

РАЗВИТИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ СОЛЬВАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА

Бродский А. М., Царевский А. В.

Рассмотрены основные результаты экспериментальных и теоретических исследований избыточных электронов в конденсированных средах. Обсуждена физическая природа локализованных (сольватированных) электронов и особенности химических и электрохимических реакций с их участием.

Библиография — 131 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1693
II. Экспериментальные методы исследования	1695
III. Теоретическое описание	1696
IV. Химические реакции	1706
V. Электрохимические свойства	1708
VI. Основные энергетические характеристики	1710

I. ВВЕДЕНИЕ

В 1808 г. Деви наблюдал явление окрашивания в бронзовый цвет растворов калия в аммиаке (см. [1]). Это, очевидно, было первое описание эффекта, связанного с образованием сольватированного электрона. Приблизительно через пятьдесят лет подобное наблюдение сделал Вейль [2], который традиционно считается первым исследователем необычных физико-химических свойств металл-аммиачных растворов. После работ Вейля интерес к металл-аммиачным растворам постоянно сохранялся, проходя через периоды подъема и спада. Было выяснено, что особые металлоподобные свойства металл-аммиачных растворов обусловлены [3, 4] «отрывом» электрона от металла. В последние десятилетия установлено, что аналогичные по своей природе состояния термализованных избыточных электронов образуются во многих неупорядоченных конденсированных средах, не обладающих собственной электронной проводимостью, под действием излучения или при инжекции (эмиссии) электронов.

Явления, происходящие при введении избыточных электронов в указанные среды, стали предметом пристального внимания исследователей, работающих в ряде разделов физики конденсированных сред, химической физики, радиационной химии и даже биологии. Начиная с 1964 г. по указанной тематике стали регулярно проводиться международные конференции, названные Вейлевскими коллоквиумами. Труды этих конференций, содержащие важную информацию о состоянии работ по исследованию свойств избыточных электронов в конденсированных средах, были опубликованы в [5—10]. Результаты исследований представлены также в книгах и обзора, авторы которых уделяли основное внимание соответственно физико-химическим [11—16], физическим [17—21], химико-физическими и радиационно-химическим [22—28] аспектам проблемы.

Первоначально главное внимание исследователей привлекали локализованные электронные состояния в полярных жидкостях. Такие электроны были названы сольватированными и обозначены символом e_s . Интерес к сольватированным электронам особенно возрос после обнаружения в начале 60-х гг. короткоживущего сольватированного (гидратированного) электрона e_{aq} в воде и водных растворах электролитов [29]. При этом была установлена важнейшая роль e_{aq} в радиационно-химических превращениях и изменении физических свойств облученных водных

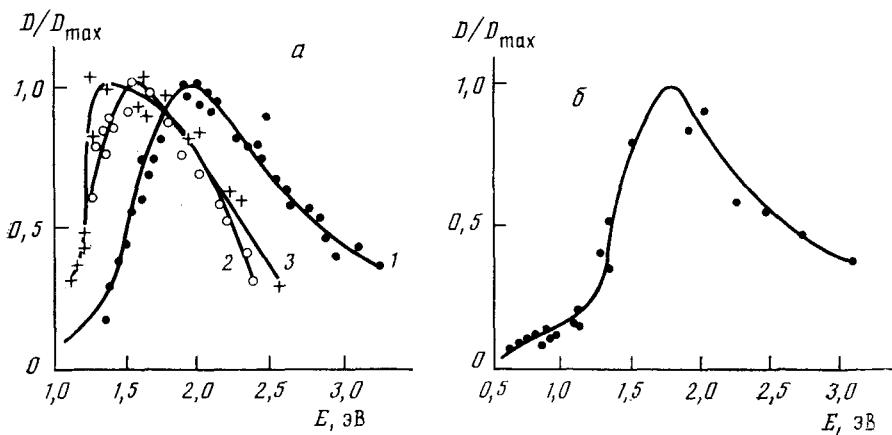


Рис. 1. Спектры поглощения e_s в метаноле при температурах: *a* — 20 (1), 148 (2), 208 (3); *б* — 244° С [44]

систем [23—26]. Имеется ряд гипотез о возможном участии e_{aq} в различных биохимических превращениях [30—34] и в синтезе органических веществ, сопровождавшем связывание азота при зарождении жизни на Земле [26].

Состояния, аналогичные e_s в полярных жидкостях и резко отличающиеся от возбужденных состояний электронов в кристаллах, были обнаружены и исследованы также в неполярных жидкостях — жидких инертных газах и углеводородах [19, 22, 35—39]. Близкими к e_s свойствами обладают электроны, захваченные в стеклообразных матрицах при низких температурах [40]. Полученные обширные экспериментальные данные оказались во многих случаях неожиданными и не укладывались в существующие теоретические схемы. Наряду с e_s были обнаружены и исследованы так называемые «сухие» избыточные электроны, подобные делокализованным электронам проводимости в металлах¹. Были обнаружены также биэлектроны $(e_s)_2$ — системы с двойным зарядом, обладающие специфической реакционной способностью [41]. Синтез последних вызвал особый интерес исследователей в связи с гипотетической возможностью построения на основе их бозе-конденсата сверхпроводников нового типа [42, 43].

Подробно исследованы обладающие многими общими свойствами кривые оптического поглощения сольватированных электронов в различных веществах и их смесях и в растворах. В большинстве случаев эти кривые представляют собой одиночный широкий бесструктурный пик, лежащий в области частот видимого света или ближнего ультрафиолета в зависимости от микроскопической структуры растворителя. Характерные универсальные особенности формы кривых поглощения, на которые мы будем неоднократно далее ссылаться, представлены на рис. 1. Видно, что пик поглощения асимметричен: по мере увеличения энергии сравни-

¹ Исторически сольватированными электронами были названы локализованные равновесные состояния избыточных электронов в полярных средах. Под «сухими» электронами обычно понимают делокализованные состояния избыточных электронов, еще не пришедших в равновесие с «медленной подсистемой» — полярной средой. Отметим, что возможны также делокализованные равновесные состояния избыточных электронов (если отвлечься от протекания химических реакций с участием избыточных электронов), которые называются квазивсвободными электронами. Кроме того, в литературе часто встречается термин «захваченный электрон» (в англоязычной литературе — «trapped») — это неравновесное (квазиравновесное) локализованное состояние электрона в замороженных полярных средах (стеклах). Если еще учесть, что избыточные электроны могут находиться в различных возбужденных состояниях, то становятся понятными терминологические трудности авторов. В дальнейшем изложении термин «сольватированный электрон» (e_s) следует понимать в его первоначальном (исторически) смысле, если особо не оговорено, о каком точно квантовомеханическом состоянии избыточного электрона идет речь. Укажем, что вопросы терминологии достаточно подробно рассмотрены в [23, 28], мы еще вынужденно вернемся к ним в разделе, посвященном рассмотрению энергетических характеристик избыточных электронов.

тельно резкое возрастание поглощения сменяется более медленным спадом. Подобная асимметрия необычна в атомной и молекулярной спектроскопии (если не считать спектров поглощения ряда отрицательных ионов), но находит аналогии в ядерной физике [21]. В частности, по своей форме пик очень напоминает, при соответствующем изменении энергетических масштабов, частотную зависимость фоторасщепления дейтерона. Эта форма пика поглощения, как оказалось, чрезвычайно устойчива; например, в случае воды она почти неизменна при температурах от -4° вплоть до надкритической. Важной особенностью поведения пика поглощения с точки зрения теории является тенденция его смещения с ростом температуры в красную сторону. Из рис. 1 видно, что теми же особенностями обладают и спектры e_s в спирте.

В настоящем обзоре после краткого описания различных методов наблюдения и исследования e_s мы рассмотрим его физическую природу, химические реакции и электрохимическое поведение. При этом особое внимание обращено на своеобразие химических превращений сольватированного электрона, являющегося наиболее активным восстановителем, которые в значительной мере обусловлены возможностью реализации туннельных процессов с участием e_s . Будут также обсуждены особенности термодинамики сольватированного электрона, включая термодинамические соотношения между e_s и квазистабильными «сухими» электронами.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Трудно назвать экспериментальный физико-химический метод, который не был бы использован при исследовании избыточных электронов в конденсированных средах. Это объясняется, конечно, тем, что сольватированные электроны представляют собой уникальный экспериментальный объект — сильно взаимодействующие со средой простейшие анионы, характеризующиеся специфическими спектрами ЭПР и оптического поглощения, легко генерируемые различными способами (импульсными и стационарными), обладающие разнообразными химическими свойствами и, как уже отмечалось выше, принимающие участие во многих физико-химических процессах. Поэтому независимо от того, интересуется ли исследователь квантовой химией, магнитно-резонансными методами анализа, проводимостью, оптикой конденсированных сред, химией растворов, радиационной химией, электрохимией, кооперативными явлениями или другими вопросами, анализ природы и поведения избыточных электронов в различных средах дает ему возможность проверить выбранную методику, получить интересную информацию и критически оценить имеющиеся теоретические схемы.

Значительным преимуществом при исследовании сольватированных электронов (в том числе кинетики превращений e_s) является возможность использования отработанных физических методик, обладающих высокой временной разрешающей способностью. Здесь, в первую очередь, имеются в виду методы оптической спектроскопии и ЭПР, а также получивший развитие в последнее время метод наведенной импульсной электропроводности (и различные модификации и комбинации указанных методов). Наибольшая часть информации о e_s получена путем исследования оптических спектров поглощения с помощью весьма разнообразных методик. Для изучения кинетики сольватации и химических превращений e_s использовали высокоскоростную спектрометрию с временным разрешением до нескольких пикосекунд [45—53] при генерации e_s путем импульсного радиолиза [48, 50—53] и фотолиза [45—47, 49]. Стационарные и наносекундные спектры e_s , генерированных различными способами, исследовали в зависимости от температуры [44, 54], давления [55], агрегатного состояния матрицы (стекло, жидкость, кристалл) и т. д. Имеются сведения о попытках (правда, с отрицательным результатом) наблюдения люминесценций сольватированных электронов [45, 56].

Кроме оптических исследованы ИК- и УФ-спектры систем растворитель — избыточный электрон [57—59]. Весьма перспективными пред-

ставляются комбинированные электрооптические [60], магнитнооптические [61] и эллипсометрические [62, 63] методики. Избыточные электроны изучали также в экспериментах по фотоэмиссии и термоэмиссии из металла в раствор и из раствора в вакуум [64—66]. Проведено много экспериментов по влиянию фотоотжига на спектры e_s [45—53]. В настоящее время можно утверждать, что оптические свойства e_s изучены полнее, чем для любых других центров окраски в конденсированных средах, включая обычные галогенид-ионы. Вместе с тем до сегодняшнего дня нет общепринятой теоретической схемы, объясняющей характерные оптические свойства e_s .

Для исследования ближайшего окружения сольватированных электронов применяли различные импульсные и стационарные методы ЯМР и ЭПР (см. [7—12, 19]). Особенны ценные результаты получены для замороженных систем с помощью метода модуляции спин-эха [67—69]. Метод модуляции спин-эха, специально разработанный [67] для исследования сольватации ионов, уже дал обширную информацию о сольватационных оболочках различных металлических ионов в замороженных электролитах. Однако в случае e_s , согласно [70], к полученным результатам необходимо относиться более осторожно, поскольку при их интерпретации обычно используют эффективные константы спиновых взаимодействий, которые вследствие сравнительно широкого распределения электронной плотности e_s всегда оказываются такими, как будто электрон локализуется в полости даже тогда, когда на самом деле никакого увеличения расстояний между молекулами среды в месте локализации избыточного электрона не происходит.

Имеются примеры использования достаточно редких методов, таких как аннигиляция позитронов (см. [10, 14]), масс-спектрометрический анализ заряженных кластеров типа $(H_2O)_n^-$ в парах [71] и измерение поглощения ультразвука [10, 14]. Некоторые из полученных при этом результатов совершенно не укладываются в известные теоретические схемы, что, впрочем, может быть связано с недостаточной точностью и надежностью избранной экспериментальной методики.

Ясно, что даже краткое описание применяемых экспериментальных методов и полученных результатов заняли бы слишком много места. Поэтому выше мы ограничились упоминанием только основных и наиболее разработанных направлений экспериментальных исследований. Укажем только, что путем анализа природы e_s можно достаточно надежно оценить различные экспериментальные и теоретические подходы в различных областях химической физики.

III. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Вопрос о выборе адекватной модели для описания сольватированного электрона — избыточного локализованного электрона в неупорядоченной, обычно полярной, конденсированной среде — представляет собой сложную и интересную задачу. Всякое продвижение к ее решению является важным не только для специалистов, непосредственно занимающихся сольватированным электроном, но и для общей теории конденсированных сред.

В период с 1940 по 1946 гг. Офф [72] развел первую количественную теорию электрона, сольватированного в аммиаке. Предполагалось, что вокруг электрона в аммиаке образуется сферическая полость радиуса R , причем молекулы аммиака на границе полости создают для электрона эффективную сферическую потенциальную яму с бесконечно высокими стенками. Энергия электрона складывается из положительной кинетической энергии T_e , определяемой с помощью соотношения неопределенности по формуле $T_e = (2\pi\hbar)^2/2mR^2$, и энергии взаимодействия с полем поляризации

$$V = -\frac{e^2}{R} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (1)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость среды, m и e — масса и заряд электрона.

Равновесное значение радиуса R_{eq} соответствует условию минимума полной энергии системы. «Расталкивание» молекул электроном в полости Огга сопоставил с наблюдаемым увеличением удельного объема аммиака при растворении в нем щелочных металлов. При возбуждении светом электрон покидает полость. Пороговая частота Ω поглощаемого сольватированным электроном света определяется из соотношения:

$$\hbar\Omega = T_e + V \quad (2)$$

Полученные Оггом значения частоты Ω , и, главное, большая величина $R_{eq}=20 \text{ \AA}$ явно противоречат эксперименту. Основной причиной этого обстоятельства является, как сейчас стало ясно, завышенное значение кинетической энергии сольватированного электрона в модели потенциальной ямы с бесконечными стенками, плохо описывающей в действительности сравнительно слабо связанные состояния e_s . Однако сама идея об образовании «полости» значительно стимулировала дальнейшие теоретические исследования e_s . По существу, аналогичная схема расчета (с минимизацией, правда, не энергии, а свободной энергии системы электрон — среды), положена в основу современного описания локализованных состояний избыточных электронов в инертных газах [17, 35—39].

Давыдов [73] впервые для описания сольватированных электронов в аммиаке использовал теорию поляронов большого радиуса Ландау — Пекара, развитую ранее [74] для описания электронных состояний в ионных кристаллах. В дальнейшем такой подход применял Дейген [75]. В рамках теории Давыдова — Дейгена, которую ее авторы противопоставляли теории полости Огга, удалось получить согласующиеся с экспериментом количественные значения целого ряда характеристик электрона в аммиаке и, в первую очередь, значение положения максимума полосы оптического поглощения, которое связывали с франк-кондоновским $1s-2p$ -переходом. Данная теория сыграла важную роль в предсказании существования и определения частотной области оптического поглощения короткоживущего гидратированного электрона e_{aq} . На ее основе было сделано много попыток уточнения расчетов энергетических параметров и других характеристик основных и возбужденных состояний сольватированных электронов (см., например, [76]).

Наиболее часто в теории сольватированного электрона рассматривают схему расчета, в которой в качестве коллективных возбуждений выступают продольные оптические фононы. Возникновение подобных коллективных возбуждений связано с движением системы диполей, изменяющих свою ориентацию при введении в систему заряда. Непосредственное использование теории взаимодействия электронов с фононами возможно лишь в случае слабых взаимодействий с помощью аппарата теории возмущений. Для теории сольватированных электронов наиболее интересен другой предельный случай — сильного взаимодействия. Для этого был развит особый подход, основным элементом которого является использование аналога часто применяемого в квантовой химии метода самосогласованного поля Хартри.

Одна из наиболее последовательных и наглядных схем представления указанного подхода состоит в следующем [77]. Полный вектор состояния системы $|\Psi\rangle$ приближенно выражает в виде прямого произведения вектора состояния $|\varphi\rangle$, зависящего только от электронных параметров, и вектора состояния $|\chi\rangle$, зависящего только от характеристик фононного поля:

$$|\Psi\rangle = |\varphi\rangle |\chi\rangle \quad (3)$$

При этом точный гамильтониан системы H

$$H = H_0^{el} + H_0^{ph} + \sum_{\mathbf{q}} (Q_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}} + Q_{\mathbf{q}}^* a_{\mathbf{q}}^* e^{-i\mathbf{qr}})$$

заменяют на приближенный гамильтониан \tilde{H} , явно зависящий от времени t :

$$\tilde{H} = H_0^{el} + H_0^{ph} + \sum_{\mathbf{q}} [Q_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}}(t) + Q_{\mathbf{q}}^* a_{\mathbf{q}}^* \rho_{\mathbf{q}}^*(t)] + \sum_{\mathbf{q}} [Q_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}}(t) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} + Q_{\mathbf{q}}^* A_{\mathbf{q}}^*(t) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}] + F(t) \quad (4)$$

где суммирование ведется по волновым векторам фононов \mathbf{q} ; H_0^{el} , H_0^{ph} — гамильтонианы невзаимодействующих электрона и фононов соответственно; $Q_{\mathbf{q}}$ — форм-фактор электрон-фононного взаимодействия², $a_{\mathbf{q}}$ ($a_{\mathbf{q}}^*$) — оператор уничтожения (рождения) фонона; $\rho_{\mathbf{q}}(t)$, $A_{\mathbf{q}}(t)$, $F(t)$ — некоторые (неоператорные) функции времени; знак «*» означает комплексное сопряжение. Из условия наименьшего отклонения \tilde{H} от H , которое формулируется как требование минимума функционала $\langle \Psi | (\tilde{H} - H)^2 | \Psi \rangle$ на всех векторах состояния $|\Psi\rangle$ типа (3), вытекает, что должны иметь место равенства:

$$\begin{aligned} \rho_{\mathbf{q}}(t) &= \int \varphi^*(\mathbf{r}, t) \cdot \varphi(\mathbf{r}, t) \cdot e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d^3r \\ \varphi(\mathbf{r}, t) &= \langle \mathbf{r} | \varphi(t) \rangle \\ A_{\mathbf{q}}(t) &= \langle \chi | a_{\mathbf{q}} | \chi \rangle \\ F(t) &= - \sum_{\mathbf{q}} [Q_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}}(t) \cdot \rho_{\mathbf{q}}(t) + Q_{\mathbf{q}}^* A_{\mathbf{q}}^*(t) \cdot \rho_{\mathbf{q}}^*(t)] \end{aligned} \quad (5)$$

В гамильтониане (4) при рассмотрении основного состояния можно отбросить c -числовое слагаемое $F(t)$, не зависящее от координат и импульсов электрона и фононов, так как его сохранение приводит только к несущественному при рассмотрении стационарных состояний изменению фазы волновой функции. Из (4), (5) можно получить динамические уравнения, которые удобно записывать для волновой функции $\varphi(\mathbf{r}, t)$ электронов в шредингеровском представлении и для фононных операторов $a_{\mathbf{q}}$ в гейзенберговском представлении:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} &= \left\{ H_0^{el} + \sum_{\mathbf{q}} [Q_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}}(t) \cdot e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} + Q_{\mathbf{q}}^* A_{\mathbf{q}}^*(t) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}] \right\} \varphi \quad (6) \\ i\hbar \frac{\partial a_{\mathbf{q}}(s)}{\partial t} &= [\tilde{H}, a_{\mathbf{q}}] = \hbar \omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} + Q_{\mathbf{q}}^* \rho_{\mathbf{q}}^*(t) \end{aligned}$$

где $\omega_{\mathbf{q}} = \omega$ для оптических фононов, $\omega_{\mathbf{q}} = C_s q / \hbar$ для акустических фононов.

В системе уравнений (6) электронное (фононное) поле зависит от фононного (электронного) поля только через средние значения соответствующих операторов, аналогично тому, как это имеет место в методе Хартри. Второе из выражений (6) представляет собой уравнение для осциллятора в присутствии внешней силы. В подобном случае удобным оказывается базис так называемых когерентных состояний, которые остаются в процессе развития системы во времени когерентными, т. е. каждое когерентное состояние переходит в определенное соответствующее ему когерентное состояние. Выбирая в рассматриваемой гейзенберговском представлении в момент времени $t = -\infty$ когерентное состояние с собственным значением оператора $a_{\mathbf{q}}$, равным $\alpha_{\mathbf{q}}$, имеем

$$a_{\mathbf{q}}(t) | \alpha_{\mathbf{q}} \rangle = \alpha_{\mathbf{q}}(t) | \alpha_{\mathbf{q}} \rangle, | \alpha_{\mathbf{q}} \rangle = \sum_{n_{\mathbf{q}}=0}^{\infty} \frac{\alpha_{\mathbf{q}}^{n_{\mathbf{q}}}}{n_{\mathbf{q}}!} | n_{\mathbf{q}}(t) \rangle \cdot e^{-|\alpha_{\mathbf{q}}|^2/2} \quad (7)$$

² В «классической» теории полярона форм-фактор $Q_{\mathbf{q}}$ имеет вид $Q_{\mathbf{q}} = -i \left(\frac{\pi \alpha_F}{V} \right)^{1/2} \times \left(\frac{\hbar \omega^3}{m} \right)^{1/4} q^{-1}$, где α_F — безразмерная константа связи (Фрелиха) $\alpha_F = (\varepsilon_{\infty}^{-1} - \varepsilon_0^{-1}) \frac{e^2}{\hbar \omega} \times \left(\frac{m \omega}{\hbar} \right)^{1/2}$, ω и \mathbf{q} — частота и волновой вектор оптического фонона, ε_{∞} и ε_0 — высокочастотная и статическая диэлектрическая проницаемости среды, V — объем системы. Если рассматриваются взаимодействия с акустическими фононами, то $\omega = \omega(q) = C_s q / \hbar$, $Q_{\mathbf{q}} = -i \sigma \left(\frac{\hbar q}{2MC_s V} \right)^{1/2}$, где C_s — скорость звука, M — масса элементарной ячейки, σ — константа деформационного потенциала.

где $|n_{\mathbf{q}}(t)\rangle$ — состояние с заданным числом фононов с волновым вектором \mathbf{q} . Учитывая, что фононы с различными \mathbf{q} в рассматриваемом приближении независимы, вместо второго операторного уравнения системы (6) достаточно рассматривать обычное дифференциальное уравнение для входящих в первое уравнение (6) средних значений $a_{\mathbf{q}}$ по когерентным состояниям:

$$A_{\mathbf{q}}(t) \equiv \langle \alpha_{\mathbf{q}} | a_{\mathbf{q}} | \alpha_{\mathbf{q}} \rangle \quad (8)$$

Таким образом, второе из уравнений (6) заменяется на уравнение для классического поля $A_{\mathbf{q}}(t)$. Решение этого уравнения имеет вид:

$$A_{\mathbf{q}}(t) = A_{\mathbf{q}}^0 \cdot e^{-i\omega t} - i\hbar^{-1} Q_{\mathbf{q}}^* \int_{-\infty}^t e^{i\omega(t'-t)} \rho_{\mathbf{q}}^*(t') dt' \quad (9)$$

В большинстве проделанных до настоящего времени расчетов используются (явно или неявно) два следующих дополнительных предположения. Во-первых, отбрасывается первое слагаемое в правой части (9), что можно интерпретировать как отказ от учета влияния на e_s свободных реальных фононов, возникающих в среде даже в равновесном случае из-за теплового возбуждения. Во-вторых, делается адиабатическое приближение, состоящее в замене в подынтегральном выражении (9) значения $\rho_{\mathbf{q}}^*(t')$ на $\rho_{\mathbf{q}}^*$ — среднее по финитной траектории рассматриваемого основного электронного состояния. Справедливость последнего приближения мотивируется различными временными масштабами движений инерционной фононной и быстрой электронной подсистем.

После замены суммирования на интегрирование по обычному правилу задача отыскания стационарной электронной функции сводится к решению задачи на собственные значения для нелинейного интегро-дифференциального оператора:

$$E^e \varphi(\mathbf{r}) = [H_0^e - V_{sc}(\mathbf{r}, \varphi(\mathbf{r}))] \varphi(\mathbf{r}) \quad (10)$$

где

$$V_{sc}(\mathbf{r}, \varphi(\mathbf{r})) = \int d^3r' [|\varphi(\mathbf{r}')|^2 z(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] \\ z(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{8\pi^3} \int d^3q \left\{ \frac{|Q_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} \cos [\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \right\}$$

После решения сформулированной выше задачи на собственные значения полную энергию системы можно представить в виде

$$E = E^e + E^m \quad (11)$$

где E^m — энергия реорганизации:

$$E^m = \left\langle \alpha \left| \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega a_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}} \right| \alpha \right\rangle = \sum_{\mathbf{q}} \frac{|Q_{\mathbf{q}}|^2 \cdot |\rho_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar\omega} = \\ = \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' [|\varphi(\mathbf{r}) \cdot \varphi(\mathbf{r}')|^2 z(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] = \frac{1}{2} \int d^3r \varphi^*(\mathbf{r}) V_{sc} \varphi(\mathbf{r}) \quad (12)$$

При подсчете E^m использовано выражение (9) для $A_{\mathbf{q}}$ без учета свободных фононов.

Непосредственное решение уравнения (10) с подстановкой в него того или иного конкретного выражения для $z(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ представляет собой весьма сложную задачу, решаемую обычно вариационными методами.

Вопрос о границах применимости многочисленных приближений, введенных при изложенном выше описании сильной связи электронов с фононами, достаточно сложен. Прежде всего приближение самосогласованного поля типа Хартри, как известно, не может быть охарактеризовано как разложение по какому-либо безразмерному малому параметру, оно оправдано в определенных конкретных случаях только как результат некоторых численных сокращений. Можно лишь утверждать, что подобное приближение заведомо применимо при большом числе фононов или, что то же самое, при больших температурах T в рассматриваемой си-

стеме, поскольку в базисе когерентных состояний при этом получится правильный классический предел для фононных уравнений. Использованное дополнительное адиабатическое приближение заведомо не может быть оправдано при описании электронных возбужденных состояний вблизи границы непрерывного спектра. Вопрос о способах расчета возбужденных состояний с помощью рассматриваемой вариационной процедуры остается вообще открытым. Для ее последовательной реализации необходимы пока не известные выражения для волновых функций более высоколежащих состояний. Косвенные оценки разности энергий возбужденных и основного состояний, которые в принципе возможны, являются весьма неточными. Часто, ссылаясь на адиабатичность, возбужденные состояния при оптических переходах рассчитывают, используя гамильтониан основного состояния. Такой подход с полным основанием оспаривается в работе [78].

К приведенным в цитированных работах соображениям следует добавить, что при рассмотрении оптических переходов нельзя, как это часто делается, просто отбрасывать в (4) зависящие от времени t c -числовые слагаемые $F(t)$, которые различны в разных состояниях. Существенным является то обстоятельство, что теория должна количественно учитывать эффекты, возникающие из-за неупорядоченности среды. Последовательный учет этих эффектов, а также микроскопических взаимодействий, символически введенных в (4), остается в рамках поляронных моделей пока делом будущего.

В связи с неопределенностью исходных предпосылок теории особую важность представляет сравнение вытекающих из нее выводов с экспериментальными данными. Как уже говорилось, было сделано много попыток непосредственного применения теории полярона большого радиуса, в которой взаимодействие с продольными оптическими фононами задается гамильтонианом Фрелиха и отсутствуют микроскопические взаимодействия, для описания сольватированных электронов (см. [73—76] и ссылки в последней работе). Однако эта теория оказалась не в состоянии объяснить многие свойства сольватированных электронов. С ее помощью не удалось истолковать форму кривой оптического поглощения, температурную зависимость положения максимума этой кривой, влияние фазового состояния и давления среды³.

Принципиальные вопросы механизма сольватации электрона исследованы экспериментально в цикле работ [80—82]. Авторы изучали оптические спектры e_s в смесях ассоциированных полярных жидкостей, обладающих различными или близкими значениями диэлектрической проницаемости, а также изменения спектров e_s при разбавлении полярных жидкостей нейтральным по отношению к ассоциации неполярным растворителем. Важнейшим результатом является вывод о наличии корреляций свойств e_s с микроструктурой смесей и об отсутствии зависимости спектральных характеристик e_s от макроскопических параметров системы (диэлектрической проницаемости, плотности и т. д.). Основываясь на своих экспериментальных данных, авторы [80—82] утверждают, что определяющими для механизма сольватации электрона являются собственные структурные элементы среды — комплексы с водородными связями различных молекул или самоассоциаты, которые выступают в роли ловушек электронов. Основной причиной уширения спектра является распределение e_s по различным ассоциатам [82].

В дальнейшем предложенный в [80—82] подход был распространен на разбавленные растворы аммиака в различных алканах. При этом было обнаружено и изучено оптическое поглощение, отвечающее фото-возбуждению электронов, локализованных на ассоциатах полярных молекул. Интересен сам факт сольватации электрона при очень малых концентрациях полярного компонента в смеси ($\sim 0,1$ мол. %). При этом спектр e_s и в отсутствие полярности среды остается почти таким же, как в чистом NH_3 . Сольватированные электроны в таких системах, вероятно,

³ Вопрос о влиянии температуры и давления на оптические спектры не решен окончательно даже для классического случая поляронов большого радиуса [79].

можно рассматривать как аналог избыточных электронов в парах полярных жидкостей [83], и тогда спектр e_s позволяет судить об энергетических характеристиках электрона в «изолированном» кластере полярных молекул.

Вытекающая из анализа экспериментальных данных необходимость учета в теории сольватированного электрона влияния специфических химических взаимодействий e_s со средой привела к развитию полуконтинуальных моделей. В таких моделях кроме дальнодействующих взаимодействий e_s с длинноволновыми фононами учитываются, в основном феноменологически, взаимодействия с молекулами ближнего окружения — сольватной оболочкой. Анализ таких моделей и встречающихся при их использовании трудностей в интерпретации экспериментальных данных, прежде всего, спектров поглощения e_s , приведен в [22].

Трудности, возникающие при рассмотрении взаимодействия электрона с растворителем как единой континуальной системой, послужили стимулом для развития альтернативных теоретических моделей, в основе которых лежат микроскопические взаимодействия e_s с кластерами — небольшим числом молекул, окружающих электрон. Эти кластеры исследуют методами квантовой химии. Подобные расчеты e_s иногда называют расчетами электрона *ab initio*. Если использовать терминологию физики твердого тела, то кластерные модели наиболее близки к моделям поляронов малого радиуса. В силу особенностей неупорядоченной среды туннельный перескок электрона здесь затруднен, поскольку эквивалентная позиция может оказаться расположенной достаточно далеко. Если характерное время каких-либо процессов с участием e_s , например оптических переходов, меньше характерного времени перескоков, то последними при изучении данных процессов вообще можно пренебречь, т. е. считать электрон фиксированным на определенном молекулярном кластере.

В одной из первых работ в этом направлении [84] в рамках упрощенного варианта теории молекулярных орбиталей были рассчитаны состояния избыточного электрона в системах димеров воды и аммиака при определенной, фиксированной геометрии молекул в димерах. Для энергий возбуждения, отождествляемых с разностью энергий низшей и высшей орбиталей, были получены значения $\hbar\Omega=2,5$ эВ в случае H_2O и 1,63 эВ в случае NH_3 .

Первые квантовохимические расчеты e_s выявили и основные встречающиеся трудности. Оказалось, что 1) состояние e_s в димерной модели малоустойчиво по отношению к выходу электрона в квазисвободное состояние и 2) электрон (особенно в возбужденном состоянии) не локализован в пределах кластера. Для устранения этих трудностей в последующих работах были рассмотрены кластеры, состоящие из большого числа молекул, а также предприняты попытки учета влияния диэлектрического континуума вне сольватной сферы (кластера). Подобные расчеты *ab initio* для кластеров, состоящих из четырех молекул воды или аммиака, были проведены в работах [85, 86]. В них не только была получена большая числовая информация, в общем согласующаяся с экспериментальными данными (имеются в виду энергии оптических переходов $\hbar\Omega$ и геометрические размеры кластеров), но и обсужден вопрос об устойчивости состояний e_s . Оказалось, что суммарная энергия E_s представляет собой разность двух величин: выигрыша энергии при локализации (захвате) электрона в кластере оптимальной конфигурации и затраты энергии, необходимой для образования такого кластера (или дефекта). Суммарная энергия сольвации E_s положительна, хотя и не велика [86].

Однако, на наш взгляд, полученные величины энергетического выигрыша при сольвации электрона сравнимы с точностью расчета, и поэтому вопрос об устойчивости кластеров (т. е. о его существовании в паровой фазе) следует пока считать открытым. Работы [85, 86], подтвердили и не устранили трудностей, возникающих в квантовохимических моделях в связи с большим эффективным радиусом e_s в возбужденном со-

стоянии. Этот результат заставляет с большой долей скепсиса относиться к расчетам характеристик возбужденных состояний e_s , поскольку для таких состояний существенными должны быть взаимодействия электрона с молекулами второй сольватной оболочки.

Очевидным недостатком указанных работ является полное игнорирование взаимодействий электрона со средой, окружающей кластер. Такие взаимодействия должны приводить по крайней мере к двум эффектам, во-первых, за счет влияния среды должны размываться дискретные линии спектра поглощения кластера e_s (или видоизменяться соответствующие вибронные полосы); во-вторых, наличие среды может (например, по полярному механизму) привести к увеличению устойчивости локализованных состояний e_s .

В работе [87] предложена конфигурационная модель e_{aq} . Методом ЛКАО были рассчитаны состояния иона H_2O^- , находящегося в поле взаимодействующих друг с другом шести диполей, которые представляют собой молекулы первой сольватной оболочки. В зависимости от ориентации диполей определяли локальные минимумы энергии кластера, отвечающие основному электронному состоянию e_s . Затем для каждого из таких локальных минимумов энергии кластера находили «франк-кондоновские» возбужденные состояния e_s . Разности этих энергий должны отвечать линии спектра оптического поглощения такого кластера в вакууме. Принципиально новым шагом в работе [87] надо считать попытку количественного расчета не только основных характеристик полосы оптического поглощения e_s , но и зависимости спектра от температуры и давления.

Для описания спектра поглощения сольватированного электрона авторы [87], по-видимому, впервые в подобного рода квантохимических расчетах, привлекли общую теорию поглощения света примесной частицей в среде. Эта общая теория, развитая в [88], связывает уширение дискретных линий с взаимодействием электрона с оптическими фононами среды. Анализ спектра e_{aq} в рамках конфигурационной модели показал, что в зависимости от расположения (ориентации) диполей первой сольватной оболочки имеется несколько групп устойчивых «основных» состояний e_{aq} (т. е. локальных минимумов энергии основного электронного состояния). Каждому из этих основных состояний соответствует свое «франк-кондоновское» возбужденное состояние. Обнаружено, что энергии франк-кондоновских переходов в среднем уменьшаются при росте энергии «основного» состояния. Это обстоятельство объясняет эффект красного температурного смещения максимума поглощения: при увеличении температуры заполняются все более высокие «основные» состояния, которым отвечает поглощение в более длинноволновой области. Взаимодействие кластера со средой приводит к размыванию дискретных линий спектра, и возникает бесструктурная спектральная полоса, смещающаяся при росте температуры влево по оси частот. Поскольку ширина полосы в основном связана с расположением изначально дискретных линий, ее зависимость от температуры может не следовать предсказываемой полярной теорией пропорциональной зависимости $\sim (\varepsilon_{\infty}^{-1} - \varepsilon_0^{-1})$ [76]. То же относится и к асимметрии полосы.

Очевидным возражением против модели [87] могли бы стать экспериментальные данные по ЭПР-спектрам e_s , указывающие (при обычной интерпретации) на симметричность распределения электронной плотности по 4—6 протонам ближайшего окружения. Авторы [87] однако учили это возможное возражение и провели в своей модели анализ ЭПР-спектра e_s . Неожиданным выводом из этого анализа является заключение о возможной эквивалентности протонов с точки зрения ЭПР-спектроскопии при явной геометрической несимметричности расположения молекул в конфигурационной модели (напомним, что предполагается изначальная локализация электрона в кластере на одной центральной молекуле H_2O). Обнаруженную неоднозначность воспроизведения геометрической структуры e_s по данным ЭПР следует иметь в виду и при интерпретации сложных экспериментов по спин-эху (см. также [70]). К сожалению,

авторы [87] не продолжили аналогичный анализ e_s применительно к другим средам, и поэтому остается неясным, являются ли механизмы красного сдвига, уширения и асимметрии полосы оптического поглощения e_{aq} , предложенные в [87], универсальными для всех (или большинства) растворителей или они действительны только в случае H_2O .

Попытка учета диэлектрического континуума предпринята и в работе [89], автор которой переформулировал обычную задачу самосогласованного поля в терминах потенциала Хартри и включил соответствующий поляронный вклад в минимизируемый функционал энергии при квантовохимическом расчете отрицательно заряженного кластера, состоящего из четырех молекул среды. Расчет еще раз подтвердил выводы о неустойчивости состояния e_s в газовой фазе, о большом радиусе электронного облака, захватывающего соседние с кластером молекулы среды, и о почти полной делокализации электрона в возбужденном состоянии. К сожалению, в [89] не был рассмотрен вопрос о форме полосы поглощения и о ее зависимости от температуры. Качественно уширение полосы было объяснено наличием различных по геометрии кластеров, т. е., как и обычно для кластерных моделей, предполагается гетерогенным механизмом уширения полосы.

Следует отметить, что неэмпирический расчет отрицательно заряженного кластера, включающего 4–6 молекул, находится на пределе возможностей современных ЭВМ, поэтому ряд естественных вопросов, например об ИК-спектрах таких кластеров или о константах взаимодействия дополнительного электрона с внутримолекулярными колебаниями, остается пока без ответа. Необходимо еще раз подчеркнуть, что используемые при изучении e_s методы квантовой химии дают только более или менее приближенные результаты и надеяться получить с их помощью ответы на все вопросы было бы наивно. Основным источником информации остается все же эксперимент⁴.

Сложные проблемы, возникающие при сопоставлении различных теоретических схем расчета e_s , наличие большого числа параметров и неоднозначности исходных данных вызвали появление работ, в которых структуру e_s изучали с помощью не связанных или слабо связанных с модельными представлениями методов анализа оптических спектров [22, 90–95]. Подобный анализ свидетельствует прежде всего о короткодействующем характере взаимодействий, приводящих к локализации e_s и позволяет трактовать оптическое поглощение как переход электрона из связанного состояния в континуум.

Наиболее убедительным подтверждением реализации перехода из связанного состояния в континуум нам представляются результаты анализа спектров поглощения с помощью оптических правил сумм, вириальной теоремы и пороговых формул [22, 90–95]. Еще в работе [96] было замечено, что область характерного пика поглощения сольватированного электрона соответствует почти предельному значению силы осциллятора. Отсюда можно было сделать вывод, что по крайней мере данный пик отвечает переходу e_s в континуум. Подробный анализ экспериментальных результатов на основе разнообразных правил сумм и безмодельных пороговых формул [22] достаточно убедительно показывает, что оптический участок спектра поглощения сольватированного электрона действительно отвечает переходу «связанное состояние — континуум». При этом более низкоэнергетические участки спектра могут в некоторых конкретных случаях отвечать вкладам переходов «связанное состояние — резонансный уровень». Весьма существенны вклады таких переходов, по-видимому, в случае электрона в аммиаке. Выводы обзора [22] и опубликованных позднее работ [92–95] по анализу моментов (оптических) спектральных кривых поглощения сольватированного электрона в основ-

⁴ В связи с этим нельзя не упомянуть снова работу [62], в которой при эллипсометрическом исследовании e_s в гексаметилфосфортиамиде обнаружено изменение частоты колебаний неполярной связи C—H, и не отмечено какого-либо влияния избыточных электронов на полярные связи C—N и P=O. Эта информация заставляет во многом пересмотреть исходные посылки для построения кластерных моделей.

ном согласуются между собой. Существенной особенностью работ [92—95] было обсуждение в них влияния температуры системы на правила сумм.

Одним из важнейших выводов из безмодельного анализа оптических спектров поглощения сольватированных электронов с помощью правил сумм и пороговых формул является вывод о короткодействующем характере взаимодействий, удерживающих электрон в локализованном состоянии [22]. Непосредственным следствием этого вывода явилась попытка описать оптические спектры сольватированного электрона в рамках модели стационарного короткодействующего потенциала. Первой работой, основанной на подобном подходе, была, по-видимому, работа [97], в которой радиальная зависимость потенциала представлялась в виде прямоугольной ямы, характеризуемой двумя параметрами. Такой подход имеет определенные общие черты с моделью полости, принятой еще в 40-х гг. в работах Огга.

В работах, суммированных в [22], рассматривался так называемый потенциал нулевого радиуса с одним параметром, непосредственно выражаемым через величину, имеющую прямой физический смысл, а именно через энергию связанного состояния электрона. Потенциал нулевого радиуса, активно используемый в ядерной физике, имеет смысл предела потенциала прямоугольной ямы (в нулевой сферической гармонике), когда ширина ямы стремится к нулю, а глубина к бесконечности так, что единственный стационарный уровень (или антисвязанное состояние) не изменяется. Подобным образом хорошо описываются системы в короткодействующем потенциальном поле, энергия которых близка к порогу непрерывного спектра.

Можно провести полезные для конкретных систем с сольватированными электронами обобщения потенциала нулевого радиуса на случай нескольких связанных состояний, в том числе состояний с высшими угловыми моментами. Число «подгоночных» параметров можно увеличить, переходя к потенциалам конечного радиуса. В случае потенциала нулевого радиуса зависимость сечения σ фотоиндуцированного перехода «связанное состояние — континуум» от частоты падающего света Ω и энергии начального состояния E_i выражается простой формулой:

$$\sigma(\Omega, E_i) = \frac{32\pi^2 e^2}{3c\hbar} k_i \left(\frac{k_f}{k_f^2 + k_i^2} \right)^3 \quad (13)$$

$$\hbar^2 k_i^2 = 2m |E_i|; \quad \hbar^2 k_f^2 = 2m (E_i + \hbar\Omega)$$

Формула (13) во многих случаях весьма хорошо передает основные особенности главного пика поглощения сольватированного электрона. Например, согласно (13), должна иметь место линейная зависимость со строго определенным коэффициентом между коэффициентами экстинкции ϵ_m в максимуме поглощения (который пропорционален $\sigma(\Omega_m)$) и обратной частотой Ω_m^{-1} , отвечающей максимуму поглощения. Соответствующая теоретическая кривая вместе с экспериментальными точками для ряда веществ [90] приведена на рис. 2. Единственное отклонение экспериментальных точек от теоретической прямой, превосходящее погрешность эксперимента, наблюдается в случае электрона в аммиаке. Это обстоятельство связывают [90] со сравнительно большой величиной области взаимодействия (наличием «полости») в случае аммиака. Согласие с экспериментом может быть достигнуто, если принять, что размеры этой «полости» в аммиаке лежат в пределах 1—2 Å. Очень хорошо также выполняется [22] вытекающее из (13) соотношение между Ω_m и пороговой энергией:

$$\hbar\Omega_m \approx 2 |E_i| \quad (14)$$

Полезно привести результаты анализа выражения для поляризуемости сольватированного электрона α . В общем случае движения локализованного электрона с энергией E_i во внешнем потенциальном поле оно имеет вид:

$$\alpha = K \frac{e^2 \hbar^2}{m E_i^2} \quad (15)$$

где K — численный множитель. В случае потенциала нулевого радиуса множитель K принимает для основного $1s$ -состояния наименьшее значение $K=1/16$, а для дальнодействующего потенциала кулоновского типа эта величина в 70 раз больше и равна $9/2$. Для остальных монотонных потенциалов K лежит в интервале между $1/16$ и $9/2$. На рис. 3 сопоставлены величины поляризуемости, полученные с использованием правила сумм [22] для электронов в различных средах, и теоретическая зависимость 15 при $K=1/16$. Хорошее согласие данных служит важным дополнительным свидетельством в пользу короткодействующего характера взаимодействий, способствующих локализации электрона в сольватированном состоянии.

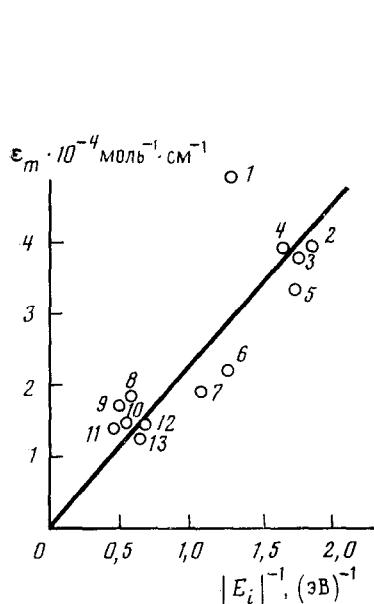


Рис. 2

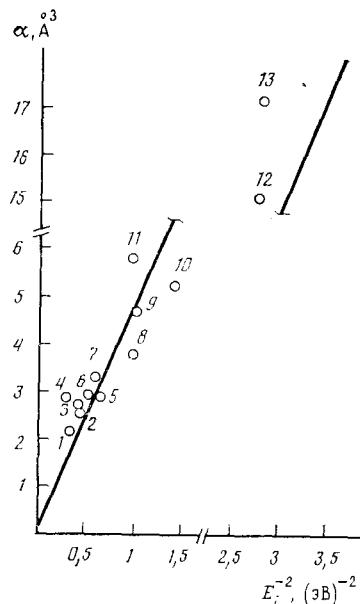


Рис. 3

Рис. 2. Коэффициент экстинкции в максимуме поглощения как функция $|E_i|^{-1}$. Прямая линия — теоретическая зависимость, которая отвечает модели потенциала нулевого радиуса; точки — эксперимент: 1 — аммиак, 2 — диэтиловый эфир, 3 — метилтетрагидрофуран, 4 — тетрагидрофуран, 5 — диметоксигетан, 6 — 1,3-пропилендиамин, 7 — этилендиамин, 8 — вода, 9 — метанол, 10 — этанол, 11 — этиленгликоль, 12 — изопропанол, 13 — *n*-пропанол [44].

Рис. 3. Зависимость поляризуемости α от E_i^{-2} . Теоретическая прямая линия отвечает модели потенциала нулевого радиуса; точки — эксперимент: 1 — метанол, 2 — *n*-пропанол, 3 — этанол, 4—10 М КОН, 5 — диэтиленгликоль, 6 — *n*-бутианол, 7 — изобутианол, 8 — изо-пропанол, 9 — вода (25°C), 10 — 2-аминоэтанол, 11 — вода (-4°C), 12 — *N,N*-диметиламинопропиламин, 13 — диэтилентриамин [44].

Как бы хорошо ни описывалось поведение сольватированного электрона с помощью модели потенциала нулевого радиуса, такое описание является заведомо неполным, так как оно не учитывает влияния многочастичных эффектов. Однако именно эти эффекты определяют такие интересные явления, как зависимость формы и положения пика поглощения в оптическом интервале частот от структуры среды и температуры, а также проявление поглощения в инфракрасной области, связанного с модификацией коллективных мод из-за введения в среду избыточного электрона. Они влияют и на кинетику процессов с участием сольватированного электрона.

Вопрос об учете многочастичных эффектов в теории сольватированного электрона неоднократно ставился в литературе. Наиболее часто задача рассматривалась прямолинейным образом, который основан на записи гамильтониана H с учетом взаимодействия и динамики движения всех частиц в рассматриваемой системе или, по крайней мере, в достаточ-

но больших кластерах. Один из примеров такого подхода содержится в работе [98]. При подобном подходе неизбежно введение недостаточно обоснованных приближений и предположений модельного характера, даже при использовании для расчетов больших компьютеров. Не отвергая значения соответствующих работ, мы все же сомневаемся в том, что на этом пути можно добиться реальных успехов, в частности объяснить наблюдаемые простые и универсальные закономерности поведения спектров сольватированных электронов.

Более перспективным нам представляется другой подход, который отвечает схеме рассуждений, активно и успешно используемой в современной физике конденсированных сред. Согласно такой схеме, короткодействующие взаимодействия, которым соответствуют наибольшие изменения энергии системы при внесении в нее сольватированного электрона, считаются заданными и параметризованными с помощью конечного числа параметров, которые в принципе можно вычислить методами квантовой химии. В качестве таких параметров в случае сольватированного электрона могут быть использованы параметры потенциала нулевого радиуса или сепарабельного потенциала. В то же время дальнодействующие взаимодействия рассматриваются как взаимодействия с длинноволновыми низкоэнергетическими коллективными возбуждениями неупорядоченных сред. Именно такие взаимодействия определяют, например, температурные эффекты при постоянной плотности, а также основные кинетические закономерности рассматриваемых явлений. Описанный подход имеет много общего с упоминавшейся выше полуконтинуальной моделью, только разделение взаимодействий производится в соответствии с их энергетическими, а не пространственными масштабами. Попытка реализации указанного выше подхода для выяснения температурной зависимости оптических спектров сделана в нашей работе [99].

IV. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Химические реакции e_s в воде, спиртах, кетонах и других полярных жидкостях особенно подробно изучались в радиационной химии сольватирующих соединений. Соответствующие реакции описаны в ряде монографий [16, 19—21, 71], и мы на них подробно останавливаться не будем. В последние годы много внимания уделяли детальному механизму и другим особенностям реакций e_s в смесях различных растворителей и реакциям стабильных e_s с рядом соединений, растворенных в таких жидкостях, как аммиак, амины, гексаметилфосфотриамид.

В качестве важнейших примеров рассмотрим сначала бимолекулярную и мономолекулярную реакции сольватированных электронов с водой:



В чистом аммиаке аналогичные реакции



практически не идут, и e_s является весьма стабильным. Кинетические и термодинамические характеристики реакций (16) и (17) приведены ниже (при комнатной температуре):

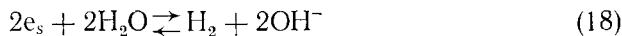
Реакция	k , л/моль с	H° , кДж/моль	ΔS° , Дж/моль·К
(16a)	$5 \cdot 10^9$	—397	—12
(16b)	10^3	10	—48
(17a)	$\ll 1$	—168	—466
(17b)	$\ll 1$	125	—272

Кинетические данные для реакций взяты из работы [16], термодинамические — из работы [100].

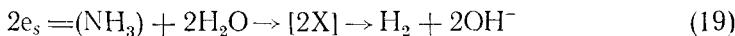
Таким образом, причиной отсутствия заметных реакций e_s в аммиаке являются не термодинамические, а кинетические факторы. Высокая абсо-

лютная величина энтропии сольватированного электрона в аммиаке $|S^\circ| = 169$ Дж/моль·К [101] (энтропия гидратированного электрона $|S^\circ| = 13$ Дж/моль·К) приводит, согласно теории активированного комплекса, к высокой энергии активации реакций e_s в аммиаке [100—103].

Указанные аргументы должны были бы также свидетельствовать о малой вероятности реакции электрона, сольватированного в аммиаке, с примесями воды ($\Delta H^\circ = 52$ кДж/моль, $\Delta S^\circ = -316$ Дж/моль·К) [103]:



Возможность протекания эндотермической мономолекулярной реакции здесь, по-видимому, исключается. Однако как показали прямые эксперименты [104—106], электрон в аммиаке реагирует с добавками воды с заметной скоростью, что до настоящего времени не нашло однозначного объяснения. Предполагают [103], что причиной ускорения этой реакции является образование неизвестного промежуточного продукта X по схеме:



Указания на образование промежуточных продуктов при реакции e_s с водой были получены ранее в экспериментах по фланш-фотолизу со сдвигом во времени по отношению к первоначальному импульсу дополнительной более низкочастотной подсветкой [107, 108]. Предполагалось, что подобными продуктами могут быть образующийся путем рекомбинации двух сольватированных электронов биэлектрон ($e_s)_2$ и, в натрий-аммиачном растворе, нейтральный комплекс (Na^+e_s) , обладающий значительно большими размерами, чем атом Na . Вопрос о возможности образования $(e_s)_2$ и комплексов вида $[Na(e_s)_2]$ привлек к себе значительное внимание [25]. Пока еще детальный микроскопический механизм даже наиболее изученных реакций e_s с водой нельзя считать однозначно выясненным.

Значительное внимание уделялось в последнее время реакциям e_s с ароматическими и непредельными углеводородами в различных растворителях и реакциям, моделирующим процессы с переносом заряда (захват электрона акцептором). Исследования реакций с ароматическими соединениями [109—113] позволили выделить интервалы параметров, в которых скорости контролируются либо диффузионными, либо кинетическими ограничениями. В случае диффузионного контроля особую важность приобретает то обстоятельство, что локализованный сольватированный электрон e_s находится в равновесии с делокализованным «квазисвободным» электроном e_{d} . Хотя относительная доля делокализованных электронов мала, их подвижность велика и может определять закономерности миграции. В то же время в большинстве реакций (кроме, быть может, реакций атомов H), скорость взаимодействия с e_s много больше скорости взаимодействия с e_{d} , в соответствии с принципом Франка — Кондона. Таким образом, как было впервые отмечено в работе [22], при рассмотрении реакций сольватированного электрона необходимо учитывать оба возможные (локализованное и делокализованное) его состояния.

После опубликования работы [22] появились и другие работы, в которых для формального диффузионного описания процессов захвата и нейтрализации e_s вместо одного (диффузионного) уравнения применяют систему из двух дифференциальных уравнений, отвечающих различным состояниям электрона, связанным друг с другом некоторой константой равновесия (см. [18, 114]). Точное решение подобных систем уравнений является затруднительным. Обычным упрощением является предположение о том, что подвижность (коэффициент диффузии) электрона в локализованном состоянии много меньше подвижности (коэффициента диффузии) квазисвободного электрона. При таком предположении удается сохранить вид экспериментальных релаксационных кривых, а значения «подгоночных» параметров становятся более естественными.

Подобный подход был использован в работе [114], авторы которой исходили из обобщенной формулы Нойеса [115] для эффективной кон-

станты скорости реакции:

$$k_{\text{эфф}} = [pk_s + (1-p)k_d] / \left[1 + \frac{pk_s + (1-p)k_d}{R_r D_{\text{эфф}}} \right] \quad (20)$$

где p — вероятность локализации электрона, k_s и k_d — константы скорости реакций с акцепторами в локализованном и делокализованном состояниях соответственно, $D_{\text{эфф}}$ — эффективный коэффициент диффузии электрона, R_r — реакционный радиус. Таким способом удалось, в частности, объяснить наблюдаемую немонотонность зависимостей $k_{\text{эфф}}$ от подвижности сольватированного электрона μ в случае реакций электрона в различных углеводородах. Качественно это явление объясняется следующим образом. В случае малых μ реакция идет в диффузионном режиме, и константа скорости пропорциональна подвижности. Увеличение подвижности способствует все большей делокализации электронов, что приводит к уменьшению эффективной константы скорости (при условии, что реакция с акцептором в локализованном состоянии протекает много быстрее, чем в делокализованном). С помощью рассмотренной модели авторам [114] удалось объяснить также зависимость эффективной энергии активации реакции от эффективной подвижности электрона в углеводородах.

При изучении собственно кинетических характеристик реакций сольватированных электронов с ароматическими соединениями рассматривалось выполнение корреляций типа линейной зависимости скорости от изменения свободной энергии в соответствии с уравнением Гаметта [111]. Наибольшее внимание после работ [116, 117] уделялось (см. работу [118] и цитированную в ней литературу) общей теории процессов вида



где T обозначает ловушку для сольватированного электрона ($e_s \equiv T^-$), исчезающую за конечное время после потери ею заряда.

Одной из причин интереса к процессу (21) является то, что эта реакция является простейшим примером переноса заряда. Кроме того, реакции (21) входят в число элементарных стадий ряда электрохимических и биологических процессов. За протеканием процессов с участием e_s можно непосредственно наблюдать с помощью эффективных оптических методов с малым временем разрешения. Дополнительные трудности при теоретическом рассмотрении реакций (21) связаны с необходимостью учета неадиабатических эффектов. Наиболее важным качественным результатом теоретических и экспериментальных исследований указанных реакций являются выводы о возможности переноса электрона на большие расстояния и о влиянии на этот процесс ориентации молекул среды, особенно в биологических системах и стеклах [119].

В заключение настоящего раздела укажем на установленную недавно (см. обзор [42] и цитированную там литературу) возможность образования (в виде пленок или порошков) новых соединений — электридов, полученных впервые при выпаривании растворов сольватированных электронов. Электридами называют соли, в которых локализованные электроны выступают в роли анионов, а положительными ионами служат комплексы щелочных металлов. Примером электрида является [120] соль $Cs^+(18C6)e^-$, где символом $18C6$ обозначено комплексообразующее краун-соединение (макроциклический полиэфир). Из-за сильного электрон-электронного взаимодействия и делокализации электронов электриды проявляют весьма своеобразные свойства, приближающиеся к свойствам металлов, включая высокую электропроводность и спектры поглощения плазменного типа [42]. Представляет интерес гипотеза о том, что электриды являются вигнеровскими кристаллами.

V. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

К химически устойчивым системам с сольватированными электронами относятся прежде всего растворы металлов в аммиаке (противоионами в таких системах обычно являются ионы щелочных металлов), а так-

же в таких аprotонных растворителях, как гексамтилфосфортиамид (ГМФА), диметилсульфоксид, диглиг и т. п.

Очень интересен метод электрохимической генерации сольватированных электронов в таких системах, представляющий возможность исследовать e_s в стационарных условиях при контролируемых химических превращениях в объеме раствора и на электроде. Хотя об электрохимической генерации сольватированных электронов в аммиаке сообщалось еще в 1948 г. [121], качественное исследование этого процесса началось лишь в 70-х гг. (см. обзоры [24, 26]), после изучения закономерностей фотоэмиссии в растворы электролитов [64, 65]. Ясно, что процессы фотоэмиссионной и электрохимической генерации e_s во многом аналогичны и отличаются, по сути, только детальными механизмами возбуждения электрона с уровня Ферми металла: в первом случае происходит оптическое, а во втором — термическое возбуждение.

Теоретически при достаточно больших отрицательных потенциалах катода во всех электролитах должна наблюдаться катодная генерация электронов. Однако на самом деле для фактического осуществления катодной генерации необходимо, чтобы 1) раствор был устойчив по отношению к катодному восстановлению положительных ионов при достаточно больших отрицательных потенциалах катода и 2) реакция электронов в объеме с положительными ионами была по крайней мере заторможенной. В противном случае вместо катодной генерации e_s будет наблюдаться восстановление противоионов либо на электроде (осаждение металла), либо сразу же в приэлектродной области. Отметим, что ряд авторов [24, 122] придерживается той точки зрения, что многие из известных электрохимических реакций восстановления идут именно по механизму генерации e_s с последующим взаимодействием (в приэлектродной области раствора) сольватированных электронов и положительных ионов. (В литературе обсуждался подобный механизм даже для обычного разряда ионов H^+ при электролизе воды. Однако подробное исследование показало, что в случае воды происходит все-таки обычный «классический» разряд ионов H^+ на электроде [24].) Из всех растворов поставленным условиям лучше всего удовлетворяют перечисленные выше аprotонные системы (ГМФА, диглиг и т. п.). Поэтому нет ничего удивительного, что наибольшее число данных по катодной генерации e_s получено именно с применением ГМФА, представляющего собой при нормальных условиях жидкость.

При катодной генерации e_s в принципе возможны два пути реакции. При реализации первого из них электроны металла термически возбуждаются выше уровня, отвечающего электрохимическому потенциалу делокализованного электрона на «дне зоны проводимости раствора»⁵, преодолевают поверхностный барьер, двигаются по зоне проводимости, термализуются и сольватируются на некотором расстоянии от электрода. Возможность генерации при этом определяется активационным возбуждением электрона до уровня V_0 . Второй путь реакции заключается в туннельном переходе электронов металла на уровень E_s сольватированных электронов в растворе. При этом электрон должен «протуннелировать» на некоторое расстояние в раствор. Энергия активации такого процесса, равная $E_s - E_F$ (E_F — уровень Ферми в металле), конечно, меньше энергии активации по первому пути, но зато здесь возникают кинетические ограничения, связанные с малой вероятностью туннелирования на сравнительно большие расстояния. Ясно, что при разных потенциалах

⁵ Само понятие о «зоне проводимости» в неупорядоченной системе с сильным электрон-фононным (электрон-экспонентным) взаимодействием требует обсуждения. Находясь в делокализованном состоянии, электрон «не успевает» взаимодействовать с медленной ориентационной поляризацией среды. Здесь можно говорить скорее о влиянии электронной и ядерной поляризации среды, т. е. о взаимодействии электрона с высокочастотными фононами и экспонентами, которое можно считать слабым. В этом случае уже можно пользоваться представлениями о зоне проводимости, развитыми для упорядоченных сред. Правомерность гипотезы о «дне зоны проводимости раствора» доказывается экспериментами по фотоэмиссии в растворы и из растворов (см. [64, 65]).

и состояний поверхности катода преимущественно осуществляется тот или иной механизм катодной генерации e_s .

Имеются экспериментальные доказательства реализации обоих указанных механизмов генерации e_s [24, 123, 124]. В этих работах сделан также вывод о возможном изменении механизма генерации при изменении состояния поверхности электрода (пассивации поверхности). Действительно, при фиксированном потенциале электрода образование на нем пассивационной пленки приводит к увеличению расстояния туннелирования. При достаточной толщине пленки более вероятным становится процесс возбуждения электрона в зону проводимости раствора, когда электрон проходит над поверхностным барьером.

При исследовании реакций анодного окисления сольватированных электронов оказалось, что такие реакции контролируются диффузией, а потенциал окисления зависит от состояния поверхности электрода. Кроме разряда сольватированных электронов на аноде, на поляризационных кривых в случае ГМФА наблюдалась еще одна площадка предельного тока, отвечающая разряду непарамагнитных комплексов, содержащих два электрона и ион щелочного металла. По отношению к разряду на аноде моноэлектроны существенно активнее непарамагнитных комплексов [124]; их потенциалы окисления отличаются на $\sim 0,5$ эВ. Изучение анодных реакций сольватированных электронов позволило точно оценить концентрации сольватированных электронов в растворе по величине предельного тока разряда, а по концентрации электронов установить концентрационную зависимость равновесного «электронного» потенциала и рассчитать стандартный потенциал обратимого электронного электрода в ГМФА [124]. Аналогичная работа проделана и для аммиака [103].

Весьма перспективным представляется исследование объемных реакций катодно генерированных электронов. Поскольку сольватированные электроны относятся к «быстро движущимся» частицам, т. е. обладают большими величинами коэффициента диффузии, во многих случаях выгоднее проводить реакцию в объеме, доставляя туда электроны, чем обеспечивать транспорт восстановляемых частиц к электролиту. Кроме того, изменение во многих растворителях плотности среды вблизи места локализации электрона способствует перемешиванию раствора за счет конвекции, что также ускоряет протекание реакции в объеме. Сольватированные электроны, стандартный потенциал которых близок к стандартным потенциалам ионов щелочных металлов, являются одними из сильнейших восстановителей, и имея возможность генерировать их в больших концентрациях, можно осуществлять многочисленные реакции с трудно восстановляемыми органическими соединениями. В настоящее время уже имеется много примеров таких процессов (см. [24, 26, 122–124]).

VI. ОСНОВНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Можно представить следующую схему состояний сольватированных электронов. Делокализованный «сухой» электрон движется по «зоне проводимости», дно которой расположено на уровне V_0 , отсчитываемом от уровня энергии электрона в вакууме. После сольватации, сопровождающейся возможной перестройкой среды и локализацией электрона, энергия самосогласованной системы «электрон — среда» оказывается равной $E_s^e + E^m$, где E_s^e — энергия электрона, E^m — энергия реорганизованной среды. Кроме основного и делокализованного (квазисвободного) состояний электрона могут возникнуть возбужденные локализованные состояния, которые можно рассматривать как резонансы в непрерывном спектре электрон-фононной системы. При оптическом переходе, происходящем в согласии с принципом Франка — Кондона без изменения «маленных» координат среды, электрон из основного состояния переходит в одно из возбужденных состояний или в «зонное» состояние. При этом среда остается в начальном состоянии, и поэтому возбужденные уров-

ни оказываются неравновесными и их энергии, вообще говоря, отличаются от энергий соответствующих равновесных уровней. Мы будем обозначать «франк-кондоносовские» возбужденные уровни звездочкой: например, $(2p)^*$ — это $2p$ -состояние электрона, не согласованное, а $(2p)$ — согласованное с состоянием среды.

Для нахождения разности химических потенциалов делокализованного (квазисвободного) и локализованного сольватированных электронов ($\mu_d - \mu_s$) необходимо учесть энтропийный фактор. При использовании больцмановской формулы получаем:

$$\mu_d - \mu_s = -E^e - E^m + V_0 + kT \ln \left[\frac{(mkT/2\pi\hbar)^{3/2}a^3c_s}{c_d g} \right] \quad (22)$$

Здесь для делокализованных электронов использована формула химического потенциала идеального газа и введен фактор вырождения g , эффективно учитывающий изменение числа состояний фононной подсистемы при локализации электронов; множитель a приблизительно равен среднему радиусу e_s , т. е. соответствует по порядку величины межмолекулярному расстоянию; $c_{s(d)}$ — концентрация локализованных (делокализованных) электронов. Подчеркнем, что понятие «сольватированный электрон» относится ко всей многочастичной системе избыточный электрон + среда. В состоянии равновесия ($\mu_d = \mu_s$) имеем

$$c_s/c_d = c(g) \cdot \exp \left(\frac{V_0 - E_s^e - E^m}{kT} \right) \quad (23)$$

причем численный коэффициент $c(g)$ достигает при комнатной температуре величины 10^3 даже, если $g=1$. Отметим, что из предыдущего рассмотрения вытекает возможность существования систем, в которых термодинамически выгодна локализация электронов при энергии локализованного состояния, превышающей энергию делокализованного электрона на дне «зоны проводимости». При описании взаимодействия с электромагнитным излучением такая система может рассматриваться как система с инверсной заселенностью, и в ней возможен лазерный эффект за счет энергии фононной подсистемы.

В табл. 1 систематизированы энергетические и термодинамические характеристики сольватированных электронов, получаемые в различных экспериментах. В ней представлены также величины ΔS — разности удельных энтропий делокализованного и локализованного состояний, которую по аналогии с (22) можно записать в виде:

$$\Delta S = kT \left[c_s \ln \left(\frac{a^3 c_s}{g} \right) + c_d \ln \left(\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{-3/2} \right) \right] \quad (24)$$

Отметим, что мы нигде не используем термодинамические характеристики электронов в вакууме, поскольку они не могут образовать в нем однородной равновесной системы.

Сделаем ряд замечаний относительно информативности различных экспериментов, указанных в табл. 1. Наибольшее число данных относится, конечно, к спектральным характеристикам сольватированного электрона. Однако сами по себе эти данные, пока не установлена природа перехода, не позволяют ничего говорить об энергетических параметрах различных состояний e_s . Только тщательный анализ спектральных данных с привлечением правил сумм, дополнительной термодинамической информации и других данных позволяет по оптическим спектрам оценивать энергетические параметры e_s . Так, например, при измерении спектров e_s в смесях аммиак—спирт, гидразин—спирт было сделано странное на первый взгляд заключение о том, что «сольватированные в аммиаке и гидразине» электроны, поглощающие в более красной области по сравнению со «спиртовыми» электронами, оказываются энергетически более выгодными [80—82]. Однако если допустить, что спектр e_s в аммиаке определяется переходами между связанными состояниями, а спектр электрона в спирте — переходами типа «связанное состояние — зона про-

Таблица 1

Термодинамические и энергетические параметры сольватированных электронов, определяемые в различных экспериментах

Тип эксперимента	Определяемая величина
Измерение спектра оптического поглощения	Сила осциллятора оптических переходов (см. [22, 90—94]); положение максимума поглощения (соответствует разностям энергий $(E_{(2p)^*}^e - E_s^e)$, если есть дискретный уровень $\approx 2(V_0 - E_s^e)$, если спектр отвечает фотоионизации e_s и нет автоионизационных состояний)
Измерение спектра возбуждения фотопроводимости	Порог фотопроводимости, энергии автоионизационных состояний $(V_0 - E_s^e)$, $(E_{(2p)^*}^e - E_s^e)$ и т. п.
Фотоэмиссия в жидкость	Положение дна зоны проводимости V_0 (если эмиссия происходит в «зону»), энергия E_s^e (если происходит тунNELНЫЙ переход на связанный уровень)
Катодная генерация	Термодинамические параметры основного состояния e_s
Фотоэмиссия из раствора в вакуум (пар)	Порог фотоэмиссии E_s^e
Термоэмиссия из раствора в вакуум (пар)	Свободная энергия активации термоэмиссии $E_s^e + E^m - T\Delta S$
Растворение металла	Свободная энергия сольватации $E_s^e + E^m - T\Delta S$

водимости», то наблюдаемые факты находят естественное объяснение.

Изучение фотоэмиссии из металла в вакуум, электролит или плотный пар электролита позволяет получить значительную информацию о положении дна зоны проводимости сольватированного электрона в зависимости от плотности электролита [64, 83]. Совместные измерения спектров поглощения, фотопроводимости, фотоэмиссии из металла в раствор и из раствора в вакуум позволили бы получить все энергетические характеристики основного и возбужденных состояний e_s . К сожалению, в настоящее время данных по фотопроводимости вообще нет, а остальные данные получены на разных системах и носят разрозненный характер.

Имеются некоторые данные по термоэмиссии из растворов [126], но они подвергаются обоснованной критике [64] из-за отсутствия в работе сведений о температурных зависимостях плотности паровой фазы (и соответственно об энергетических характеристиках электрона в ней).

Можно полагать, что эксперименты по электрохимической генерации e_s [24, 108, 111, 124] позволяют получить наиболее точные термодинамические данные. То же следует сказать о данных по термодинамике электрохимических реакций, полученных при измерениях ЭДС ячеек, содержащих сольватированные электроны. К сожалению, большинство экспериментов по катодной генерации e_s проведено в ГМФА, а данные по ЭДС получены только для электронов в аммиаке. Вообще в настоящее время имеется огромное количество различных экспериментальных данных, относящихся к разным системам, но только для одной системы — аммиака накоплен достаточно полный набор информации.

Таблица 2

Некоторые энергетические характеристики e_s

Характеристика	Среда		
	аммиак	ГМФА	вода
Максимум спектра поглощения, эВ	0,88 [14]	0,45 [129]	1,72 [16]
Положение дна зоны проводимости, эВ	—	-0,9 [128]	-1,3 [128]
Энергия сольватации, эВ	1,7 [127]	1,0 [126]	1,5 [128]
Энтропия сольватации, Дж/моль·К	154 [103], 47 [130]	—	49 [130], 12 [101]
Порог фотоэмиссии из раствора в вакуум, эВ	1,53 [131]	0,9 [131]	—

В табл. 2 суммированы известные энергетические и термодинамические характеристики сольватированных электронов в ряде растворителей. Следует отметить очень большие положительные энтропии сольватации электрона в аммиаке и ГМФА, значительно превышающие энтропии сольватации ионов в этих растворителях⁶. Кроме того, обращает на себя внимание близость теплот сольватации электрона в ГМФА и аммиаке к величинам порогов фотоэмиссии электронов из этих растворителей, т. е. близость к нулю величин E^m , хотя фотоэмиссионные данные для этих растворителей следует рассматривать лишь как оценочные. До сих пор не проведены эксперименты по фотопроводимости сольватированных в жидких растворителях электронов, хотя в них имеется настоятельная потребность. Более того, с нашей точки зрения отсутствие данных по фотопроводимости в значительной степени обесценивает имеющуюся обширную информацию по спектрам e_s .

* * *

*

Как было показано во введении, в различные периоды в центре внимания оказывались различные физико-химические эффекты, связанные с сольватированным электроном. В частности, в 60-е гг. особый интерес вызывала роль сольватированных электронов в радиационной химии водных систем. В настоящее время наиболее актуальным является исследование деталей динамики различных превращений с участием e_s , в особенности реакций с переносом заряда в полярных растворах и стеклообразных матрицах, электрохимических реакций, сложных биохимических процессов, в том числе роли e_s в процессе фотосинтеза. Сопоставление полученных данных с теоретическими выводами предоставляет уникальные возможности для проверки различных концепций химической кинетики.

Как следует из изложенного выше, значительное число проблем, относящихся к характеристикам e_s , остается пока не решенным. Особенно важно теоретически и экспериментально определить зависимость транспортных свойств сольватированного электрона от температуры в возможно более широком интервале ее изменения и провести исследование фотопроводимости. Не использованы в полной мере возможности изучения химических и электрохимических реакций сольватированных электронов и образующихся с их участием таких необычных соединений, как электриды. Несомненно, будет расти интерес к роли сольватированного электрона в процессах фотосинтеза и переноса возбуждений в биологических системах. Наконец, в ближайшем будущем дальнейшее развитие должна получить квантовая химия e_s . Существенно, что теоретическое рассмотрение столь экзотического аниона, как e_s , позволяет эффективно сопоставлять и оценивать подходы, развиваемые как в квантовой химии, так и в электронной теории неупорядоченных сред.

⁶ Однако данные об энтропиях сольватации электронов, приводимые в работах [103] и [130], противоречивы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Edwards P. P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1982, v. 25, p. 135.
2. Weyl W. *Ann. Phys.*, 1964, B. 121, S. 606.
3. Kraus C. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1908, v. 30, p. 653.
4. Kraus C. A. *Ibid.*, 1921, v. 43, p. 741.
5. Metal — Ammonia Solutions (Colloque Weyl I) N. Y.: W. A. Benjamin, 1964.
6. Metal — Ammonia Solutions (Colloque Weyl II). London: Butterworths, 1970.
7. Electrons in Fluids (Colloque Weyl III). Heidelberg: Springer, 1973.
8. Colloque Weyl IV. *J. Phys. Chem.*, 1975, v. 29, № 26.
9. Colloque Weyl V. *Ibid.*, 1980, v. 84, № 10.
10. Colloque Weyl VI. *Ibid.*, 1984, v. 88, № 17.
11. Solvated Electron. *Adv. Chem. Ser.*, 1965, v. 50.
12. Kenney G. A., Walker D. C. *Elektroanalyst. Chem.*, 1971, v. 5, p. 2.
13. Electron — Solvent and Anion — Solvent Interactions. Amsterdam: Elsevier, 1976.
14. Томсон Дж. Электроны в жидким аммиаке. М.: Мир, 1979.
15. Аллатова Н. М., Кришталь Л. И. Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. М.: ВИНИТИ, 1979, т. 15, с. 132.
16. Антропов Л. И. Итоги науки и техники. Сер. электрохимия. М.: ВИНИТИ, 1984, т. 21, с. 125.
17. Catterall R., Mott N. *Adv. Phys.*, 1969, v. 18, p. 665.
18. Davis H. T., Brown R. G. *Adv. Chem. Phys.*, 1975, v. 31, p. 329.
19. Кривоглаз М. А., Каравеский А. И. Успехи физ. наук, 1973, т. 111, с. 617.
20. Ванников А. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: Ин-т электрохимии АН СССР, 1975.
21. Brodsky A. M., Tsarevsky A. V. *Adv. Chem. Phys.*, 1980, v. 44, p. 483.
22. Frankevich E. L., Jakoblev V. S. *Int. J. Rad. Phys. Chem.*, 1974, v. 6, p. 681.
23. Пикаев А. К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М.: Наука, 1966.
24. Пикаев А. К., Кабакчи С. А., Макаров И. Е., Ершов Б. Г. Импульсный радиолиз и его применения. М.: Атомиздат, 1980.
25. Шубин В. Н., Кабакчи С. А. Теория и методы радиационной химии воды. М., 1969.
26. Харт Э., Анбар М. Гидратированный электрон. М.: Атомиздат, 1973.
27. Ванников А. В., Журавлева Т. С. Химия высоких энергий, 1980, т. 14, с. 221.
28. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. М.: Наука, 1985.
29. Boag G. W., Hart E. *Nature*, 1963, v. 197, p. 45.
30. Feldberg R., Garew J. A. *Int. J. Radiat. Biol. Relat. Stud. Phys., Chem. Med.*, 1981, v. 40, p. 11.
31. Krishnan G. U., Kumar K., Bhandari N. S., Krishnan D. *Radiat. Eff. Letters*, 1981, v. 50, p. 63.
32. Kong S., Davison A. J. *Arch. Biochem. Biophys.*, 1980, v. 204, p. 18.
33. Warman J., deHaas M. P., Hummel A., ValLith D., Verberne J. B., Loman H. *Int. J. Radiat. Biol. Relat. Stud. Phys., Chem. Med.*, 1980, v. 38, p. 459.
34. Huddleston R. K., Miller J. J. *Phys. Chem.*, 1981, v. 85, p. 2292.
35. Springett B., Cohen M. H. M., Jortner J. *Phys. Rev.*, 1967, v. 159, p. 183.
36. Hernandes J. *Phys. Rev.*, A, 1973, v. 7, p. 1755.
37. Hernandes J. *Phys. Rev.*, B, 1975, v. 11, p. 1289.
38. Кукушкин Л. С., Шикин В. Б. Журн. эксперим. теорет. физики, 1972, т. 63, с. 1830.
39. Храпан А. Г., Якубов И. Т. Успехи физ. наук, 1979, т. 129, с. 45.
40. Kevan L. In: *Advances in Radiation Chemistry*, N. Y.: Wiley, 1974, v. 4.
41. Maltsev E. I., Vannikov A. V., Bach N. A. *Radiat. Eff.*, 1971, v. 11, p. 79.
42. Glausinger W. S., White T. R., Von Dreele R. B., Gordon D. A., Marzke R. E., Bowman A. L., Yarnell J. R. *Nature*, 1978, v. 271, p. 414.
43. Dye J. L. *J. Phys. Chem.*, 1984, v. 88, p. 3842.
44. Чубакова Т. А., Бах Н. А. Химия высоких энергий, 1978, т. 4, с. 373.
45. Huppert D., Struve W. S., Rentzepis P. M., Jortner J. *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 63, p. 1205.
46. Huppert D., Rentzepis P. M., Struve W. S. *J. Phys. Chem.*, 1975, v. 79, p. 2850.
47. Huppert D., Rentzepis P. M. *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 64, p. 151.
48. Kenney-Wallace G. A., Shaede E. A., Walker P. C., Wallace S. C. *Int. J. Rad. Phys. Chem.*, 1972, v. 4, p. 209.
49. Kenney-Wallace G. A., Walker D. C. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 447.
50. Walker D. C., May R. *Int. J. Rad. Phys. Chem.*, 1974, v. 6, p. 345.
51. Barendale J. H., Sharpe P. H. *Chem. Phys. Letters*, 1976, v. 39, p. 401.
52. Gilles L., Aldrich J. E., Hant J. W. *Nature*, 1973, v. 243, p. 70.
53. Baxendale J. H., Wardman P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1973, v. 69, p. 584.
54. Michael B., Hart E., Schmidt K. *J. Phys. Chem.*, 1971, v. 75, p. 2798.
55. Jou F., Freeman G. *Ibid.*, 1981, v. 81, p. 909.
56. Shaede E. A., Walker D. C. *Int. J. Rad. Phys. Chem.*, 1969, v. 1, p. 307.
57. Rusch P. F., Lagowsky J. *J. Phys. Chem.*, 1973, v. 77, p. 210.
58. Nielsen S. O., Michael B. D., Hart E. J. *Ibid.*, 1976, v. 80, p. 2482.
59. Billian F., Belloni J. *Nature*, 1976, v. 263, p. 47.
60. Борисенко Г. Л., Ванников А. В. Химия высоких энергий, 1978, т. 12, с. 496.
61. Hau H., Ngo F. O., Kevan L. *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 62, p. 985.
62. Akhmanov S. A., Aslanyan L. E., Bunkin A. F., Zhuravleva T. S., Vannikov A. V. *Chem. Phys. Letters*, 1979, v. 66, p. 479.

63. Ахманов С. А., Бункин А. Ф., Иванов С. Г., Коротеев Н. И. Журн. эксперим. и теорет. физики, 1978, т. 74, с. 1273.
64. Бродский А. М., Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В., Роттенберг З. А. Современная электрохимия. Фотоэмиссионные явления. М.: Наука, 1974.
65. Бендерский В. А., Бродский А. М. Фотоэмиссия из металлов в растворы электролитов. М.: Наука, 1977.
66. Aulich H., Nemec L., Delahey P. J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 4235.
67. Цветков Ю. Д., Салихов К. М., Семенов А. Г. Электрон-спин эхо и его приложения. Новосибирск: Изд-во Новосибирского ун-та, 1976.
68. Ichikawa T., Kevan L., Bowman M. K., Dikanov S. A., Tsvetkov Ju. D. J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 1167.
69. Naroyana M., Kevan L. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 1618.
70. Golden S., Tuttle T. R. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 3781.
71. Haberland H., Langosch H., Schindler H.-G., Worsnop D. R. Ibid. Chem., 1984, v. 88, p. 3903.
72. Ogg R. O. Phys. Rev., 1946, v. 69, p. 668.
73. Давыдов А. С. Журн. эксперим. и теорет. физики, 1948, т. 18, с. 913.
74. Цекар С. И. Исследование по электронной теории кристаллов. М.: ГИТТЛ, 1951.
75. Дейген М. Ф. Журн. эксперим. и теорет. физики, 1954, т. 26, с. 293, 300.
76. Мазуренко Ю. Т., Мухоморов В. К. Оптика и спектроскопия, 1976, т. 41, с. 51.
77. Липкин М. Квантовая механика. М.: Мир, 1977.
78. Devreese J., De Sitter J., Goovaerts M. Phys. Rev. B, 1972, v. 5, p. 2367.
79. Whitefield G., Engineer M. Phys. Rev., B, 1975, v. 12, p. 5472.
80. Шорников В. В., Хайкин Г. И., Жигунов В. А. Химия высоких энергий, 1982, т. 16, с. 209.
81. Жигунов В. А., Хайкин Г. И., Шорников В. В. Там же, 1983, т. 17, с. 106.
82. Жигунов В. А., Хайкин Г. И., Шорников В. В. Там же, 1984, т. 18, с. 514.
83. Krebs P. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 3702.
84. Raiff L., Poll H. Adv. Chem. Ser., 1965, v. 50, p. 173.
85. Howat G., Webster B. C. Rad. Res. Rev., 1972, v. 4, p. 259.
86. Webster B. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 2809.
87. Бяков В. М., Овчинников А. А., Клячко Б. С. Конфигурационная модель гидратированного электрода. Препринты № 1, 2, 3 Института теоретической и экспериментальной физики. М., 1973, 1974, 1975.
88. Овчинников А. А., Овчинникова М. Я. Журн. эксперим. и теорет. физики, 1969, т. 56, с. 1278.
89. Newton M. D. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 5833.
90. Brodsky A. M., Tsarevsky A. V. Int. J. Rad. Phys. Chem., 1976, v. 8, p. 455.
91. Бродский А. М., Царевский А. В. Журн. эксперим. и теорет. физики, 1976, т. 70, с. 216.
92. Golden S., Tuttle T. R. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1979, v. 75, p. 479.
93. Tuttle T. R., Golden S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1981, v. 77, p. 873.
94. Webster B. J. Chem. Phys., 1980, v. 84, p. 1070.
95. Carmichael J. J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 1076.
96. You F., Freeman G. Ibid., 1977, v. 81, p. 909.
97. Kajiwara T., Funabashi K., Naleway C. Phys. Rev. A, 1972, v. 6, p. 808.
98. Golden S., Tuttle T. R. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1986, v. 78, p. 1581.
99. Brodsky A. M., Tsarevsky A. V. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 3790.
100. Schindewolf U. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1982, B, 86, S. 887.
101. Jortner J., Noyes R. M. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 770.
102. Lepoivre G., Demortier A. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1971, B, 75, S. 647.
103. Schindewolf U. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 3820.
104. Dye J. L., De Backer M. A., Dorfman L. M. J. Chem. Phys., 1970, v. 54, p. 6271.
105. Olinger R., Schindewolf U. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1971, B, 75, S. 693.
106. Dewald R., Tsina B. V. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 4520.
107. Basko N., Kenney-Wallace G. A., Vidyarthi S. K., Walker D. C. Canad. J. Chem., 1971, v. 50, p. 2059.
108. Gopinath G., Hart E. J., Schmidt K. H. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 4169.
109. Anbar M., Hart E. J. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 5633.
110. Sherman W. V. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 2872; 1967, v. 71, p. 4275.
111. Razem D., Dvoznik J. J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 1276.
112. Kalachandre S., Farhataziz. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 73, p. 465.
113. Farhataziz, Kalashandre S., Tunuli M. S. Phys. Chem., 1984, v. 84, p. 3873.
114. Tachya M., Mozumder A. J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 2125.
115. Noyes R. M. In: Progress in Reaction Kinetics. London: Pergamon, 1971.
116. Marcus R. A. Ann. Rev. Phys. Chem., 1964, v. 15, p. 155.
117. Levich V. G. Adv. Electrochem. Electrochem. Eng., 1966, v. 4, p. 249.
118. Kestner N. R. J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 1270.
119. Brocklehurst B. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 536.
120. Ellebony A., Smith P. B., Dye J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 6440.
121. Laitinen N. A., Nyman C. J. Ibid., 1948, v. 70, p. 3002.
122. Антропов Л. И. Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. М.: Изд. ВИНИТИ, 1971, т. 6, с. 5.
123. Алаткова Н. М. В сб.: Современные аспекты электрохимической кинетики. Тбилиси, 1980, с. 84.

124. Аллатова Н. М. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: Ин-т электрохимии АН СССР, 1982.
125. Мотт Н., Дэвич Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974.
126. Baron B., Delahey P., Lugo R. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 1399.
127. Jortner J. J. Chem. Phys., 1959, v. 30, p. 839.
128. Догонадзе Р. Р., Кришталик Л. И., Плесков Ю. В. Электрохимия, 1974, т. 10, с. 507.
129. Аллатова Н. М., Мальцев Е. И., Ванников А. В., Забусова С. Е. Там же, 1973, т. 9, с. 1034.
130. Hickel B., Schestad K. J. Phys. Chem., 1985, v. 89, p. 5271.
131. Бродский А. М., Царевский А. В. Электрохимия, 1974, т. 11, с. 1635.

Институт электрохимии им. А. И. Фрумкина
АН СССР, Москва