

# Сольватированный электрон в ХИМИИ

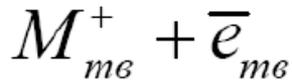
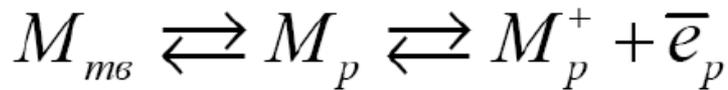
(между «электроникой» и «ионикой»)

Вопросы и консультации: [feldman@rc.chem.msu.ru](mailto:feldman@rc.chem.msu.ru)

# Из лекции Г.А. Цирлиной (31.03.2016)

## Электронное равновесие

6.5



Металл – «труднорастворимая соль, состоящая из ионов металла и электронов»

$$\Delta_p^M \phi = const - \frac{RT}{F} \ln a_e$$

$$\underline{E_e^0 = -2.87 \text{ В (свэ)}}$$

(гидратированный электрон в воде)

# Немного из истории химии: щелочные металлы в жидком аммиаке

- W. Weyl (1864): натрий и калий растворяются в жидком аммиаке с образованием раствора *интенсивной синей окраски*

*(образование солей ?)*

- C.A. Seely (1871): обратимость (*металл восстанавливается при испарении !*)

*???*

- C.A. Kraus (1908): гипотеза об «электронном равновесии» в системе аммиак – щелочной металл

концентрированные растворы (> 8%) – *жидкие металлы*  
(насыщенный р-р Li в аммиаке:  $\sigma = 1.5 \cdot 10^6$  См/м) – «свободные электроны» (?)

разбавленные растворы - электроны, «связанные с молекулами растворителя» (??)



**Химическая экзотика ?**

(Дж. Томпсон «Электроны в жидком аммиаке» М.: Мир, 1979)

## О чем пойдет речь...

- Локализация избыточных электронов в конденсированных средах
- Экспериментальное обнаружение и спектроскопические проявления гидратированного электрона
- Сольватированные электроны в других молекулярных жидкостях и стеклах
- Модели сольватированного электрона
- Динамика сольватации: “digger” or “seeker” ?
- Методу генерации сольватированного электрона
- Термодинамические и транспортные свойства  $e^-_{aq}$
- Сольватированный электрон как химический реагент

# Избыточные электроны в конденсированных диэлектриках

- **Избыточные (excess) электроны** – неравновесные носители, инжектированные в диэлектрик (путем фотоионизации, электронного удара и проч.)
- Для «**квазисвободных**» избыточных электронов ( $e^-_{qf}$ ), не обладающих избыточной кинетической энергией:

$$E = V_0$$

$(V_0$  – основной уровень электрона в среде – отсчет от вакуума)

## Методы определения $V_0$

- 1) по разности работ выхода электрона из металла в вакуум и в жидкость:

$$V_0 = \varphi_{liq} - \varphi_{vac}$$

- 2) по разности ПИ в газе и жидкости:

$$I_{liq} = I_g + V_0 - P^+$$
$$P^+ = (e^2/8\pi\epsilon_0 r)(1 - \epsilon_\infty^{-1})$$

$\epsilon_\infty$  - оптическая диэлектрическая проницаемость среды

# Значения $V_0$ и подвижность электронов в диэлектрических жидкостях

<i>Среда</i>	$V_0$ , эВ	$u$ , см <sup>2</sup> / (В· с)*
Гелий	1.0	0.02
Неон	0.6	0.002
Этан	~0.2	0.014
н-Пентан	~0	0.15
н-Гексан	~0	0.09
<b>Метан</b>	<b>~0</b>	<b>400</b>
Бензол	- 0.14	0.1
Неопентан	- 0.43	70
Тетраметилсилан	- 0.6	100
Ксенон	- 0.65	2200
<i>Этанол</i>	- 0.65	0.0003
<i>Вода</i>	- 1.3 (?)	0.002

\* $u = v/E$ , в литературе чаще обозначается как  $\mu$   
 $E_A = 0.02 - 0.5$  эВ (для метана  $E_A < 0$ )

# Автолокализация электронов в решетке диэлектрика. Поляроны

- **Полярон** – квазичастица – движущийся электрон плюс индуцированное им поляризационное поле в кристалле. Поляризация вызывает деформацию кристаллической решетки (образуется «фононное облако», сопровождающее электрон)
- Поляризационное поле «тормозит» электрон:  $m^* > m$  ( $m$  – эффективная масса электрона в кристалле, в общем случае  $m \neq m_e$ )
- Теория полярона: **С.И. Пекар**, Л.Д. Ландау; Н. Frölich
- Случай слабого взаимодействия с решеткой ( $\alpha \ll 1$  – константа Фрёлиха, характеризующая электрон-фононное взаимодействие):

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}e^2 m^{1/2}}{2\omega_l^{1/2} \hbar^{3/2}} (\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon^{-1}) \quad \frac{m^*}{m} \approx 1 + \frac{\alpha}{6} + 0.0236\alpha^2.$$

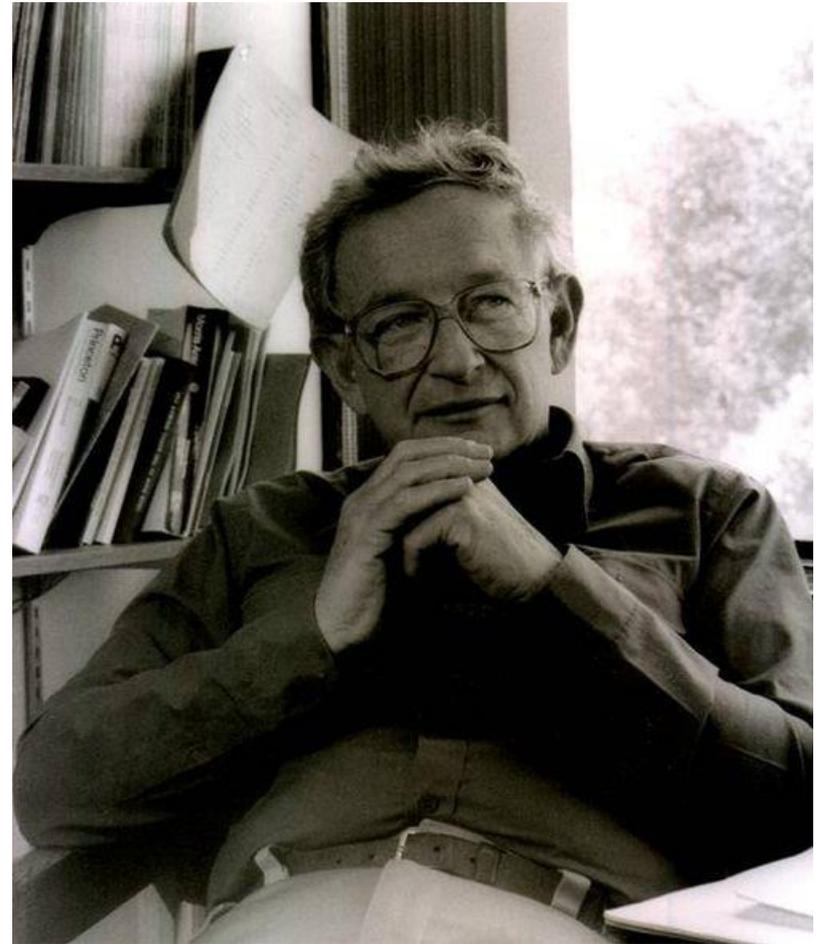
- Случай сильного взаимодействия ( $\alpha \geq 5$ ): **автолокализация** ( $r_l - \sim 1$  нм) локализации)

$$\frac{m^*}{m} \approx 0.023\alpha^4$$

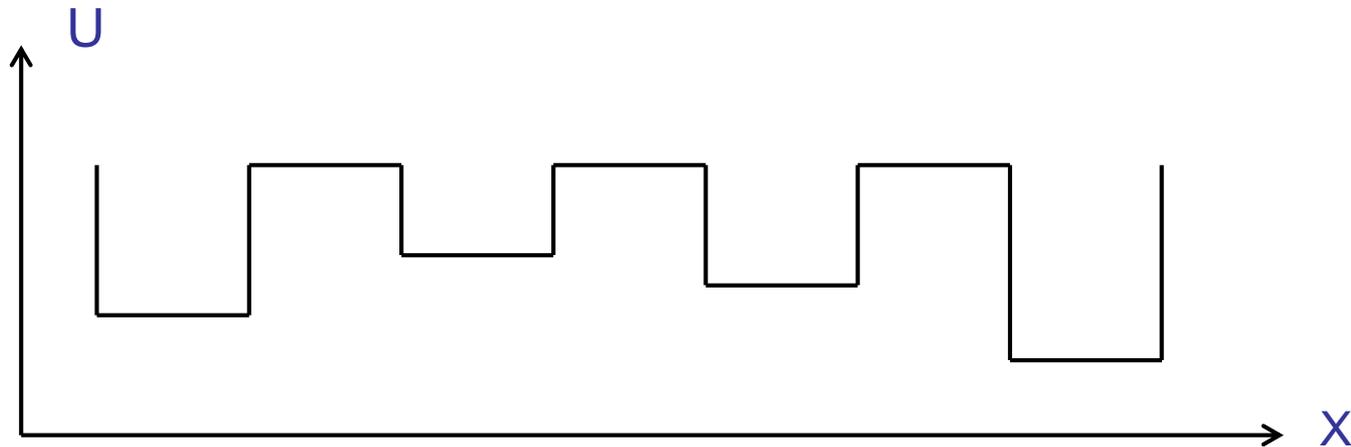
- Поляроны могут захватываться *дефектами*
- Понятие «полярона», введенное для ионных кристаллов, распространено на молекулярные среды, полимеры, низкоразмерные системы...

# Андерсоновская локализация в неупорядоченных средах

- *P.W. Anderson* (1958; Нобелевская премия, 1977): в среде с пространственными неоднородностями *распространение бегущей волны невозможно* → формирование стоячей волны, сконцентрированной в определенной области (**локализация**)
- Применимо к аморфным металлам, полупроводникам, **диэлектрикам**



# Энергия электрона в неупорядоченной среде

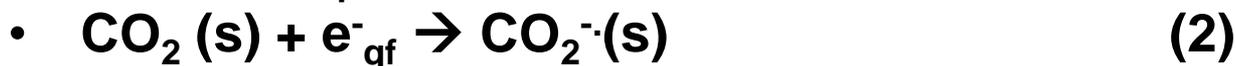


Простейшая модель одномерной андерсоновской решетки («вертикальный беспорядок»)

- Трехмерная решетка:  $\varepsilon_g$  – порог подвижности (для диэлектриков  $\varepsilon_g < \varepsilon_F$ )
- Предельное распределение плотности вероятности ( $t \rightarrow \infty$ ), если энергия принадлежит области локализованных состояний
  - $\rho(R) \sim \text{const}$  при  $R \ll L$
  - $\rho(R) \sim \exp(-R/L)$  при  $R \gg L$
- Андерсоновский (неупорядоченный) диэлектрик:
  - $\sigma = 0$  при  $T = 0$  К; «прыжковый» механизм при  $T > 0$

# Молекулярная локализация (захват электронов)

- Захват «квазисвободных» электронов молекулами растворителя или растворенных веществ (примесей)



- Роль сольватации: возможность захвата электронов молекулами с нулевым и слабо отрицательным газофазным сродством к электрону ( $EA_g \leq 0$ , пример 3), т. к.  $|\Delta G_s(M)| \ll |\Delta G_s(M^{\cdot-})|$

- Возможен захват *димерами или кластерами*:

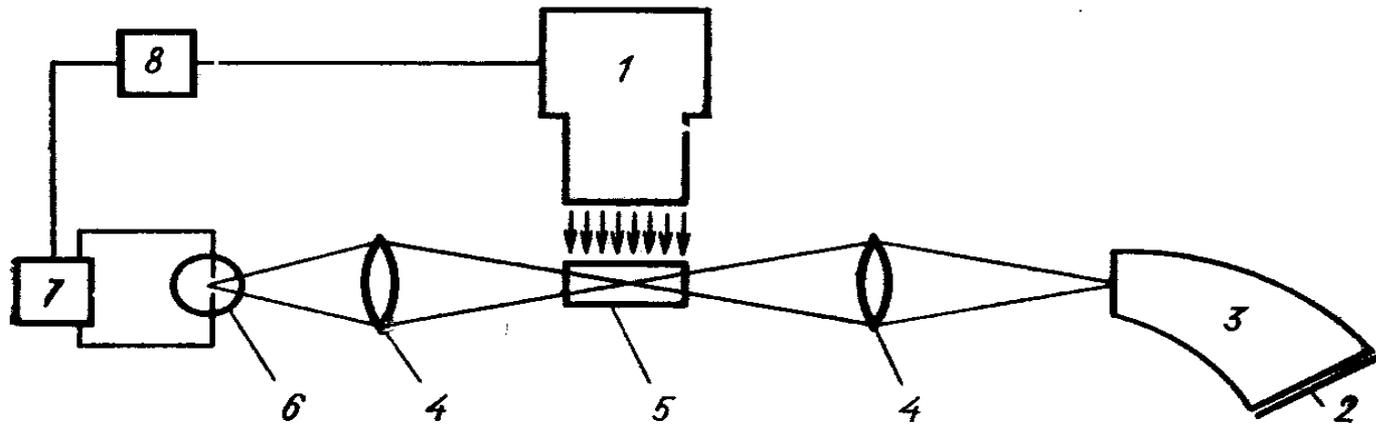


- Во всех случаях образуются *анион-радикалы с низкой подвижностью*

## Локализация избыточных электронов: итоги предварительного рассмотрения

- В кристаллах диэлектриков и неупорядоченных поляризуемых средах (жидкости, стекла) происходит **локализация избыточных электронов** (образование *связанных состояний*) → подвижность резко снижается
- Механизмы локализации могут быть различными
- Важную роль играют дефекты и примеси

# Импульсный радиолиз



**Схема установки для импульсного радиолиза Боуга и Харта (1962):** 1 – ускоритель электронов, 2 – фотопластина, 3 – спектрограф, 4 – линза, 5 – ячейка, 6 – импульсная лампа, 7 – блок питания лампы, 8 – блок регулируемой задержки)

**$\tau$  (имп.) = 2 мкс, разрешение 5 мкс; спектральный диапазон 300 – 880 нм**

**Современные установки (*pulse-probe*):**

**$\tau$  (имп.) = 10 пс, разрешение 1 пс**

**(Orsay, France, 2006)**

**$\tau$  (имп.) = 100 фс, разрешение 250 фс (Osaka, Japan, 2009)**

# Открытие гидратированного электрона

- J.W. Boag, E.J. Hart (1962):

Обнаружение поглощения в *красной области* оптического спектра ( $\lambda_{max} \sim 720$  нм) при *облучении жидкой воды импульсами быстрых электронов*

Отнесено к *гидратированному электрону ( $e^-_{aq}$ )* [ $\tau \sim 20$  мкс]



## Аргументы:

- (1) спектроскопические: другие частицы в системе ( $H^\cdot$ ,  $OH^\cdot$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ) не могут поглощать в *красной области*
- (2) Химические (подавление поглощения в присутствии акцепторов электрона :  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$ )

# Спектроскопические характеристики $e^-_{aq}$

- Гидратированный электрон:  $z = -1, S = 1/2$

(заряженная парамагнитная частица – анион-радикал)

- Оптический спектр (298 K):

$$\lambda_{max} = 715 \text{ нм} \quad (E_{max} = hc/\lambda_{max} = 1.73 \text{ эВ})$$

$$\epsilon_{max} = 1.85 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$\Delta E_{1/2} = 0.93 \text{ эВ}$$

$$F \approx 0.7 \text{ (разрешенный переход)*}$$

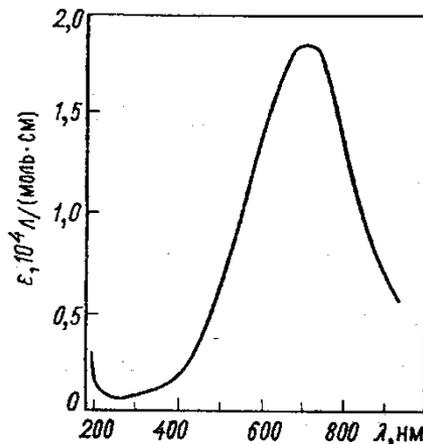
- Сигнал ЭПР (283 K, жидкость)

Синглет  $g = 2.00043$  (близко к  $g_e$ )

$\Delta B < 0.01 \text{ мТ}$  (динамически сужен ?)

\*)  $F$  – сила осциллятора, характеризует нормированную вероятность перехода;

$$F = 4.315 \cdot 10^{-9} \int \epsilon d\nu \quad (\nu = 1/\lambda)$$



Оптический спектр  $e^-_{aq}$  при 298 K (ИР)



Спектр ЭПР  $e^-_{aq}$  при 296 K  
(Jeevarandan & Fessenden J. Phys. Chem., 1989, **93**, 3511) – *in situ* фотолит сульфита

**Спектры не зависят от метода генерации**

# Сольватированные электроны в других молекулярных жидкостях

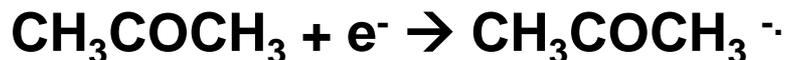
Общее обозначение:  $e_s^-$

<i>Среда</i>	$\lambda_{max}$ , нм	$E_{max}$ , эВ	$\mu$ , D	$\epsilon$
Метанол	630	1.96	1.67	33.6
Этанол	700	1.77	1.70	25.1
Изопропанол	820	1.5	1.65	19
Этиленгликоль	580	2.1	2.28	38
ТГФ	~2100	~0.6	1.63	7.3
н-гексан	> 1600	< 0.8	0.08	1.89
Аммиак (225 К)	1400	0.89	1.44	22
<i>Вода</i>	<i>715</i>	<i>1.73</i>	<i>1.83</i>	<i>80</i>

$E_{max}$  – оптическая глубина ловушки (характеристика энергии связи  $e_s^-$ )  
Нет прямой корреляции между  $E_{max}$  и молекулярными (дип. момент) или макроскопическими ( $\epsilon_{cm}$ ) характеристиками жидкостей

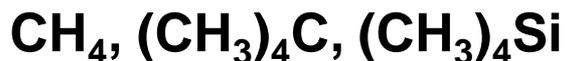
# Жидкости, в которых **не** образуется сольватированный электрон

1. Соединения, реагирующие с электроном по механизму простого или диссоциативного захвата:



*(образуются малоподвижные анион-радикалы и анионы)*

2. Жидкости, состоящие из сферических малополярзуемых (трудно деформируемых) молекул:



*(сохраняется высокая подвижность, характерная для «квазисвободных» электронов)*

# Сольватированные (стабилизированные) электроны в молекулярных стеклах при 77 К

Стекла – переохлажденные жидкости, микроструктура «жидкоподобная», динамика и кинетика – «твердоподобная» ( $\eta_{см} / \eta_{ж} \sim 10^{15} - 10^{30}$ )

Стабилизированные электроны в стеклах обозначают  $e^-_{tr}$

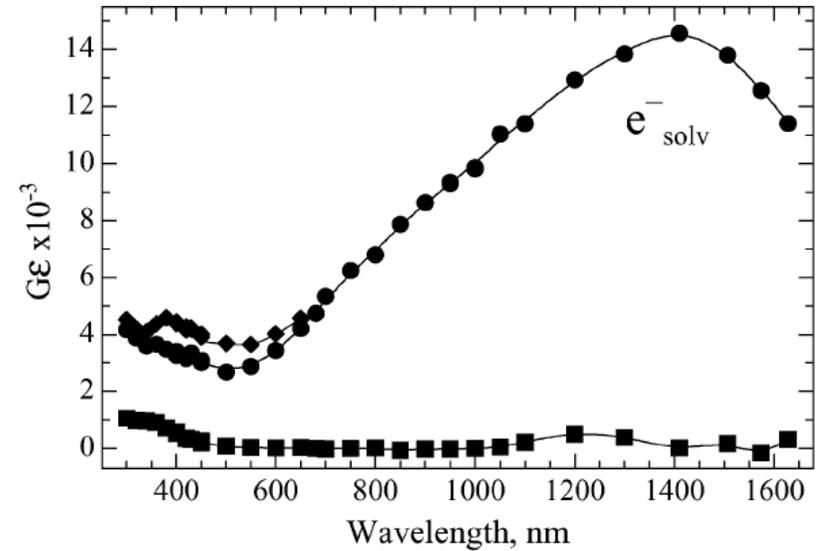
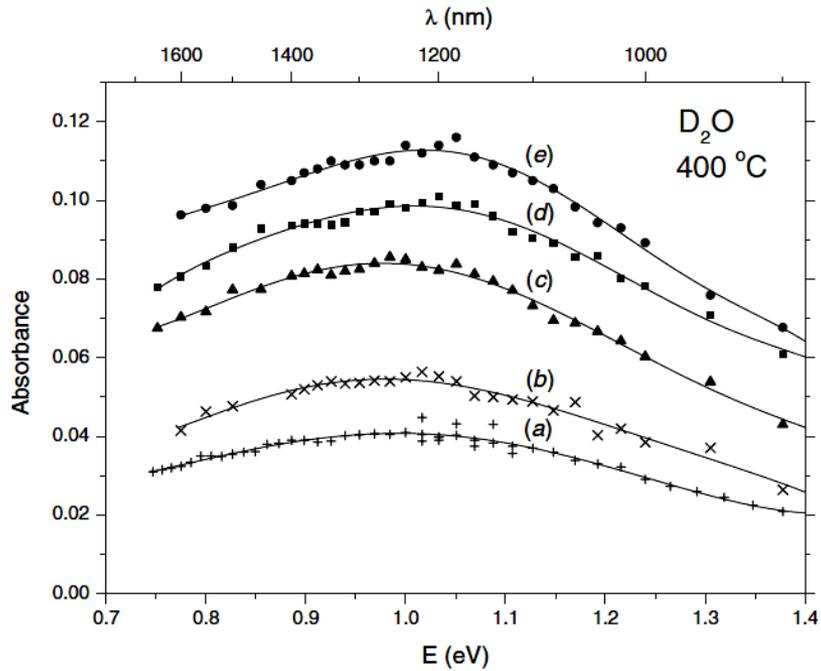
Время жизни  $\tau (e^-_{tr}) \rightarrow \infty$

<i>Среда</i>	$\lambda_{max}$ , нм	$E_{max}$ , эВ	$\Delta B$ , мТл (ЭПР)
Метанол	520	2.38	~1.4
Этанол	540	2.28	~1.2
Изопропанол	645	1.92	~1.0
Этиленгликоль	500	2.41	~1.5
2-МТГФ	1250	1,0	0.4
3-метилпентан	1650	0.75	0.3
<i>Вода (лед)*</i>	<i>630</i>	<i>1.96</i>	<i>~1.5</i>

Спектральные параметры  $e^-_s$  и  $e^-_{tr}$  близки.  $E_{max} (e^-_{tr}) > E_{max} (e^-_s)$  ( $\Delta E \sim 0.2-0.4$  эВ).  $\Delta B$  **растет с ростом**  $E_{max}$  (определяется величиной констант СТВ неспаренного  $e^-$  с протонами матрицы и конфигурацией ловушки)

\* в присутствии инертных солей

# Сольватированные электроны в необычных средах



Оптический спектр  $e^-_{aq}$  в ионной жидкости  $R4NNTf_2$  (Wishart & Neta, *JPC B*, 2003, **107**, 7261)

Оптический спектр  $e^-_{aq}$  в сверхкритической  $D_2O$  при различных  $p$  (Jay-Gerin et al., *JCP*, 2008, **129**, 141511)

# Как устроен сольватированный электрон: модели

- Классы моделей:
- 1. **Континуальные** (связь с макроскопическими характеристиками непрерывной среды): *поляронная модель, модель полости.*
- 2. **Конфигурационно-континуальные** (полуконтинуальные)
- 3. **Molecular dynamics simulation**

## Экспериментальные данные для верификации моделей:

- энергия связи (оптическая глубина ловушки)
- оптический спектр поглощения (форма)
- ? - *магнитно-резонансные характеристики (ЭПР) – наиболее чувствительны к геометрическим деталям*

# Поляронная модель (до 1960)

- А. С. Давыдов (1948, на основе поляронной теории С.И. Пекара):
- Потенциал:  $V = -\beta e^2/r$  ( $\beta = \epsilon^{-1}_\infty - \epsilon^{-1}$ )
- Оптический переход:  $1s \rightarrow 2p$

$$E_{\max}(\text{эВ}) = \Delta E = E_{2p} - E_{1s} \approx 1.93\beta^2 \frac{m^*}{m}$$

- Оптимальные значения  $m^*/m$ : **1.5** (аммиак); **2.7** (вода) (*реалистичные ?*)
- (-) нет ясной физической интерпретации  $m^*$
- (-) не объясняется зависимость  $E_{\max}(T, \rho)$
- (-) не объясняется форма спектра
- (-) предсказательная сила отсутствует

неудовлетворительно

# Модель полости

Jortner et al. (1964): электрон локализуется в «полости» радиусом  $R_0$

- Потенциал:  $V = -\beta e^2/r$  ( $r > R_0$ )  
 $V = -\beta e^2/R_0$  ( $r < R_0$ )

Получены выражения для энергии перехода  $1s \rightarrow 2p$  с использованием подгоночных параметров.  $E_{max}$  растет с уменьшением  $R_0$

- Для аммиака  $R_0 = 0.30 - 0.34$  нм (оценка из объемного расширения при растворении щелочных металлов в жидком  $\text{NH}_3$ )
- Для воды (нет прямых экспериментальных данных) оптимизировано  $R_0 = 0.14 - 0.15$  нм
- *Модель качественно объясняет для  $e^-_{aq}$ :*
- $dE_{max}/dT = -2.9 \cdot 10^{-3}$  эВ/К (<0, термическое расширение полости)
- $dE_{max}/dp = 8 \cdot 10^{-7}$  эВ/кПа (>0, барическое сжатие полости)
- Корреляцию  $E_{max}$  (оптика) с  $\Delta V$  (ЭПР)

Наиболее распространенная – по существу, эмпирическая.

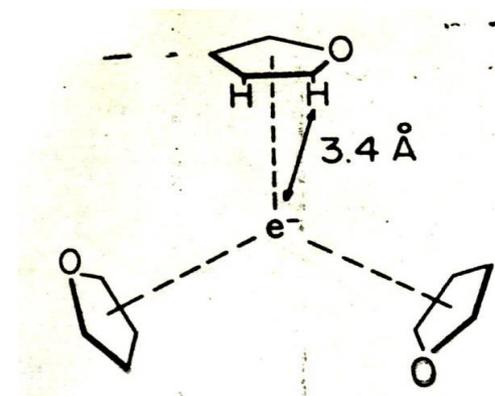
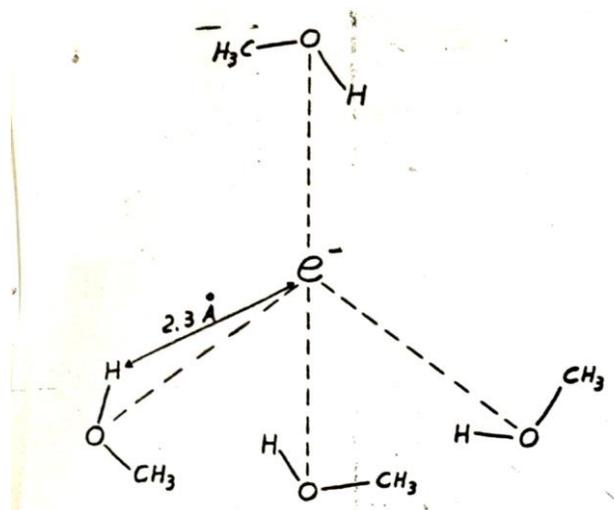
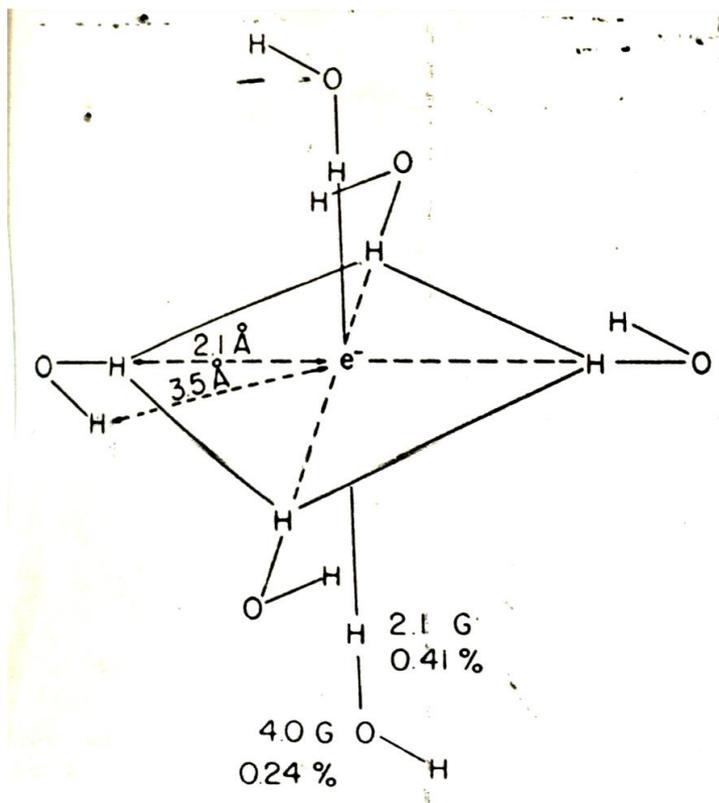
**Микроскопический смысл ?**

# Конфигурационно-континуальные (геометрические) модели

- Определенная геометрическая конфигурация первой координационной сферы («ловушка») + непрерывная среда:  $(X_n^-)_{solv}$
- Аргументы:
  - наблюдение метастабильных кластеров типа  $(H_2O)_n^-$  в газовой фазе
  - данные импульсных магнитных измерений (электронное спиновое эхо, ЭСЭ) в стеклах

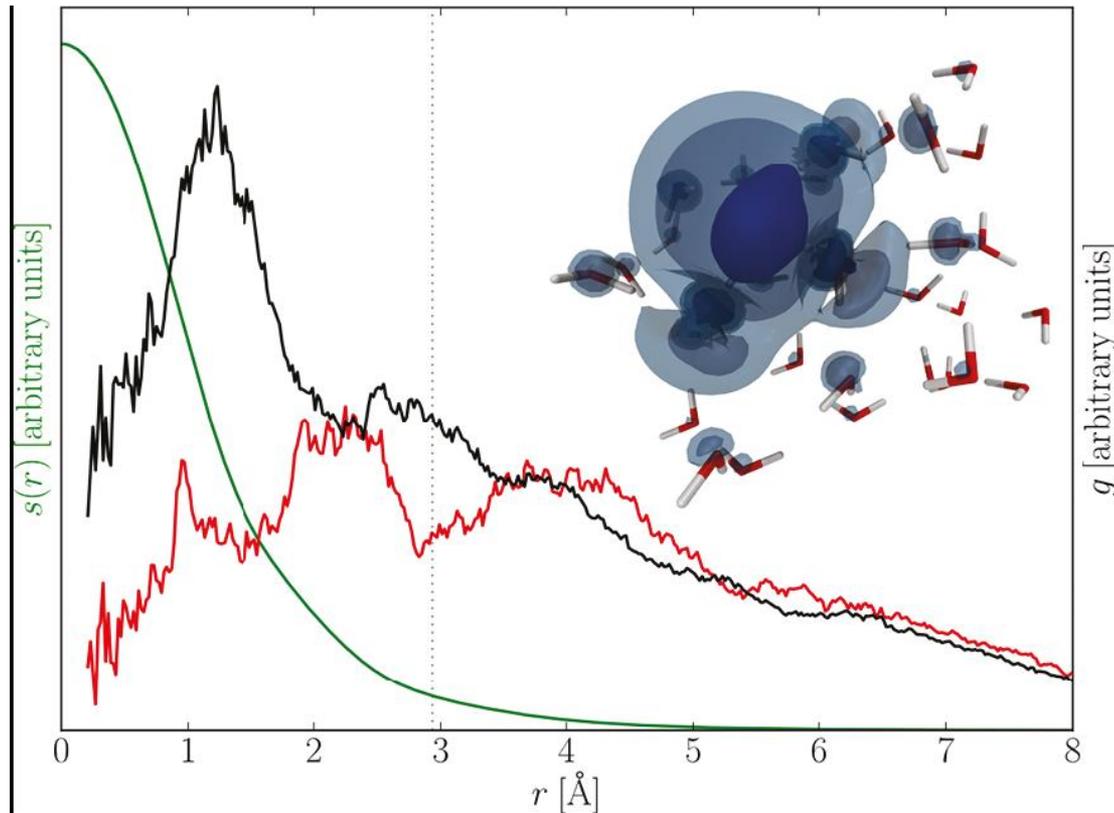
Наиболее вероятные  $n$  (данные ЭСЭ):  $n = 6$  (вода),  
 $n = 4$  (метанол),  $n = 3$  (МТГФ)

# Геометрия $e^-_{tr}$ в стеклообразных матрицах при 77 К по данным ЭСЭ



Реконструкция геометрической структуры сольватированного электрона в воде и 2-МТГФ по данным ЭСЭ (L. Kevan, Acc. Chem. Res., 1981, 14, 138)

# Molecular dynamic simulation



The structure of hydrated electron as revealed by ab initio MD simulation for excess electron embedded in a water cluster ( $n = 32$ ) at 300 K. Radial density of the excess electron averaged over the angular variables (**green**) and radial distribution function of water oxygen (**red**) and hydrogen (**black**) atoms relative to the center of the excess electron from equilibrium configurations at  $T = 300$  K.

(Marasalek et al., *Acc. Chem. Res.*, 2012)

# Динамика сольватации электрона: “digger” or “seeker” ?

- **Digger:** электрон сам «выкапывает» себе ловушку за счет ориентации молекул растворителя в сильном локальном электростатическом поле
- **Seeker:** электрон «ищет» подходящую ловушку (конфигурацию диполей), изначально существующую в полярной жидкости (*pre-existing trap, pre-trap*)
- Первое прямое наблюдение динамики сольватации электрона:  
(J.H. Vaxendale, P. Wardman, *Nature*, 1971, **230**, 449)  
Спирты (этанол, 1- и 2-пропанол, бутанол при  $T = 150 - 180$  К)



$e^-_{loc}$  – локализованный электрон (захваченный в «мелкую» ловушку)

- Время сольватации: этанол  $\tau_S = 3$  нс (166 К)
- 1- пропанол  $\tau_S = 5$  нс (178 К); 60 нс (152 К)
- 2-пропанол:  $\tau_S = 6$  нс (186 К)
- 1-бутанол :  $\tau_S = 4$  нс (184 К)

$1 \text{ нс} = 10^{-9} \text{ с}$

... both “digger” and “seeker” ?



2-я стадия: «непрерывная» ориентационная поляризация (углубление ловушки – “digging”) или прыжковый (либо туннельный) перенос между ловушками ?

# Корреляция между временем сольватации и молекулярной динамикой жидкости

Времена сольватации электрона в спиртах при 300 K (G.A. Kenney-Wallace, 1982)

<i>Спирт</i>	$\tau_S, \text{пс}$	$\tau_2, \text{пс}^*$	$\eta, \text{сПз}$
Метанол	11	12	0.55
Этанол	18	20	1.10
1-пропанол	24	22	2.00
1-бутанол	30	27	2.60
1-октанол	45	39	8.95
1-деканол	51	48	14.1

\*время вращательной релаксации *мономерных* молекул

$$\tau_S \sim \tau_2 \text{ (“digging” ?)}$$

(вероятно, характеризует релаксацию второй сольватной сферы)

*нет корреляции с вязкостью*

$$\tau_S(e^-_{aq}) = 0.54 \text{ пс (Yoshida et al., 2010)}$$

$$1 \text{ пс} = 10^{-12} \text{ с}$$

# Методы генерации сольватированных электронов

- 1. Радиационно-химический (действие быстрых электронов, рентгеновского излучения и др. ИИ):
  - $M \rightarrow M^{+\cdot} + e_{\text{qf}}^-$  ( $e_{\text{qf}}^- \rightarrow e_{\text{loc}}^- \rightarrow e_{\text{s}}^-$ ) (универсально)
- 2. Фотоионизация растворенных веществ с низкими ПИ, например  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , амины,  $\text{SO}_3^{2-}$  ( $\lambda = 220 - 500$  нм)
- 3. Гетерогенная фотоэлектронная эмиссия из металлов (фотоинжекция электронов из электродов в раствор)
- 4. Химические методы (гетерогенные реакции):
  - $\text{Na} + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Na}^+ + e_{\text{s}}^-$
  - $\text{Na}(\text{Hg}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + e_{\text{aq}}^-$
  - $\text{U}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{U}^{4+} + e_{\text{aq}}^-$

...

# Термодинамические свойства $e^-_{aq}$

- $E^0 = -2.87 \text{ В}$
- $\Delta G^0 = -157 \text{ кДж/ моль}$   
(существенно меньше, чем у галогид-анионов – «большой ион» ?)
- $\Delta H^0 = -136.4 \text{ кДж/ моль}$
- $S^0 = 69.8 \text{ Дж/ (моль} \cdot \text{К)}$
- $\Delta S^0_{hydr} = 49 \text{ Дж/ (Моль} \cdot \text{К)}$

## Расчет $\Delta G^0 (e^-_{aq})$



- $\frac{1}{2} H_2(aq) \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g)$
- $\frac{1}{2} H_2(g) \rightarrow H_g$
- $H_g \rightarrow e^-_g + H^+_g$
- $H^+_g \rightarrow H^+_{aq}$



Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H <sub>2</sub>	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-3,04	-3,01	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-0,76	-0,44	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0	+0,34	+0,80	+0,85	+1,28	+1,5
Li <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	2 H	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>

$e^-_{aq}$

# Транспортные свойства $e^-_{aq}$

Предельная ионная электропроводность:

$$\lambda^0_-(e^-_{aq}) = 185 \text{ см}^2/(\text{ом} \cdot \text{г-ЭКВ})$$

(ср.:  $\text{OH}^-$ : 198;  $\text{Cl}^-$ : 70)

Электрическая подвижность

$$u_-(e^-_{aq}) = 1,92 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$$

Коэффициент диффузии

$$D(e^-_{aq}) = 4.96 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{с}$$

*(существенно выше, чем у тяжелых анионов → «смешанный»  
механизм подвижности)*