, называемая часто «кинетической», хотя речь идет об энергии электрона на дне зоны проводимости. Физически эта энергия связана с тем же квантовым эффектом, что и увеличение энергии основного состояния электрона в потенциальном ящике при сближении стенок ящика. Роль стенок в рассматриваемой модели электрона выполняет поверхность «твёрдых сфер». Как следует ожидать при такой интерпретации, величина  $T_k$  растет с увеличением  $a$  или числа молекул в единице объема  $n$ . Средняя энергия поляризации  $U$  может быть вычислена<sup>6</sup> на основании известной величины поляризуемости атома  $\alpha$  и плотности жидкости.

В настоящее время имеется мало данных о взаимодействии низкоэнергетических электронов со сложными молекулами в жидкости, и, следовательно, оснований для использования такого метода расчета в случае жидких углеводородов значительно меньше, чем для атомарных жидкостей. Тем не менее величины, вычисленные по соотношению (3), хорошо согласуются и в этом случае с экспериментальными данными (рис. 2). Величины  $a$ , используемые при таком расчете, качественно соответствуют данным по рассеянию электронов молекулами углеводородов в газовой фазе<sup>54</sup>. Более того, хорошее согласие с экспериментом дает расчет  $V_0$  для смеси углеводородов на основании значений  $a$  и  $\alpha$  для компонент<sup>14, 55</sup>.

### 3. Оптическое поглощение

Из-за высокой реакционной способности избыточного электрона в неполярных жидкостях измерение его оптического поглощения в этих средах, в особенности при комнатной температуре, представляет более сложную задачу, чем для полярных жидкостей. К настоящему времени оптическое поглощение избыточного электрона известно для немногих углеводородов: для пропана при 88 и 108 К<sup>56</sup>, 3-метилгексана при 193 К<sup>57</sup> и метилциклогексана при 160 и 293 К<sup>58</sup>. Во всех случаях форма спектра поглощения оказалась близкой к спектру захваченного электрона в твердых аморфных углеводородах. Для примера на рис. 3 приведены спектры оптического поглощения избыточного электрона в жидким пропане и твердом 3-метилпентане.

Наблюдение оптического поглощения избыточного электрона свидетельствует о том, что по крайней мере часть электронов при временах больше времени регистрации поглощения ( $>10^{-8}$  сек), находится в локализованном состоянии. В настоящее время нет общепринятой точки зрения на природу локализованного состояния электрона в жидких угле-

водородах. Согласно общему подходу<sup>60</sup>, локализованные состояния в жидкости могут образоваться в результате захвата электрона некоторыми флюктуациями, например флюктуациями плотности или ориентации молекул. Исследования подвижности электрона в смеси углеводородов<sup>23, 29, 31</sup> также приводят к заключению об участии нескольких молекул в образовании локализованного электрона.

Из предполагаемых механизмов локализации избыточного электрона в жидких углеводородах наиболее подробно рассмотрен захват электрона полостью между молекулами<sup>44, 61, 62</sup>. Подобный механизм установлен

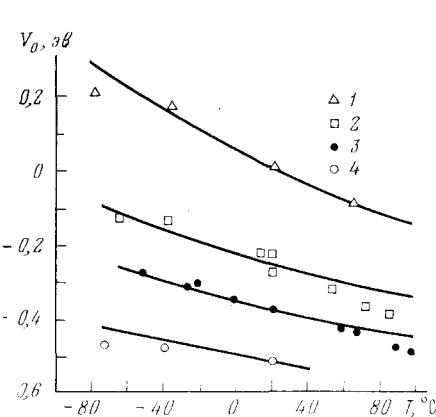


Рис. 2

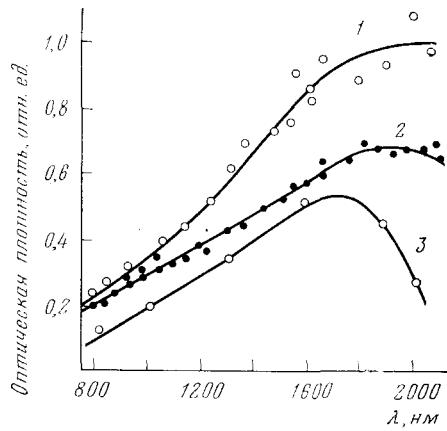


Рис. 3

Рис. 2. Температурная зависимость энергии основного состояния квазисвободного электрона в жидкостях. Точками показаны экспериментальные данные<sup>47</sup>, сплошными линиями — результаты расчета<sup>47</sup> методом Вигнера — Зейтца: 1 — н-гексан, 2 — изооктан, 3 — 2,2,4,4-тетраметилпентан, 4 — тетраметилсила

Рис. 3. Спектральные зависимости оптического поглощения: 1 — избыточного электрона в жидком пропане при 88 К<sup>56</sup> после  $2 \cdot 10^{-6}$  сек от начала импульса генерации длительностью  $1 \cdot 10^{-6}$  сек, 2, 3 — захваченного электрона в твердом аморфном 3-метилпентане при 77 К после  $10^{-5}$  сек (2) и 380 сек (3) от начала импульса генерации длительностью  $10^{-6}$  сек<sup>59</sup>

для жидких гелия и неона<sup>6, 7</sup> и предполагается для жидких водорода и азота<sup>63, 64</sup>. Исследования аннигиляции позитрона в ряде жидких углеводородов<sup>65</sup> подтверждают существование в этих жидкостях полостей с радиусом  $\sim 4$  Å, подходящих для захвата электрона. Полости такого размера постулируются и при интерпретации формы спектра оптического поглощения захваченного электрона в твердых аморфных углеводородах<sup>66</sup>. Численный расчет<sup>62</sup> простой модели полости с прямоугольными стенками (см. рис. 4) показывает, что электрон в полости  $\sim 4$  Å действительно может оказаться стабильной системой в жидких углеводородах. Для этого необходимо предположить, что величина диэлектрической постоянной вблизи стенок полости, определяющая энергию поляризации среды локализованным электроном  $U_{\text{лок}}$ , больше макроскопического значения диэлектрической постоянной. Такое предположение оправдывается тем, что электрон в полости «чувствует» нескомпенсированные С—Н-дипольные моменты окружающих молекул. По-видимому, ориентация этих диполей ответственна за «синий» сдвиг со временем спектра поглощения захваченного электрона в твердых углеводородах (см. рис. 3).

Однако приведенные доказательства локализации электрона в полости можно считать лишь косвенными. Не исключено, что ввиду значительного дипольного момента отдельных С—Н-связей ( $\sim 0,4 \text{ Д}^{67}$ ) электрон локализуется, например, благодаря «определенной комбинации вращательных фаз соседних молекул»<sup>41</sup>.

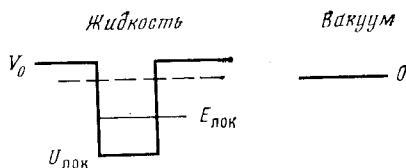


Рис. 4. Энергетическая схема для электрона, локализованного в полости. Пунктиром показан уровень энергии покоящегося электрона в вакууме,  $V_0$  — энергия основного состояния квазисвободного электрона,  $E_{\text{лок}}$  — энергия локализованного состояния

#### 4. Некоторые модели переноса

Обнаружение высоких величин дрейфовых подвижностей электрона в жидких углеводородах сразу же привело к предположению о том, что необычная подвижность электрона в этих средах связана с участием в процессах переноса электрона, находящегося в квазисвободном состоянии. Представления о высокой подвижности квазисвободного электрона в жидкости ранее привлекались для объяснения подвижности электрона в сжиженных благородных газах. Для этих сред и была детально разработана теория подвижности квазисвободного электрона в жидкости.

Квазисвободный электрон в одноатомных жидкостях рассматривается как плоская волна, когерентно рассеивающаяся на атомах. Такой подход, использованный в работах Коэна и Лекнера<sup>68, 69</sup>, оказался плодотворным для оценки подвижности электрона в слабом электрическом поле  $\mu$ , а также при интерпретации температурной зависимости  $\mu_0(T)$ <sup>70</sup> и зависимости подвижности от напряженности электрического поля в жидком аргоне. Структура жидкости учитывалась при этом с помощью радиальной функции межатомных расстояний, а в качестве модельного потенциала взаимодействия электрона с атомом использовался тот же потенциал, что и при расчете энергии квазисвободного электрона. Согласно теории<sup>68, 69</sup>

$$\mu_0 = \frac{2}{3} e (2/\pi m k_B T)^{1/2} / n \sigma S(0), \quad (4)$$

где  $\sigma = 4\pi a^2$  — сечение упругого рассеяния электрона на сфере с радиусом  $a$ ,  $S(0) = nk_B T x$ ,  $x$  — коэффициент изотермической сжимаемости жидкости.

Авторы работы<sup>54</sup> предположили, что соотношение (4) справедливо и для подвижности квазисвободного электрона в молекулярной жидкости, если в качестве  $a$  взять величины, полученные из экспериментальных значений энергии квазисвободного электрона по соотношению (3). Согласно их оценкам,  $\mu_0 = 150 \pm 70 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$  для различных жидкостей при  $T \approx 300 \text{ К}$ . Величину  $\mu_0 \approx 150 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$  для *н*-гексана, неопентана и их смесей дает также более строгий расчет<sup>71</sup>, основанный на модифицированной теории Коэна — Лекнера для многоатомных жидкостей<sup>72</sup>.

Как следует из данных табл. 1, экспериментальные величины дрейфовой подвижности избыточного электрона во многих молекулярных жидкостях много меньше предполагаемых значений  $\mu_0$  для квазисвобод-

ного электрона. Кроме того, в отличие от рассчитанной температурной зависимости подвижности квазисвободного электрона  $\mu_0 \sim T^{-3/2}$ , для большинства жидких углеводородов подвижность избыточного электрона имеет активационный характер, что обычно свидетельствует о существенной роли локализованных состояний. Таким образом, характер переноса избыточного электрона различен для неполярных молекулярных жидкостей, полярных жидкостей и сжиженных благородных газов.

В настоящее время механизм переноса электрона в неполярных молекулярных жидкостях не ясен. Общее для предлагаемых моделей заключается в использовании представлений о распределении избыточных электронов между локализованными и квазисвободными состояниями. В зависимости от энергетического распределения ловушек и механизма освобождения электрона из ловушки в литературе рассматриваются следующие модели переноса избыточного электрона.

### а) «Ловушечная» модель

В этой модели предполагается, что квазисвободный электрон в жидкости на некоторое время  $\tau_{лок}$  захватывается структурными ловушками, из которых он может быть снова освобожден в результате теплового возбуждения. В этом случае измеряемая подвижность является суммой подвижностей электрона в квазисвободном состоянии  $\mu_0$  и в локализованном состоянии  $\mu_{лок}$  с учетом доли времени, проводимого электроном в этих состояниях, т. е.

$$\mu = \mu_0(1 - P) + \mu_{лок}P, \quad (5)$$

где  $P$  — вероятность пребывания электрона в локализованном состоянии.

Для наиболее простого случая, когда все ловушки одинаковы,  $P = \tau_{лок}/(\tau_0 + \tau_{лок})$ , где  $\tau_0$  — время жизни квазисвободного электрона до захвата ловушкой. Если при этом пренебречь подвижностью локализованного электрона и считать, что  $\tau_{лок} = v^{-1} \exp(-E/k_B T)$ , где  $E$  — энергия активации освобождения электрона из ловушки,  $v$  — частотный фактор, а  $\tau_0 \ll \tau_{лок}$ , то получим из соотношения (5) аррениусовский вид температурной зависимости подвижности:  $\mu = \mu_0 \tau_0 v \exp(-E/k_B T)$ . Сравнение предэкспонента этой зависимости и экспериментальной для  $\tau_0 \approx v^{-1}$  приводит к выводу о примерно одинаковой величине  $\mu_0 \approx 10^2 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$  для различных жидкостей, что согласуется с результатами теоретических оценок.

Другой физический смысл приобретает предэкспонент в зависимости  $\mu = \mu_0 \exp(-E/k_B T)$ , если допустить существование распределения ловушек по энергии. Так, в случае линейного распределения от 0 до  $E_1$  имеем<sup>29</sup>:

$$\mu = \mu_0(1 + E_1/k_B T) \exp(-E_1/k_B T).$$

Сравнение такого вида зависимости  $\mu(T)$  с экспериментальной дает тем меньшие величины  $\mu_0$ , чем меньше  $\mu$ . Такое изменение  $\mu_0$  представляется более реальным, так как жидкости с меньшей величиной  $\mu$  состоят как правило из менее «сферических» молекул, для которых следует ожидать более сильного рассеяния квазисвободного электрона.

Более сложный вид распределения ловушек по глубинам использовали Фриман и сотр.<sup>73, 74</sup>. Исходя из предположения, что распределение является гауссовским, а положение его максимума линейно зависит от  $V_0$ , они получили удовлетворительное согласие с экспериментальной зависимостью  $\mu(V_0)$  для различных углеводородов и тетраметилсилина (см. рис. 5).

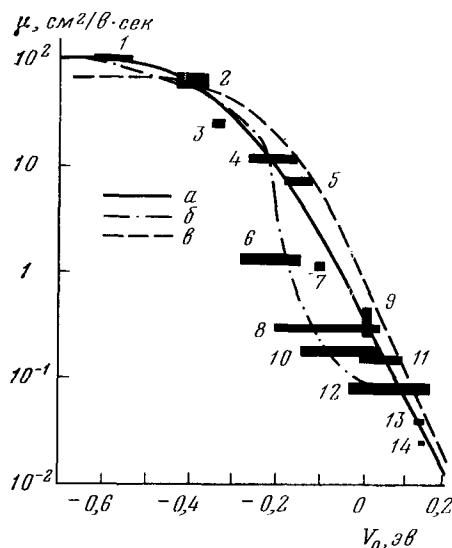


Рис. 5. Зависимость подвижности избыточного электрона от энергии квазисвободного электрона в жидкости при  $T = 294 \pm 2 \text{ К}$ <sup>74</sup>. Линиями показаны рассчитанные зависимости: *a* — «ловушечная» модель с гауссовским распределением, *b* — модель «частичной локализации», *c* — модель Кестнера — Джортнера. Экспериментальные данные: 1 — тетраметилсилан, 2 — 2,2-диметилпропан, 3 — 2,2,4,4-тетраметилпентан, 4 — 2,2-диметилбутан, 5 — изооктан, 6 — циклопентан, 7 — 2,3-диметилбутан, 8 — 2-метилпентан, 9-циклогексан, 10 — 3-метилпентан, 11 — *n*-пентан, 12 — *n*-гексан, 13 — *n*-октан, 14 — *n*-декан

### б) Флуктуационные модели

В работах Шиллера и сотр.<sup>44, 61</sup>, а также Кестнера и Джортнера<sup>75</sup> предпринята попытка описать перенос электрона, учитывая флуктуационные процессы в жидкости. Общее для этих подходов состоит в постулировании примерно одинаковой для всех жидкостей подвижности квазисвободного электрона  $\mu_0 \approx 10^2 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$ .

В модели «частичной локализации»<sup>44, 61</sup> вероятность пребывания электрона в локализованном состоянии  $P$  связана с флуктуацией энергии. Одним из центральных здесь является допущение о «неограниченно быстрым обмене энергией между электроном и молекулами среды». Согласно этому предположению, электрон оказывается в квазисвободном состоянии, если  $E_{\text{лок}} + E > V_0 + \bar{E}$  (где  $E$  и  $\bar{E}$  — энергия молекул, образующих локализованное состояние электрона, и ее среднее значение) и становится локализованным при  $E_{\text{лок}} + E < V_0 + \bar{E}$ . В этом случае

$$P = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{V_0} \exp[-(E - E_{\text{лок}})^2/2\sigma^2] dE,$$

где  $\sigma^2$  — дисперсия распределения по  $E$ .

Удовлетворительное согласие с экспериментальными данными для  $V_0$  и  $\mu$  при  $T \approx 300 \text{ К}$  получено при  $\sigma = 0,12 \text{ эв}$  (см. рис. 5). Порядок этой величины может быть согласован<sup>44</sup> с известным значением удельной теплоемкости алифатических углеводородов  $C_v = 50 \text{ ккал/моль}\cdot\text{град}$ .

Кестнер и Джортнер<sup>75</sup> рассмотрели подвижность классического электрона в макроскопически неоднородной среде, состоящей из областей с различным потенциалом взаимодействия электрона с молекулами ( $V$ ). Они предположили, что эти области можно разделить на два типа в зависимости от соотношения значений  $E$  и  $V$ : «хорошо проводящие» с подвижностью электрона  $\mu_0$ , если  $E > V$ , и «плохо проводящие» с подвижностью электрона  $\mu_1$ , порядка ионной, если  $E < V$ . В этом случае, как показано в<sup>75</sup>, на основании теории электронного переноса в неупорядо-

ченных системах<sup>75-78</sup>,

$$\mu = \mu_0 \left( \frac{3}{2} C - \frac{1}{2} \right), \text{ при } C > 0,4,$$

где  $C$  — объемная доля «хорошо проводящих» областей. Уменьшение  $C$  от 0,4 до 0 сопровождается резким падением  $\mu$  до значения  $\mu_1$  при  $C=0$ . Для вычисления  $C$  в различных углеводородах принято, что разность  $\bar{V} - V_0$  (где  $\bar{V}$  — среднее значение  $V$ ), а также средняя величина  $E$  постоянны для всех жидкостей.

Как видно из рис. 5, и эта модель может быть удовлетворительно согласована с экспериментальными данными для различных жидкостей. Исключением, как и при других подходах, являются данные о  $\mu$  и  $V_0$  для жидкого метана.

### в) «Прыжковая» модель

Для жидкостей с относительно низкой подвижностью электрона  $\mu \leq 1 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$  предполагается<sup>79-81</sup> также механизм переноса без перехода электрона в квазисвободное состояние: электрон остается в локализованном состоянии до тех пор, пока в результате флукутации не образуется рядом такая же ловушка, в которую он «перескакивает». В этом случае энергия активации подвижности будет связана с процессами образования новой ловушки и «перескока» электрона между ловушками. Такой, так называемый «прыжковый» механизм переноса, привлекается для интерпретации подвижности электрона в большой группе твердых веществ с низкой подвижностью электрона<sup>82</sup>, а также в полярных<sup>3</sup> и слабополярных<sup>73</sup> молекулярных жидкостях.

Для жидких нормальных углеводородов при  $T \approx 300 \text{ K}$  указанием на прыжковый механизм могут служить данные<sup>36</sup>, согласно которым при увеличении числа атомов углерода в молекуле  $n_c > 7$  подвижность электрона сохраняется примерно постоянной ( $\sim 0,04 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$ ), тогда как  $V_0$  продолжает увеличиваться. В рассмотренных выше моделях переноса это означает, что при  $n_c > 7$  квазисвободное состояние уже не дает вклада в подвижность, хотя ее величина остается еще значительно больше, чем подвижность ионов.

\* \* \*

Как можно было видеть, сопоставление с экспериментом различных моделей переноса избыточного электрона в неполярных жидкостях связано с введением многих упрощающих предположений. Экспериментальных данных о зависимостях  $\mu(T)$  и  $V_0(T)$  оказывается недостаточно для установления механизма переноса, поскольку различные модели дают в целом удовлетворительное согласие с экспериментом. Поэтому необходимо привлечение других экспериментальных данных. Особенно важными представляются сведения о подвижности квазисвободного электрона  $\mu_0$  и плотности энергетических уровней избыточного электрона в жидкости  $n(E)$ . Использование одного из прямых методов определения  $\mu_0$  — измерение эффекта Холла — для неполярных жидкостей затруднено из-за низкой концентрации избыточных электронов и пока не привело к каким-либо результатам. Экспериментальное определение зависимости  $n(E)$  может быть в принципе основано на исследовании спектра фотоотрыва электрона от отрицательного иона в жидкости по аналогии с методом

примесной фотопроводимости для полупроводников. Возможность регистрации фотопроводимости, обусловленной фотоотрывом электрона от отрицательных ионов в неполярной жидкости, продемонстрирована недавно в работах<sup>83-85</sup>.

Принципиальное различие между рассмотренными механизмами переноса избыточного электрона в неполярных и полярных жидкостях заключается в постулировании значительной вероятности пребывания избыточного электрона в делокализованном, квазисвободном состоянии. Эта особенность неполярных жидкостей позволяет использовать прямые экспериментальные методы для исследования реакционной способности делокализованного электрона — сравнительно новой для химической кинетики короткоживущей частицы в конденсированном веществе.

### III. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИЗБЫТОЧНОГО ЭЛЕКТРОНА

Представления о высокой реакционной способности избыточного электрона в неполярных жидкостях возникли при исследовании радиолиза растворов акцепторов электронов<sup>86</sup> значительно раньше, чем были измерены дрейфовые подвижности электрона в «чистых» жидкостях. Однако оценка констант скоростей элементарных реакций электрона по данным таких исследований была затруднена из-за сложной кинетики процессов радиолиза. Использование в экспериментах тщательно очищенных жидкостей позволило применить для изучения реакционной способности избыточного электрона более прямые методы. Один из первых прямых методов был основан на определении времени жизни избыточного электрона в растворе путем регистрации кинетики спада его оптического поглощения<sup>56-58</sup>.

В настоящее время наибольшее распространение получил метод импульсной электропроводности, впервые использованный для определения констант скоростей реакции электрона в работах<sup>19, 87</sup>.

#### 1. Метод импульсной электропроводности

Этот метод заключается в том, что в цепи постоянного тока измеряется электропроводность растворов при импульсной генерации в них избыточных электронов (рис. 6). Генерация электронов осуществляется путем ионизации молекул растворителя жестким излучением (электроны высокой энергии, тормозное излучение) или путем двухквантовой фотоионизации молекул примеси<sup>24, 88</sup>. Как известно, ионизация молекул в аморфном веществе приводит к образованию двух типов электронионных пар: пары, электроны которых рекомбинируют со «своими» положительным ионом или ионом «своего» трека (так называемая «первичная» рекомбинация), и пары, избегающие первичной рекомбинации или «свободные» заряды. Метод электропроводности удобен тем, что он «чувствует» лишь «свободные» электроны и ионы, так как пары, участвующие в «первичной» рекомбинации, не дают суммарного вклада в перенос заряда в постоянном электрическом поле. Процессы с участием «свободных» частиц могут быть описаны уравнениями обычной, гомогенной кинетики, что значительно упрощает анализ полученных данных.

Ввиду значительно более высокой подвижности избыточного электрона по сравнению с подвижностью ионов, избыточные электроны дают основной вклад в электропроводность при условии, что их концентрация сравнима с концентрацией ионов. Такие условия возникают, например, после действия короткого импульса ионизирующего излучения при временах сопоставимых с временем жизни избыточных электронов в рас-

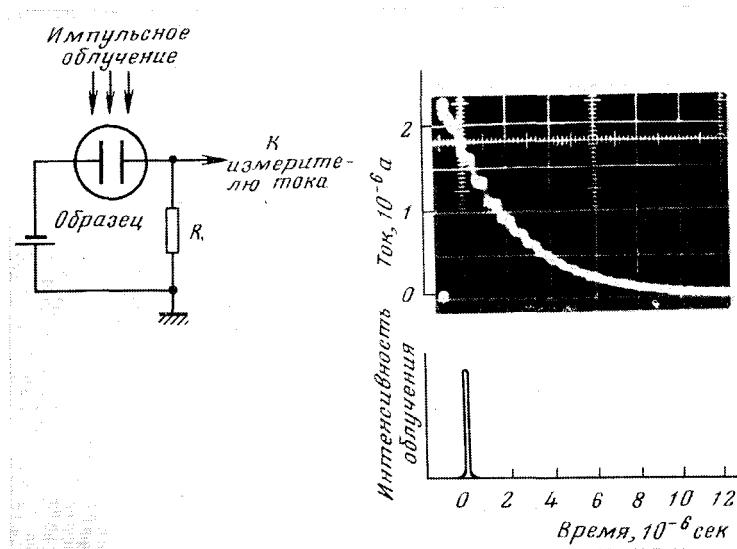


Рис. 6. Схема измерений тока избыточных электронов в методе импульсной электропроводности. Показана осциллограмма тока для раствора пирена концентрации  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  в *н*-гексане<sup>28</sup>

твроре. Скорость гибели электронов в растворе определяется несколькими процессами: рекомбинацией с положительными ионами в растворе или на электроде, реакциями с молекулами примесей. Поскольку электропроводность может быть измерена при очень низких концентрациях электронов ( $\sim 10^8$  электрон/ $\text{см}^3$ ) и больших ( $\sim 1 \text{ см}$ ) расстояниях между электродами, условия эксперимента можно выбрать так, что один из этих процессов будет основным.

Если гибель электронов происходит главным образом на электродах, то при равномерной по объему генерации в момент  $t=0$  спад тока будет описываться линейной зависимостью от времени:

$$I \sim (1 - t/t_{\text{пп}}) \text{ при } t < t_{\text{пп}}.$$

На регистрации зависимостей такого рода основана большая часть полученных данных о подвижности избыточного электрона.

В условиях, когда электроны гибнут в основном в результате реакций их захвата молекулой акцептора А



при  $[A] \gg [e^-]$  спад тока будет описываться экспоненциальной зависимостью

$$I(t) \sim [e^-] \sim \exp(-t/\tau_s) \quad (7)$$

где  $\tau_s^{-1} = \sum k_i [A_i]$ ,  $[e^-]$  — концентрация избыточных электронов,  $k_i$  — константа скорости реакции (6),  $[A_i]$  — концентрация акцептора сорта  $i$ .

Для иллюстрации такого вида зависимости тока от времени на рис. 6 приведена осциллограмма тока, наведенного импульсом ионизирующего излучения в растворе пирена концентрации  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  в жидком гексане. Увеличение концентрации акцептора, как и следует из соотношения (7), сопровождается уменьшением времени жизни избыточного электрона в растворе (см., например, рис. 7). Константа скорости реакции захвата

может быть определена по времени экспоненциального спада тока, если длительность импульса генерации  $\tau_{имп}$  достаточно мала, или на основании анализа<sup>29, 87</sup> более сложного характера изменения тока, если  $\tau_{имп}^{-1} \ll k[A]$ .

К настоящему времени методом электропроводности измерено большое число констант скоростей реакций избыточного электрона в различных жидких углеводородах. К этим реакциям относятся в основном про-

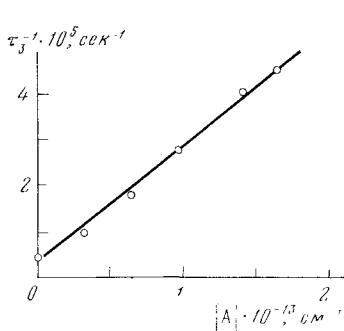


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость обратного времени жизни избыточного электрона в растворах жидкого изооктана при 296 К от концентрации пирена<sup>17</sup>

Рис. 8. Зависимость константы скорости электрон-ионной рекомбинации от подвижности избыточного электрона в неполярных жидкостях: 1 — циклогексан, 296 К<sup>87</sup>; 2 — изооктан, 200, 296 и 340 К<sup>90</sup>; 3 — неопентан, 296 К<sup>89</sup>; 4 — метан, 110 К<sup>89</sup>; 5, 6 — *n*-гексан, тетраметилсилан, 296 К<sup>29</sup>

цессы захвата избыточного электрона нейтральной молекулой акцептора (5) и реакции рекомбинации электрона с положительным ионом



## 2. Реакция рекомбинации

При экспериментальном исследовании реакции (8) в жидких углеводородах обычно выбирают условия, при которых рекомбинация является доминирующим процессом гибели избыточных электронов в объеме между электродами. В этом случае данные о кинетике электропроводности, наведенной в жидкости импульсом ионизирующего излучения, во время импульса<sup>29, 87, 89</sup> или после его прекращения<sup>89-91</sup> позволяют определить отношение  $k_p/\mu$ , где  $k_p$  — константа скорости рекомбинации, а при известном значении  $\mu$  получить величину  $k_p$ .

На рис. 8 приведены значения  $k_p$ , полученные в зависимости от подвижности избыточного электрона в различных углеводородах и тетраметилсилане. Для жидких углеводородов с подвижностью электрона  $\mu < 10 \text{ см}^2/\text{в.сек}$  величины  $k_p$  удовлетворяют в пределах точности измерений ( $\sim 10\%$ ) соотношению Ланжевена

$$k_p = 4\pi e\mu/\epsilon \quad (9)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная. Формула (9) основана на предположении, что скорость реакции ограничена диффузией рекомбинирую-

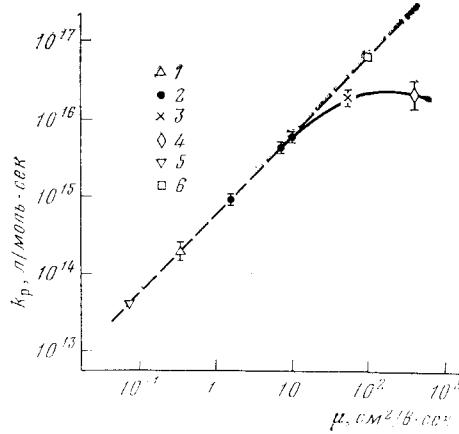


Рис. 8

щих частиц, а их длины пробега до потери импульса  $l$  меньше расстояния  $r_c$ , на котором энергия кулоновского взаимодействия между положительным током и электроном равна  $k_B T$  (для неполярных жидкостей при  $T \approx 300$  К получено  $r_c \approx 300$  Å). В отношении избыточного электрона последнее условие согласуется с предполагаемой относительно низкой величиной подвижности квазисвободного электрона ( $\mu_0 \approx 10^2$  см<sup>2</sup>/в·сек), которой соответствует  $l \approx 60$  Å.

Для жидкостей с высокой подвижностью избыточного электрона (неопентан, тетраметилсилан) константа скорости рекомбинации имеет рекордно большие значения для бимолекулярных реакций в жидкости,  $\sim 10^{15}$  л/мол·сек. Подчиняется ли величина  $k_p$  для этих жидкостей соотношению Ланжевена, в настоящее время неясно: данные работ<sup>19, 29</sup> приводят к отношению  $k_p/\mu$ , равному теоретическому, тогда как, согласно<sup>89</sup>, это соотношение меньше в 1,5 раза для неопентана и в 15 раз для жидкого метана.

### 3. Реакции захвата

К настоящему времени известны константы скоростей реакций захвата электрона  $k$  во многих неполярных жидкостях для различных акцепторов. Приведенный ниже перечень акцепторов, для которых определены константы, дает представление об объеме выполненных исследований: O<sub>2</sub><sup>24, 25, 29, 57, 91-97</sup>, I<sub>2</sub><sup>92</sup>, CO<sub>2</sub><sup>94, 93, 95, 98</sup>, N<sub>2</sub>O<sup>33, 84</sup>, SF<sub>6</sub><sup>33, 99</sup>, CCl<sub>4</sub><sup>24, 33, 62, 91-93</sup>,

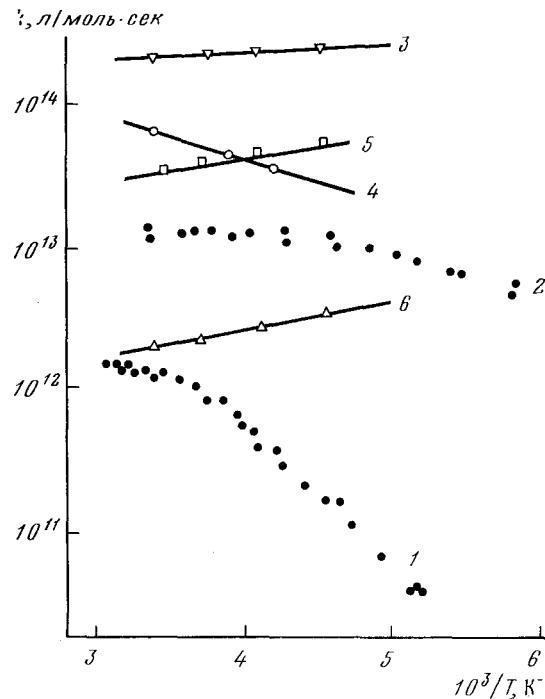


Рис. 9. Температурная зависимость констант скоростей реакций захвата избыточного электрона молекулами акцепторов: 1 и 2 — пирен в *n*-гексане<sup>28</sup> и изооктане<sup>17</sup>; 3, 4, 5 и 6 — SF<sub>6</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub> и N<sub>2</sub>O в тетраметилсилане<sup>33</sup>

<sup>95, 96</sup>, CH<sub>3</sub>I<sup>29</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl<sup>33</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br<sup>29, 33</sup>, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub><sup>33</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sup>33</sup>, бифенил<sup>24, 96, 91-93</sup>, <sup>96</sup>, пирен<sup>28, 62, 87, 96, 99</sup>, перилен<sup>96</sup>, нафталин<sup>91</sup>, бифенилантрацен<sup>93</sup>, спирты<sup>91, 100</sup>. Для таких «хороших» акцепторов электрона, как CCl<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>O и др., в жидких углеводородах при  $T \approx 300$  К величины констант скоростей находятся в интервале от 10<sup>12</sup> до 10<sup>14</sup> л/мол·сек, т. е. в 10—10<sup>3</sup> раз

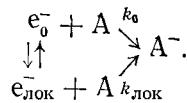
превосходят константы скоростей аналогичных реакций гидратированного электрона.

Поскольку в полярных жидкостях скорость быстрых реакций электрона ограничена диффузией электрона к молекуле акцептора, необычно большое значение  $k$  естественно прежде всего связать с высокой подвижностью избыточного электрона в неполярных жидкостях. Увеличение  $k$  при переходе к жидкостям, обладающим большей подвижностью, наблюдается и для неполярных жидкостей с относительно низкой ( $<10 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$ ) подвижностью электрона. Для таких жидкостей наблюдается и обычное для химических реакций увеличение скорости реакции с ростом температуры (рис. 9). Более необычны зависимости  $k$  от  $T$  и  $\mu$  для реакций захвата электрона некоторыми акцепторами в жидкостях с высокой подвижностью электрона:  $k$  увеличивается с уменьшением  $T$  и уменьшается при переходе к жидкостям, обладающим более высокой подвижностью.

В настоящее время исследование механизма реакций захвата электрона в неполярных жидкостях только началось. Одна из задач в этом направлении состоит в том, чтобы выяснить, в каком состоянии, локализованном или квазисвободном, электрон захватывается молекулой акцептора.

#### 4. Роль локализованного и квазисвободного электрона

С учетом двух состояний избыточного электрона в неполярных жидкостях — локализованного  $e_{\text{лок}}^-$  и квазисвободного  $e_0^-$  — кинетическую схему реакции захвата можно представить в виде



Время установления равновесия  $e_0^- \rightleftharpoons e_{\text{лок}}^-$ , как можно предполагать на основании различных оценок<sup>101, 102</sup>, значительно меньше ( $<10^{-14} \text{ сек}$ ), чем характеристические времена реакции при экспериментальных определениях констант скоростей ( $>10^{-8} \text{ сек}$ ); поэтому полученные значения констант можно разложить на два слагаемых

$$k = k_{\text{лок}}P + k_0(1 - P) \quad (10)$$

где  $P$  — вероятность локализации,  $k_{\text{лок}}$  и  $k_0$  — константы скорости реакции захвата электрона в локализованном и квазисвободном состояниях.

Какое из этих состояний дает основной вклад в скорость реакций? При рассмотрении этого вопроса для качественной оценки величины  $P$  удобно использовать соотношение

$$P = 1 - \mu/\mu_0, \quad (11)$$

справедливое для ловушечной модели подвижности избыточного электрона, предполагая при этом, что подвижность квазисвободного электрона примерно одинакова для различных жидкостей.

##### а) Реакции локализованного электрона

Можно ожидать, что для жидкостей, характеризующихся большой степенью локализации избыточного электрона и, следовательно, низкой его подвижностью, локализованное состояние играет существенную роль в химических реакциях избыточного электрона.

Для реакции захвата электрона молекулой  $O_2$ , являющейся «плохим» акцептором электрона в неполярных жидкостях, это предположение подтверждают результаты определения константы скорости реакции  $k(O_2)$  в различных жидких углеводородах. Согласно экспериментальным данным<sup>94, 97, 103</sup>, величины  $k(O_2)$  примерно постоянны для всех исследованных жидкостей с низкой подвижностью электрона (*n*-гексана, метилциклогексана, циклогексана, изооктана), хотя для этих жидкостей коэффициент диффузии электрона и, следовательно,  $\mu$  изменяются более чем в

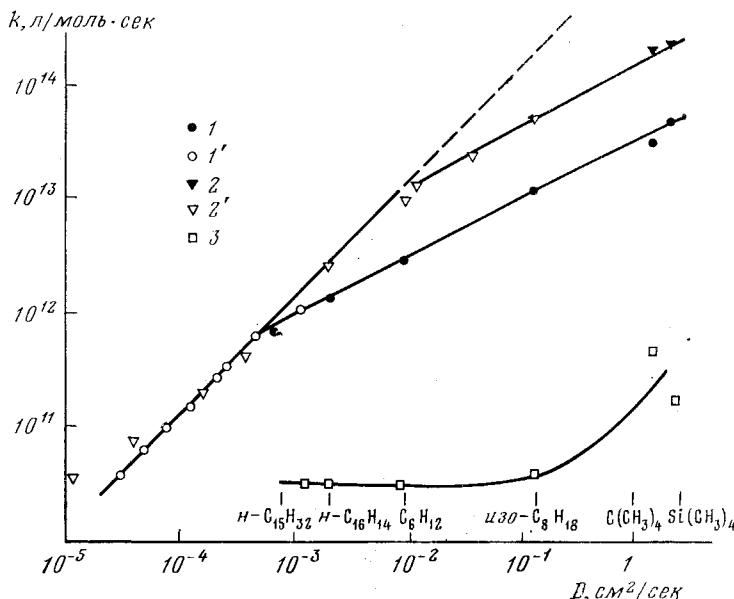


Рис. 10. Зависимость от коэффициента диффузии избыточного электрона значений констант скоростей реакций захвата электрона молекулами: 1, 1' — пирена в *n*-гексане, циклогексане<sup>28</sup>, изооктане<sup>17</sup>, пентадекане и неопентане<sup>135</sup>; 2, 2' —  $SF_6$  в пропане, этане, *n*-гексане<sup>99</sup>, изооктане<sup>43</sup>; 3 —  $O_2$  в метилциклогексане, *n*-гексане, циклогексане, изооктане, неопентане и тетраметилсилилена<sup>94, 103</sup>. Точки 1, 2, 3 относятся к комнатной температуре. Пунктирная линия соответствует зависимости  $k = 4\pi DR$  для  $R = 16 \text{ \AA}$

70 раз (см. рис. 10). Учитывая соотношения (10), (11), на основании зависимости  $k(O_2)$  от  $\mu$  нетрудно сделать вывод о том, что основной вклад в скорость реакции дает локализованный электрон.

Можно предположить, что и молекулы «хороших» акцепторов в углеводородах, обладающих низкой подвижностью электрона, захватывают главным образом избыточные электроны в локализованном состоянии. Действительно, константы скоростей реакций электрона с такими акцепторами весьма велики. Например, в *n*-гексане при  $T \approx 300 \text{ K}$  для  $SF_6$ ,  $CO_2$ , пирена,  $C_2H_5Br$  и др.  $k > 10^{12} \text{ л/моль·сек}$ . Если вклад локализованных электронов в скорость реакции не является основным, то на основании соотношений (10), (11) для таких значений  $k$  приходится допускать слишком высокие величины  $k_0 \approx k/(1 - P)$ . Так, в «ловушечной» модели переноса при  $k = 10^{12} \text{ л/моль·сек}$ ,  $\mu = 0,1 \text{ см}^2/\text{в·сек}$  и  $\mu_0 = 10^2 \text{ см}^2/\text{в·сек}$  следует считать  $k_0 = 1,2 \cdot 10^{15} \text{ л/моль·сек}$ , что превышает предельное значение для реакции теплового электрона в газовой фазе  $k_{np} = \pi \lambda^2 v$ , где  $2\pi\lambda$  — длина волны де Броиля,  $v$  — скорость электрона.

## б) Реакции, ограниченные диффузией

На рис. 10 приведены данные о константах скорости захвата электрона «хорошими» акцепторами в зависимости от коэффициента диффузии избыточного электрона  $D$ . Величины  $D$  определены из подвижности электрона по соотношению Эйнштейна  $D = kT\mu/e$ . Как видно, при значениях  $D < 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$  (или  $\mu < 0,1 \text{ см}^2/\text{в.сек}$ ) величины  $k$  примерно пропорциональны  $D$ . Такая зависимость  $K(D)$  свидетельствует о том, что скорость реакции ограничена диффузией избыточного электрона к молекуле акцептора. Для реакций такого типа в неполярных жидкостях необычно высокими оказываются величины радиуса реакции, характер-

ТАБЛИЦА 2

Радиусы реакции захвата избыточного электрона, рассчитанные по формуле  
 $R = ek/4\pi k_B T \mu$

Акцептор	Жидкость	$T, \text{ К}$	$\mu, \text{ см}^2/\text{в.сек}$	$k, \text{ л/моль-сек}$	$R, \text{ \AA}$
Пирен	Пентадекан	296	$3 \cdot 10^{-2} \text{ 135}$	$6,6 \cdot 10^{10} \text{ 135}$	11,6
$\text{SF}_6$	<i>n</i> -Гексан	246	$1,8 \cdot 10^{-2} \text{ 99}$	$3,8 \cdot 10^{11} \text{ 99}$	13,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	<i>n</i> -Гексан	250	$2,3 \cdot 10^{-2} \text{ 28}$	$5,0 \cdot 10^{11} \text{ 29}$	13,8
Пирен	<i>n</i> -Гексан	250	$2,3 \cdot 10^{-2} \text{ 28}$	$5,9 \cdot 10^{11} \text{ 28}$	16,3
$\text{C}_2\text{HCl}_3$	<i>n</i> -Гексан	253	$2,24 \cdot 10^{-2} \text{ 33}$	$6,4 \cdot 10^{11} \text{ 33}$	18
$\text{SF}_6$	Пропан	139	$3 \cdot 10^{-3} \text{ 99}$	$7,2 \cdot 10^{10} \text{ 99}$	26,5
$\text{SF}_6$	Этан	142	$4 \cdot 10^{-2} \text{ 99}$	$1,0 \cdot 10^{12} \text{ 99}$	27,5
$\text{SF}_6$	Этан	110	$1,3 \cdot 10^{-3} \text{ 99}$	$5,0 \cdot 10^{10} \text{ 99}$	55

ризующие расстояние между частицами в момент электронного перехода. Как показано в табл. 2, формула Дебая — Смолуховского для радиуса реакции  $R = k/4\pi(D + D_A)$ , где  $D_A \ll D$  — коэффициент диффузии молекулы акцептора, дает значения 10—30 Å для реакций захвата электрона в жидких углеводородах, тогда как для диффузионно-ограниченных реакций сольватированного электрона в воде  $R$  составляет 2—3 Å.

Причина высоких значений радиусов реакций в жидких углеводородах неясна. Оценки<sup>28, 104</sup> показывают, что эти значения трудно объяснить поляризационным взаимодействием избыточного электрона и молекулы акцептора. Если считать, что электрон захватывается акцептором преимущественно из локализованного состояния, то высокие значения  $R$  можно в принципе отнести за счет большого радиуса локализованного электрона<sup>28</sup>. Радиусы 20—30 Å для локализованного электрона постулируются также при обсуждении данных о подвижности избыточного электрона в жидком пропане и пентане в сильных электрических полях<sup>37</sup>.

Возможно, однако, что полученные значения  $R$  являются эффективными значениями и связаны с туннельным механизмом реакции.

## в) Туннельный механизм реакции захвата

Такой механизм часто привлекается в последнее время при обсуждении реакций захвата избыточного электрона в полярных жидкостях и твердых телах<sup>105—108</sup>. С учетом диффузии электрона и молекулы акцептора<sup>108</sup>, константу скорости реакции захвата при туннельном механизме можно представить в виде  $k = 4\pi DR_{\text{эфф}}$ , где эффективный радиус реакции равен

$$R_{\text{эфф}} = R_a + [1,15 + \ln(\alpha'/\beta^2 D)]/\beta, \quad (12)$$

$R_a$  — сумма радиусов молекулы акцептора и локализованного электрона,  $\alpha'$  — частотный множитель,  $\beta = 2\hbar^{-1}[2m(V_0 - E_{\text{лок}})]^{1/2}$  — коэффициент затухания волновой функции локализованного электрона.

Соотношение (12) позволяет объяснить высокие значения радиуса реакции захвата электрона в жидких углеводородах. Действительно, для таких сред величина барьера туннелирования электрона  $V_0 - E_{\text{лок}}$  равная в простой ловушечной модели переноса энергии активации подвижности электрона, по-видимому, меньше 0,2 эв. Если принять  $\alpha' \approx \approx 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ , что обычно предполагается для туннельных реакций в твердых растворах<sup>108</sup>, то при  $V_0 - E_{\text{лок}} = 0,2$  эв и  $D \approx 10^{-1} \text{ см}^2/\text{сек}$  получим из соотношения (12)  $R_{\text{эфф}} \approx 3 R_a$ . Эта оценка при  $R_a \approx 5 \text{ \AA}$  качественно согласуется с экспериментальными данными для реакции захвата электрона «хорошими» акцепторами в жидких углеводородах, характеризующихся низкими коэффициентами диффузии избыточного электрона. Следует при этом отметить отличие туннельных реакций электрона в неполярных жидкостях от полярных, состоящее в том, что барьер туннелирования здесь существенно меньше (для воды  $V_0 - E_{\text{лок}} \approx 1,5$  эв<sup>108</sup>). Это означает, что при других одинаковых условиях скорость туннельного перехода с расстояния  $\sim 20 \text{ \AA}$  в  $\geq 10^8$  раз больше в жидких углеводородах, чем в воде.

Предположение о том, что величина барьера туннелирования электрона в жидких углеводородах примерно равна энергии активации подвижности электрона, позволяет понять также порядок величины  $k$  для жидкостей с высоким коэффициентом диффузии электрона  $D > 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$ . В этой области значений  $D$  отношение  $k/D$  для многих «хороших» акцепторов уменьшается с ростом  $D$  (см., например, рис. 10), что свидетельствует о снятии диффузионных ограничений скорости реакции. Качественную оценку величины  $k'$  константы скорости реакции, не ограниченной диффузией, можно получить, считая, что концентрация локализованных электронов не зависит от расстояния  $r$  до молекулы акцептора. В этом случае

$$k' = \int_{R_a}^{\infty} 4\pi r^2 \omega(r) dr, \quad (13)$$

где  $\omega(r) \approx 10 \alpha' R^2 e^{-\beta(r-R_a)}/4r^2$  — вероятность туннельного перехода, если расстояние между локализованным электроном и молекулой акцептора равно  $r$ .

Соотношение (13) при  $\alpha' \approx 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ ,  $B_a = 5 \text{ \AA}$  и  $V_0 - E_{\text{лок}} \approx 0,1$  эв приводит к значению  $k' \approx 10^{13} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ , что согласуется по порядку величины с экспериментальными значениями  $k$  для таких акцепторов, как  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CCl}_4$ , пирен, бифенил,  $\text{CO}_2$  в жидкостях с большой подвижностью избыточного электрона (изооктане, неопентане). В настоящее время, однако, туннельный механизм реакции захвата не является однозначным для неполярных жидкостей с высокой подвижностью избыточного электрона. Возможно, что ввиду малой степени локализации электрона в этих жидкостях акцептор захватывает электрон в квазисвободном состоянии.

### г) Реакции квазисвободного электрона

Химические реакции делокализованного электрона в конденсированных средах в последнее время привлекаются для интерпретации быстрых процессов с участием электронов, образующихся в треках заряженных частиц. Предполагается, что в полярных жидкостях делокализованное состояние трекового электрона, называемое часто «сухим», пред-

шествует образованию сольватированного электрона. Предпринятые попытки определения реакционной способности «сухих» электронов основаны на исследовании влияния акцептора на выход сольватированных электронов<sup>109-114</sup> или вероятность образования позитрония в позитронном треке<sup>115-117</sup>. Из-за малого времени жизни «сухого» электрона в полярных жидкостях и сложного характера кинетики трековых процессов использование таких методов для изучения элементарных реакций дело-кализированного электрона представляет значительные трудности. В случае неполярных жидкостей для этой цели может быть использован более

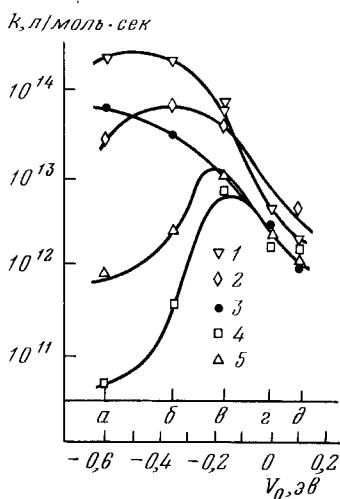


Рис. 11. Зависимость от энергии квазисвободного электрона  $V_0$  констант скоростей реакций захвата избыточного электрона молекулами  $SF_6$  (1),  $C_2HCl_3$  (2),  $CCl_4$  (3),  $C_2H_5Br$  (4),  $N_2O$  (5)<sup>33</sup>. Величины  $K$  и  $V_0$  измерены для жидкостей при комнатной температуре: тетраметилси-ланы (a), неопентана (b), изо-октана (c), циклогексана (g),  $n$ -гексана (d)

прямой метод, основанный на исследовании реакций избыточных электронов, избежавших трековой рекомбинации. Применение такого метода для электронов в сжиженных благородных газах, для которых квазисвободное состояние электрона является устойчивым, показало<sup>118, 119</sup>, что константы скоростей реакций захвата квазисвободного электрона могут достигать весьма больших значений (например,  $3 \cdot 10^{14}$  л/моль·сек для  $SF_6$  в жидком ксеноне).

В неполярных молекулярных жидкостях исследование реакций квазисвободного электрона осложняется тем, что возможны реакции избыточного электрона и в локализованном состоянии. В случае реакций избыточного электрона, не ограниченных диффузией, константу скорости реакции захвата квазисвободного электрона  $k_0$  можно оценить, исходя из соотношений (10), (11) и экспериментальной зависимости  $k(\mu)$  для различных жидкостей. Такой подход предпринят в работах<sup>94, 103</sup> для рассмотрения реакции



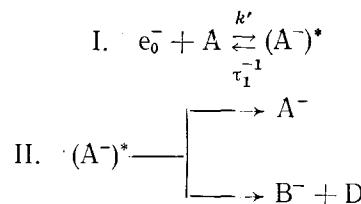
Как уже упоминалось, константа скорости реакции захвата избыточного электрона молекулой  $O_2$  примерно одинакова для различных жидких углеводородов с подвижностью электрона  $\mu < 10 \text{ см}^2/\text{в.сек}$ . При переходе к жидкостям с большими величинами  $\mu$  (неопентан, тетраметилсилан) значение константы существенно возрастает (см. рис. 10). Это увеличение может быть связано с ростом вклада квазисвободного электрона  $e_0^-$  в скорость реакции. Полученные при таком предположении величины константы скорости реакции (14)  $k \approx 3 \cdot 10^{14}$  л/моль·сек при 300 К и энергии активации  $\leq 0,01$  эв<sup>94, 103</sup> согласуются с результатами

исследования реакции захвата квазисвободного электрона в жидком криптоне и аргоне<sup>119</sup>.

Предположение о преимущественном захвате электрона в квазисвободном состоянии молекулами акцептора в жидкостях, характеризующихся высокой подвижностью электрона, позволяет объяснить отрицательную энергию активации для некоторых реакций, а также существование максимума зависимости  $k$  от энергии квазисвободного электрона (см. рис. 11). Для интерпретации этих результатов оказались полезными представления о взаимодействии низкоэнергетических электронов с молекулами в газовой фазе.

д) Сравнение с газофазными данными

К настоящему времени предприняты лишь первые попытки<sup>33, 103, 120, 121</sup> теоретического рассмотрения реакций захвата квазивсвободного электрона молекулой акцептора в жидкости. В основе их лежит предположение, что механизм таких реакций аналогичен реакциям электрона с молекулами в газовой фазе. В последнем случае принято считать<sup>123-124</sup>, что для электрона с низкой энергией ( $\leq 3$  эв) реакция происходит в две стадии:



Стадия I — образование промежуточного колебательно-возбужденного иона ( $A^-$ )\* ( $\tau_1$  — время жизни иона относительно автоионизации), стадия II — стабилизация иона в результате столкновения с третьей частицей или диссоциации. Для первой стадии реакции отличие от газовой фазы состоит в том, что в жидкости терм начального состояния (молекула акцептора + делокализованный электрон) сдвинут по шкале энергии на величину  $V_0$ , а конечного (отрицательный ион акцептора) — на величину энергии  $P_-$  электронной поляризации молекул среды отрицательным ионом, находящимся в том же окружении, что и молекула акцептора до захвата электрона. Поэтому, если в газовой фазе образование некоторых состояний отрицательного иона происходит при энергии электрона  $\varepsilon_m$ , то в жидкости для этого необходима кинетическая энергия квазисвободного электрона

$$\tilde{\varepsilon}_m = -V_0 + P_z + \varepsilon_m \quad (15)$$

Для многих отрицательных ионов в неполярных жидкостях  $-P_- = 1,5 \pm 0,8$  эв<sup>85, 121</sup>. Поэтому термализованный квазисвободный электрон в жидкости с  $-0,6 < V_0 < +0,2$  эв может приводить к образованию таких же состояний отрицательного иона, как и электрон в газе с энергией  $0,3 \div 2,5$  эв.

При таком подходе можно объяснить максимумы на кривой зависимости  $k$  от  $V_0$  (см. рис. 11) тем, что тепловая энергия квазисвободного электрона соответствует максимуму сечения образования промежуточного иона, т. е.  $\frac{3}{2} k_B T = \varepsilon_m - V_0 + P_-$ . Для молекулы  $C_2HCl_3$ , например,  $\varepsilon_m = 0,4$  эв<sup>125</sup>, поэтому при  $P_- \approx -0,7$  эв<sup>126</sup> максимум сечения захвата следует ожидать при  $V_0 \approx -0,3$  эв, что согласуется с данными на

рис. 11. Поскольку при  $\frac{3}{2} k_B T > \epsilon_m - V_0 + P_-$  уменьшение  $V_0$  приводит к ухудшению условий резонанса, можно понять и необычное для классической диффузионной теории уменьшение константы скорости реакции при переходе к жидкостям с большей подвижностью электрона и, следовательно, с меньшей величиной  $V_0$ . Уменьшение  $k$  с уменьшением  $V_0$  характерно, кроме  $C_2HCl_3$ , также для других акцепторов:  $N_2O$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_5Br$ , молекулы которых имеют отрицательное сродство к электрону в газовой фазе<sup>33, 420</sup>.

Предположение о том, что механизм реакции захвата квазисвободного электрона аналогичен реакции в газе, позволяет также объяснить отрицательные энергии активации для некоторых реакций захвата избыточного электрона в неполярной жидкости (см. рис. 9). Действительно, при  $\frac{3}{2} k_B T > \epsilon_m - V_0 + P_-$  с уменьшением температуры улучшаются условия резонанса, так как увеличивается  $V_0$  (см. рис. 2). Кроме того, оценка<sup>103</sup> абсолютной величины константы скорости реакции  $e_0^- + O_2 \rightarrow O_2^-$ , основанная на газофазных данных о сечении образования промежуточного иона  $O_2^-$ , дает удовлетворительное согласие величин энергии активации и порядка величины  $k$  с экспериментом.

## 5. Избыточный электрон в первичных процессах фотолиза и радиолиза

Полученные в последнее время количественные сведения о подвижности и реакционной способности избыточного электрона значительно расширяют возможности анализа кинетики различных электронных процессов в молекулярных жидкостях. Среди них наибольший интерес, если судить по числу опубликованных работ, представляют первичные фоторадиационно-химические процессы в жидких растворах.

Как уже было отмечено, ионизация молекул в жидкости приводит к образованию двух типов электрон-ионных пар: пар, участвующих в «первой рекомбинации», и пар, избегающих такой рекомбинации, или «свободных» зарядов. Известно, что при образовании электрон-ионных пар под действием ионизирующего излучения<sup>126, 127</sup> или в результате двухквантовой ионизации<sup>128</sup>, лишь малая часть электронов становится «свободными» (от 2% в жидком *n*-гексане до 20% в неопентане). Для многокомпонентных систем направление химических процессов, протекающих после ионизации, во многом определяется тем, какая доля электронов будет захвачена молекулами акцепторов до рекомбинации.

Теоретические подходы, используемые для описания кинетики «первой» рекомбинации в присутствии акцепторов электронов, основаны на представлениях о диффузии и дрейфе в кулоновском поле электронов, которые рассматриваются как классические заряженные частицы, находящиеся в тепловом равновесии со средой<sup>129-132</sup>. Наибольшее распространение в настоящее время получила теория, предложенная Хуммелем<sup>130</sup> и развитая в дальнейшем в приложении к радиационным задачам в работах<sup>132-134</sup>.

В этой теории рассматривается распределение по временам жизни  $n(t)$  количества электронов, вступающих в «первичную» рекомбинацию в чистом растворителе. Предполагается, что среди таких электронов доля электронов, рекомбинирующих с положительным ионом в присутствии акцептора, равна

$$N = \int_0^\infty n(t) e^{-k[A]t} dt, \quad (16)$$

где  $k$  — константа скорости реакции захвата. При таком подходе момент времени рекомбинации отрицательного иона  $A^-$ , образовавшегося при захвате электрона акцептором, можно просто выразить через время жизни электрона в чистом растворителе  $t(e^-)$  и отношение дрейфовых подвижностей электрона и иона  $r_d$ . Действительно, для классических частиц скорость рекомбинации обратно пропорциональна сумме их подвижностей и поэтому  $t(A^-) = t_a + (t(e^-) - t_a)r_d$ , где  $t_a$  — время захвата электрона,  $t(A^-)$  — время рекомбинации иона. Знание распределения подвижности и констант скоростей реакций заряженных частиц дает возможность получить полное описание кинетики «первичной» рекомбинации.

Равенство (16), являющееся преобразованием Лапласа для функции  $n(t)$ , позволяет установить распределение электронов по временам жизни до момента рекомбинации на основании экспериментальной зависимости  $N$  от  $[A]$ . В случае радиолиза неполярных растворов для определения  $N([A])$  в теории Хуммеля — Шулера используется эмпирическая зависимость выхода ионов  $A^-$  от концентрации акцептора<sup>86</sup>:

$$G(A^-) = G_{\text{св}} + G_{\text{перв}} \frac{(\alpha [A])^{\frac{1}{2}}}{1 + (\alpha [A])^{\frac{1}{2}}}, \quad (17)$$

где  $G_{\text{св}}$  — выход «свободных» ионов электронов,  $G_{\text{перв}} \approx 4$  — параметр, интерпретируемый как выход электронов, участвующих в «первичной» рекомбинации,  $\alpha$  — коэффициент, зависящий от свойств акцептора и растворителя. Из соотношения (17) следует, что

$$1 - N = \frac{(\alpha [A])^{\frac{1}{2}}}{1 + (\alpha [A])^{\frac{1}{2}}}. \quad (18)$$

Согласно расчету<sup>132</sup>, основанному на формулах (16) и (18),  $\alpha = k/\lambda$ , где  $\lambda$  — коэффициент, характеризующий скорость «первичной» рекомбинации, а функция распределения имеет вид:

$$n(t) = -\frac{d}{dt} \left[ e^{\lambda t} \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\lambda t}} e^{-x^2} dx \right) \right], \quad (19)$$

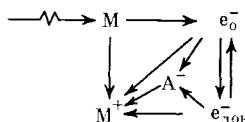
Величина  $\lambda$  может быть оценена из экспериментальных данных для  $k$  и  $\alpha$ . Например, для жидкого циклогексана при  $T \approx 300$  К. Такая оценка дает  $\lambda \approx 2 \cdot 10^{11}$  сек<sup>-1</sup><sup>33</sup>, что для  $n(t)$  вида (19) соответствует времени рекомбинации 50% электронов  $\tau_{\frac{1}{2}} = 0,6 \lambda^{-1} = 3 \cdot 10^{-12}$  сек.

Полученные в последнее время значения  $k$  и подвижности избыточного электрона удовлетворительно согласуются<sup>135-139</sup> в рамках диффузионных моделей с данными для выхода отрицательных ионов в жидкостях с относительно низкой подвижностью электронов ( $\mu < 10 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$ ). Кроме того, результаты исследования зависимости  $n(t)$ , полученные методом измерения оптической плотности электронов<sup>56, 58</sup>, приводят к  $\int n(t) dt \sim t^{-\frac{1}{2}}$ , что соответствует зависимости (19) при  $t \gg \lambda^{-1}$ .

Установлено также<sup>132</sup>, что диффузионная теория хорошо описывает кинетику уменьшения количества отрицательных ионов дифенила, образующихся при наносекундном радиолизе раствора дифенила в циклогексане<sup>140</sup>.

При интерпретации экспериментальных результатов во всех этих случаях были использованы представления об электроне как классической частице с подвижностью, равной дрейфовой подвижности избыточного электрона. В связи с обсуждаемыми в последнее время моделями движения электрона в неполярной жидкости, которые предполагают участие квазисвободного и локализованного состояний электрона, такие представления могут быть оправданы при выполнении двух условий. Во-первых, длина свободного пробега  $l$  квазисвободного электрона должна быть меньше характеристического размера рассматриваемой задачи <sup>11</sup>. При рассмотрении кинетики «первичной» рекомбинации таким размером является то расстояние от положительного иона, на котором термализуется электрон. Для большинства избыточных электронов, генерируемых ионизирующим излучением в неполярной жидкости, это расстояние составляет  $60 \div 100 \text{ \AA}$  <sup>40</sup>. При фотоионизации оно может быть еще меньше ( $\sim 30 \text{ \AA}$  <sup>50</sup>). Поскольку предполагаемой величине подвижности квазисвободного электрона  $\approx 10^2 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$  соответствует  $l \approx \approx 60 \text{ \AA}$ , это условие выполнено, по-видимому, только для малой части избыточных электронов, термализованных на расстояниях, больших, чем средняя длина термализации. Во-вторых, рассматриваемые процессы должны быть достаточно медленными по сравнению с временем установления равновесия между квазисвободным и локализованным состояниями, так как иначе нельзя использовать дрейфовую подвижность для определения скорости рекомбинации электрона и константу  $k$  для расчета вероятности захвата электрона молекулой акцептора.

В более общем случае следует рассматривать схему «первичной» рекомбинации, включающую процессы захвата и рекомбинации квазисвободного электрона до локализации:



В отличие от диффузионных моделей, для описания кинетики процессов в этой схеме необходимы сведения о пространственном и временном распределении отдельно и квазисвободного  $e^-_0$  и локализованного  $e^-_{\text{лок}}$  электронов и о вероятностях их реакций с молекулой акцептора.

Описанное выше удовлетворительное согласие диффузионных теорий с экспериментом связано по-видимому с тем, что во всех случаях речь шла о сравнительно медленных процессах, характеристическое время которых было больше времени жизни локализованного электрона. Для циклогексана, например, время жизни электрона в локализованном состоянии  $\tau_{\text{лок}} \approx 10^{-10} \text{ сек}$  при  $T = 300 \text{ К}$ , если считать, что энергия освобождения электрона из структурной ловушки в жидкости равна энергии активации подвижности электрона (0,17 эв <sup>21</sup>), а частотный фактор  $v \approx 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ . Поэтому, используя наносекундную технику для кинетических исследований «первичной» рекомбинации в этой жидкости, можно «почувствовать» лишь те электроны, которые много раз захватываются ловушками. Этот вывод относится и к методу исследования кинетики, основанному на анализе концентрационных зависимостей выхода отрицательных ионов акцепторов электронов, при концентрации акцептора  $[A] \leq 10^{-2} \text{ моль/л}$ , для которых  $k[A] < \tau_{\text{лок}}^{-1}$ .

При концентрациях акцептора  $[A] \approx \tau_{\text{лок}}^{-1} k^{-1}$  акцептор будет эффективно захватывать электроны, совершающие малое число переходов

между локализованными состояниями. Для описания движения таких электронов и, следовательно, кинетики рекомбинации отрицательных ионов, для которых они являются предшественниками, уже нельзя использовать значение дрейфовой подвижности электрона.

При еще больших концентрациях акцептора квазисвободный электрон может быть захвачен акцептором сразу после акта ионизации, до того, как он термализуется или будет локализован в структурной ловушке. Такая возможность при  $[A] \geq 10^{-1}$  моль/л предполагается, например, при обсуждении эффекта влияния акцепторов электрона на выход «свободных» ионов<sup>142</sup> или на вероятность образования позитрония в позитронном треке<sup>116, 117</sup>. В этом случае нарушается равновесное распределение избыточного электрона по состояниям и, следовательно, становится несправедливым соотношение (16).

В связи с этим вряд ли надежно определение функции распределения электронов  $n(t)$  на основании экспериментальной зависимости  $G(A^-)$  от  $[A]$  при  $t \leq \tau_{лок}$ . Возможно, по этой причине величина, полученная при оценке таким методом времени «первичной» рекомбинации 50% электронов в жидком циклогексане ( $3 \cdot 10^{-12}$  сек), оказалась меньше времени жизни электрона в локализованном состоянии ( $10^{-10}$  сек), предполагаемого из данных по подвижности избыточного электрона.

Таким образом, использование диффузионного подхода при анализе электронных процессов, следующих за актом ионизации, хорошо оправдано лишь для процессов с характеристическим временем  $\gg \tau_{лок}$ . Для рассмотрения процессов с участием избыточного электрона при временах  $\leq \tau_{лок}$  существующих в настоящее время данных о реакционной способности и подвижности избыточного электрона оказывается уже недостаточно. Необходимы сведения о динамике термализации и локализации электрона, о доле электронов, рекомбинирующих со «своим» ионом без стадии локализации в жидкости, и о распределении таких электронов по времени жизни до рекомбинации. Прямые количественные данные в этой области, по-видимому, даст в ближайшее время применение пикосекундной техники.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Пикаев, А. М. Бродский, Химия высоких энергий, 6, 224 (1972).
2. Э. Харт, М. Анбар, Гидратированный электрон, Атомиздат, М., 1973.
3. А. В. Ванников, Успехи химии, 44, 1971 (1975).
4. В. А. Бендерский, А. М. Бродский, Фотоэмиссия из металла в раствор электролита, «Наука», М., 1977.
5. S. A. Rice, Acc. Chem. Res., 1, 81 (1968).
6. B. E. Springett, J. Jortner, M. H. Cohen, J. Chem. Phys., 48, 2720 (1968).
7. J. Jortner, Actions Chimiques et Biologiques des Radiations, 14, (1970).
8. P. H. Tewari, G. R. Freeman, J. Chem. Phys., 49, 4394 (1968).
9. E. E. Conrad, J. Silverman, Там же, 51, 450 (1969).
10. R. M. Minday, L. D. Schmidt, H. T. Davis, Там же, 50, 1473 (1969).
11. W. F. Schmidt, A. O. Allen, Там же, 52, 4788 (1970).
12. W. F. Schmidt, HMI-Report B 156, Berlin — Wansee, 1974.
13. H. T. Davis, L. D. Schmidt, R. G. Brown, Electron in Fluids, ed. J. Jortner, N. R. Kestner, N. Y., 1973, p. 393.
14. H. T. Davis, R. G. Brown, Adv. Chem. Phys., 31, 329 (1975).
15. И. М. Либшиц, Успехи физ. наук, 73, 617 (1964).
16. H. Mott, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, «Мир», М., 1974, стр. 6.
17. И. А. Борисев, Б. С. Яковлев, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 7, 15 (1975).
18. R. M. Minday, L. D. Schmidt, H. T. Davis, J. Chem. Phys., 54, 3112 (1971).
19. P. G. Fuochi, G. R. Freeman, Там же, 56, 2333 (1972).
20. R. M. Minday, L. D. Schmidt, H. T. Davis, J. Phys. Chem., 76, 442 (1972).
21. J. P. Dodolet, G. R. Freeman, Canad. J. Chem., 50, 2667 (1972).
22. W. F. Schmidt, G. Bakale, Chem. Phys. Letters, 17, 617 (1972).

23. G. Beck, J. K. Thomas, Там же, 13, 259 (1972).
24. G. Beck, J. K. Thomas, J. Chem. Phys., 57, 3649 (1972).
25. G. Bakale, W. F. Schmidt, Z. Naturforsch., 28a, 511 (1973).
26. G. Bakale, W. F. Schmidt, Chem. Phys. Letters, 22, 164 (1973).
27. W. F. Schmidt, G. Bakale, U. Sawada, J. Chem. Phys., 61, 5275 (1974).
28. B. S. Yakovlev, I. A. Boriev, A. A. Balakin, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 6, 23 (1974).
29. A. O. Allen, R. A. Holroyd, J. Phys. Chem., 78, 796 (1974).
30. M. G. Robinson, G. R. Freeman, Canad. J. Chem., 52, 440 (1974).
31. G. Bakale, W. Tancher, W. F. Schmidt, J. Chem. Phys., 63, 4470 (1975).
32. А. А. Балакин, Б. С. Яковлев, Химия высоких энергий, 9, 82 (1975).
33. A. O. Allen, T. E. Gangwer, R. A. Holroyd, J. Phys. Chem., 79, 25 (1975).
34. K. Shinsaka, J.-P. Dodelet, G. R. Freeman, Canad. J. Chem., 53, 2714 (1975).
35. J. M. L. Engelis, A. J. M. Kimmenade, Chem. Phys. Letters, 42, 250 (1976).
36. L. Nuikos, E. Zador, R. Schiller, Proc. IV Int. Symp. of Radiation Chemistry, Keszthely, Hungary, 1976.
37. У. Савада, Г. Бакалев, В. Ф. Шмидт, Химия высоких энергий, 10, 323 (1976).
38. W. F. Schmidt, Canad. J. Chem., 55, 2197 (1977).
39. J.-P. Dodelet, K. Shinsaka, G. R. Freeman, J. Chem. Phys., 59, 1293 (1973).
40. K. Shinsaka, G. R. Freeman, Canad. J. Chem., 52, 3495 (1974).
41. R. A. Holroyd, M. Allen, J. Chem. Phys., 54, 5014 (1971).
42. R. A. Holroyd, Там же, 57, 3007 (1972).
43. R. A. Holroyd, B. K. Dietrich, H. A. Schwarz, J. Phys. Chem., 76, 3794 (1972).
44. R. Schiller, Sz. Vass, J. Mandics, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 5, 491 (1973).
45. R. A. Holroyd, W. Taucherl, J. Chem. Phys., 60, 3715 (1974).
46. S. Noda, L. Kevan, Там же, 61, 2467 (1974).
47. R. A. Holroyd, S. Tames, A. Kennedy, J. Phys. Chem., 79, 2857 (1975).
48. S. Noda, L. Kevan, K. Fueki, Там же, 79, 2866 (1975).
49. J.-P. Dodelet, K. Shinsaka, G. R. Freeman, Canad. J. Chem., 54, 743 (1976).
50. R. A. Holroyd, R. L. Russel, J. Phys. Chem., 78, 2128 (1974).
51. J. Bullet, M. Gauthir, Canad. J. Chem., 55, 1821 (1977).
52. A. A. Balakin, I. A. Boriev, B. S. Yakovlev, Там же, 55, 1985 (1977).
53. И. А. Бориев, А. А. Балакин, Б. С. Яковлев, Химия высоких энергий, 12, 20 (1978).
54. K. Fueki, D. F. Feng, L. Kevan, Chem. Phys. Letters, 13, 616 (1972).
55. K. G. Brown, H. T. Davis, Там же, 27, 78 (1974).
56. H. A. Gillis, N. V. Klassen, G. G. Teather, K. H. Lokan, Там же, 10, 481 (1971).
57. J. T. Richards, J. K. Thomas, Там же, 10, 317 (1971).
58. J. H. Bexendale, J. Bell, P. Wardman, Там же, 12, 347 (1971).
59. N. V. Klassen, H. A. Gillis, G. G. Teather, J. Phys. Chem., 76, 3847 (1972).
60. М. А. Кривоглаз, Успехи физ. наук, 111, 617 (1973).
61. R. Schiller, J. Chem. Phys., 57, 2222 (1972).
62. H. Hammer, W. Schoepe, D. Weber, J. Chem. Phys., 64, 1253 (1976).
63. B. Halpern, R. Gomer, Там же, 51, 1031 (1969).
64. P. G. Le Comber, J. B. Wilson, R. J. Loveland, Solid State Communs., 18, 317 (1976).
65. А. П. Бучихин, В. И. Гольданский, А. О. Татур, В. К. Шанторович, Ж. эксп. теор. физики, 33, 615 (1971).
66. G. F. Novikov, B. S. Yakovlev, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 7, 479 (1975).
67. Landolt-Bornstein, Springer — Verlag, Berlin, 1951, pt. 1, p. 506.
68. J. Lekner, Phys. Rev., 158, 130 (1967).
69. M. H. Cohen, J. Lekner, Там же, 158, 305 (1967).
70. L. S. Miller, S. Howe, W. E. Spear, Там же, 166, 871 (1968).
71. H. T. Davis, L. D. Schmidt, K. M. Minday, Chem. Phys. Letters, 13, 413 (1972).
72. H. T. Davis, L. D. Schmidt, R. H. Minday, Phys. Rev., A3, 1027 (1971).
73. J.-P. Dodelet, G. R. Freeman, Canad. J. Chem., 53, 1263 (1975).
74. J.-P. Dodelet, K. Shinsaka, G. R. Freeman, J. Chem. Phys., 63, 2765 (1975).
75. N. R. Kestner, J. Jortner, J. Chem. Phys., 59, 26 (1973).
76. J. H. Ziman, J. Phys., C1, 1532 (1968).
77. S. Kirkpatrick, Rev. Mod. Phys., 45, 574 (1973).
78. M. H. Cohen, J. Non-Cryst. Solids, A, 391 (1970).
79. Y. Maruyama, K. Funabashi, J. Chem. Phys., 56, 2342 (1972).
80. L. Kevan, J. Phys., 76, 3830 (1972).
81. T. Huang, L. Kevan, J. Chem. Phys., 61, 4660 (1974).
82. W. F. Spear, Advances in Physics, 23, 523 (1974).
83. Б. С. Яковлев, И. А. Бориев, Л. И. Новикова, Оптика и спектроск., 33, 889 (1972).
84. Л. В. Лукин, Б. С. Яковлев, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 7, 677 (1975).
85. L. V. Lukin, B. S. Yakovlev, Chem. Phys. Letters, 42, 307 (1976).
86. J. H. Warman, K.-D. Asmus, R. H. Schuller, Adv. Chem. Ser., 82, 25 (1968).

87. Б. С. Яковлев, И. А. Бориев, Л. И. Новикова, Е. Л. Франкевич, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 4, 395 (1972).
88. G. Beck, J. K. Thomas, *J. Chem. Phys.*, 60, 1705 (1974).
89. И. А. Бориев, Б. С. Яковлев, Химия высоких энергий, 10, 327 (1976).
90. И. А. Бориев, Б. С. Яковлев, Там же, 8, 247 (1974).
91. J. H. Baxendale, J. P. Keene, E. J. Rusburn, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 70, 718 (1974).
92. G. Bakale, E. G. Gregg, R. D. McCreary, *J. Chem. Phys.*, 57, 4246 (1972).
93. J. H. Baxendale, E. J. Basbur, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 70, 705 (1974).
94. Л. В. Лукин, Б. С. Яковлев, ДАН СССР, 224, 381 (1975).
95. R. A. Holroyd, T. E. Gangwer, A. O. Alleen, *Chem. Phys. Letters*, 31, 520 (1975).
96. J. H. Baxendale, B. P. H. Geelen, P. H. G. Sharpe, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 8, 371 (1976).
97. Л. В. Лукин, Автореферат канд. дис. МФТИ, М., 1975.
98. Л. В. Лукин, Б. С. Яковлев, Химия высоких энергий, 11, 419 (1977).
99. G. Bakale, U. Sowada, W. F. Schmidt, *J. Phys. Chem.*, 79, 3041 (1975).
100. J. H. Baxendale, P. H. G. Share, *Chem. Phys. Letters*, 41, 440 (1976).
101. А. А. Балакин, Б. С. Яковлев, Химия высоких энергий, 9, 29 (1975).
102. J. Jortner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 75, 607 (1971).
103. Л. В. Лукин, Б. С. Яковлев, Химия высоких энергий, 12, 125 (1978).
104. J. K. Baird, *Canad. J. Chem.*, 55, 2133 (1977).
105. J. R. Miller, *Chem. Phys. Letters*, 22, 180 (1973).
106. K. I. Zamaraev, R. F. Khairutdinov, *Chem. Phys.*, 4, 181 (1974).
107. E. J. Marschall, M. J. Pilling, S. A. Rice, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 71, 1555 (1975).
108. M. J. Pilling, S. A. Rice, Там же, 71, 1563 (1975).
109. W. Hamill, *J. Phys. Chem.*, 73, 1928 (1969).
110. T. Sawai, W. Hamill, *J. Chem. Phys.*, 52, 3843 (1970).
111. В. М. Бяков, В. И. Гольданский, В. П. Шантарович, ДАН СССР, 219, 633 (1974).
112. J. E. Aldrich, M. J. Bronskill, R. K. Wolff, J. W. Hunt, *J. Chem. Phys.*, 55, 530 (1971).
113. E. Hayon, *Nature Phys. Sci.*, 238, 76 (1972).
114. K. Y. Lam, J. W. Hunt, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 7, 317 (1975).
115. В. М. Бяков, Там же, 8, 283 (1967).
116. О. А. Анисимов, Автореферат канд. дисс. Ин-т химической кинетики и горения, Новосибирск, 1976.
117. О. А. Анисимов, A. M. Raitsimring, Yu. N. Molin, *Proc. IV Int. Conf. on Positron Annihilation*, Helsingør, Denmark, 1976, p. 32.
118. U. Sowada, G. Bakale, K. Yoshino, W. F. Schmidt, *Chem. Phys. Letters*, 34, 466 (1975).
119. G. Bakale, U. Sowada, W. F. Schmidt, *J. Phys. Chem.*, 80, 2556 (1976).
120. K. Funabashi, J. L. Magee, *J. Chem. Phys.*, 62, 4428 (1975).
121. A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 79, 129 (1975).
122. G. J. Schulz, *Rev. Mod. Phys.*, 45, 423 (1973).
123. J. C. Y. Chen, *Adv. Radiat. Chem.*, 1, 245 (1969).
124. L. G. Christophorou, *Chem. Rev.*, 76, 409 (1976).
125. R. P. Blaustein, L. G. Christophorou, *J. Chem. Phys.*, 49, 1526 (1968).
126. Е. Л. Франкевич, Успехи химии, 35, 1161 (1966).
127. G. R. Freeman, *Adv. Chem. Ser.*, 82, 339 (1968).
128. X. С. Багдасарьян, Двухквантовая фотохимия, «Наука», М., 1976.
129. A. Mozumder, *J. Chem. Phys.*, 48, 1659 (1968).
130. A. Hummel, Там же, 48, 3268 (1968).
131. Yu. A. Berlin, V. L. Tatrose, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 3, 97 (1971).
132. S. J. Rzad, P. P. Infelta, J. Warman, R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, 52, 3971 (1970).
133. P. P. Infelta, R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.*, 76, 987 (1972).
134. G. W. Klein, R. H. Schuler, Там же, 77, 978 (1973).
135. I. A. Boriev, B. S. Yakovlev, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 8, 511 (1976).
136. K. Fueki, *J. Chem. Phys.*, 63, 4085 (1975).
137. J. Kroh, J. Piekarska, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, 22, 167 (1974).
138. А. А. Аршакуни, В. М. Бяков, В. И. Пичужкин, В. В. Сараева, Химия высоких энергий, 9, 203 (1975).
139. J. Kroh, E. Hankiewicz, P. Piekarska, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 8, 289 (1976).
140. J. K. Thomas, K. Johnson, T. Klipper, R. Lowers, *J. Chem. Phys.*, 48, 1608 (1968).
141. Yu. A. Berlin, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 8, 305 (1976).
142. A. Mozumder, M. Tachiya, *J. Chem. Phys.*, 62, 979 (1975).