

Сольватированный электрон в ХИМИИ

(между «электроникой» и «ионикой»)

Вопросы и консультации: feldman@rad.chem.msu.ru

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:

$$I_{liq} = I_g + V_0 - P^+$$

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

Значения V_0 и подвижность электронов в диэлектрических жидкостях

<i>Среда</i>	V_0 , эВ	u , см ² / (В·с)*
Гелий	1.0	0.02
Неон	1.2	0.002
Этан	~0.2	0.014
н-Пентан	~0	0.15
н-Гексан	~0	0.09
Метан	~0	400
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 μ
 $E_A = 0.02 - 0.5$ 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):

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

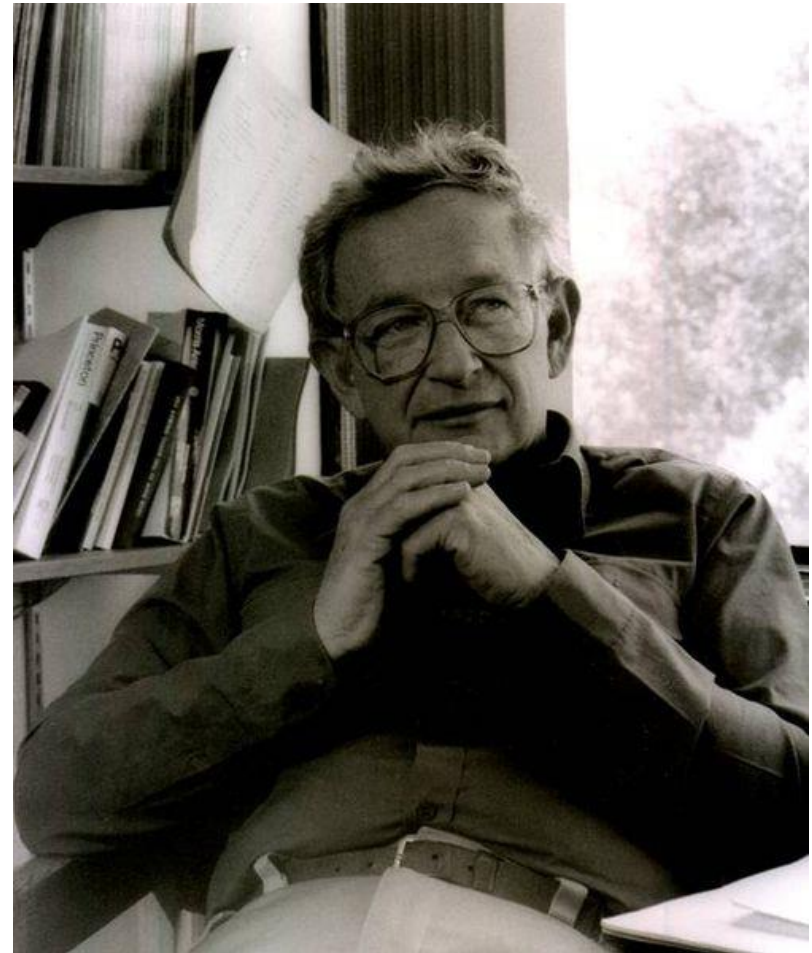
- Случай сильного взаимодействия ($\alpha \geq 5$): **автолокализация** ($r_l - \sim 1$ нм) локализации)

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

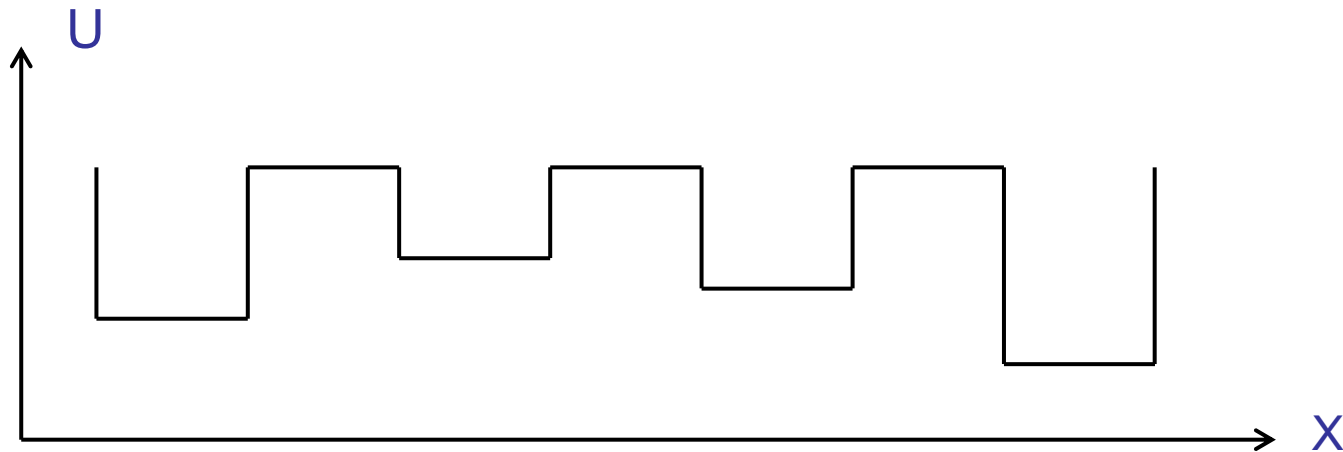
- Поляроны могут захватываться *дефектами*
- Понятие «полярона», введенное для ионных кристаллов, распространено на молекулярные среды, полимеры, низкоразмерные системы...

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

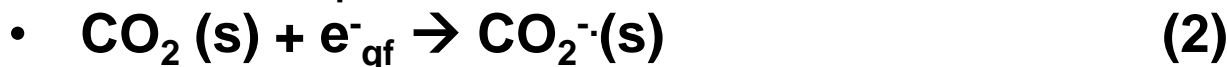


Простейшая модель одномерной андерсоновской решетки («вертикальный беспорядок»)

- Трехмерная решетка: ε_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

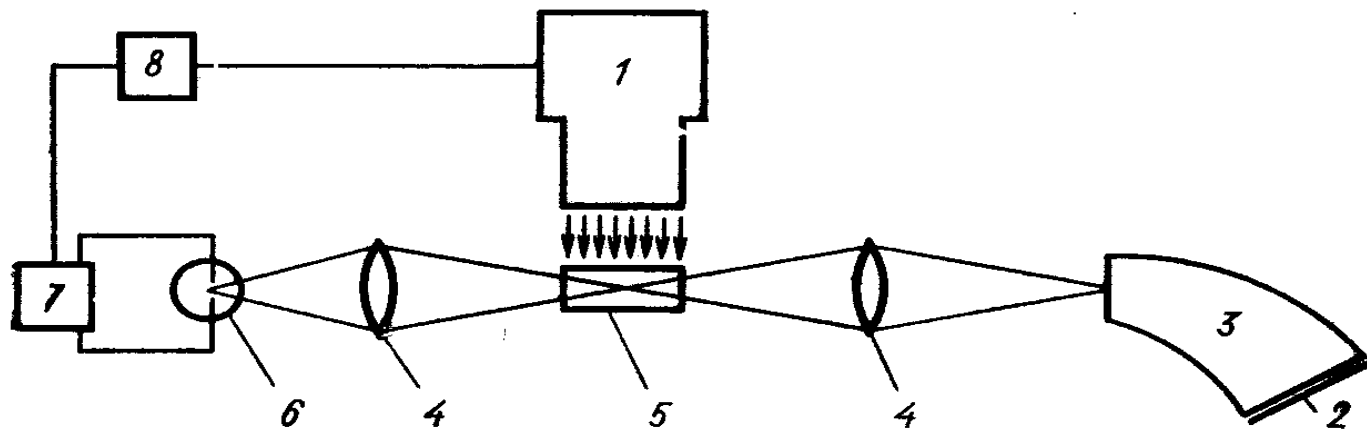


Схема установки для импульсного радиолиза Боуга и Харта (1962): 1 – ускоритель электронов, 2 – фотопластина, 3 – спектрограф, 4 – линза, 5 – ячейка, 6 – импульсная лампа, 7 – блок питания лампы, 8 – блок регулируемой задержки
τ (имп.) = 2 мкс, разрешение 5 мкс; спектральный диапазон 300 – 880 нм

Современные установки (*pulse-probe*):

τ (имп.) = 10 пс, разрешение 1 пс

(Orsay, France, 2006)

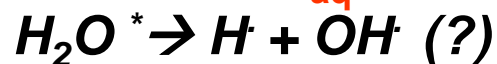
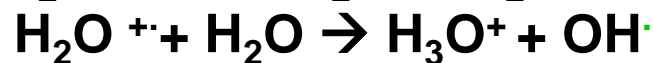
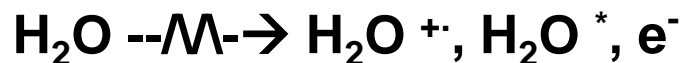
τ (имп.) = 100 фс, разрешение 250 фс (Osaka, Japan, 2009)

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):

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

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

$$\Delta E_{1/2} = 0.93 \text{ эВ}$$

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

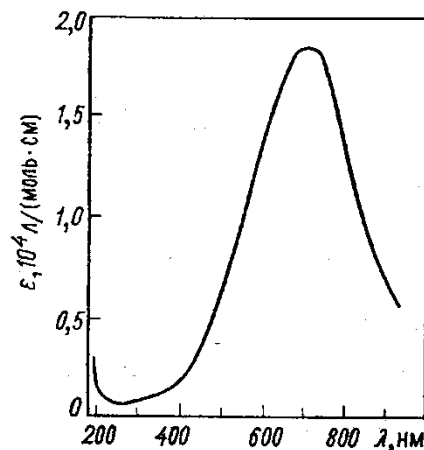
- Сигнал ЭПР (283 K, жидкость)

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* фотоллиз сульфита

Спектры не зависят от метода генерации

Сольватированные электроны в других молекулярных жидкостях

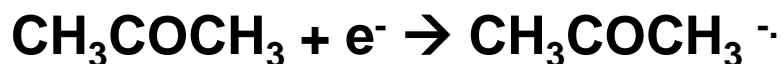
Общее обозначение: e_s^-

Среда	λ_{max} , нм	E_{max} , эВ	μ , D	ϵ
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
Вода	715	1.73	1.83	80

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

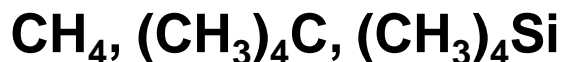
Жидкости, в которых **не** образуется сольватированный электрон

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



(образуются малоподвижные анион-радикалы и анионы)

2. Жидкости, состоящие из сферических малополяризуемых (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}^-

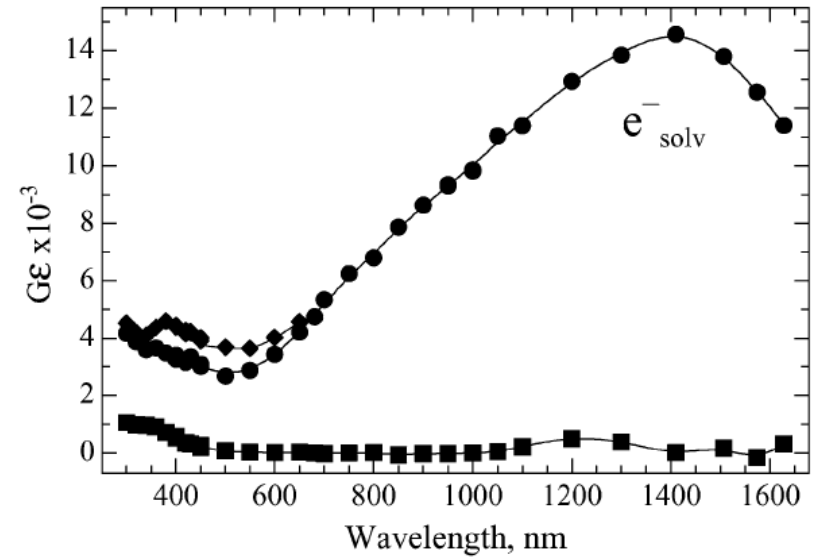
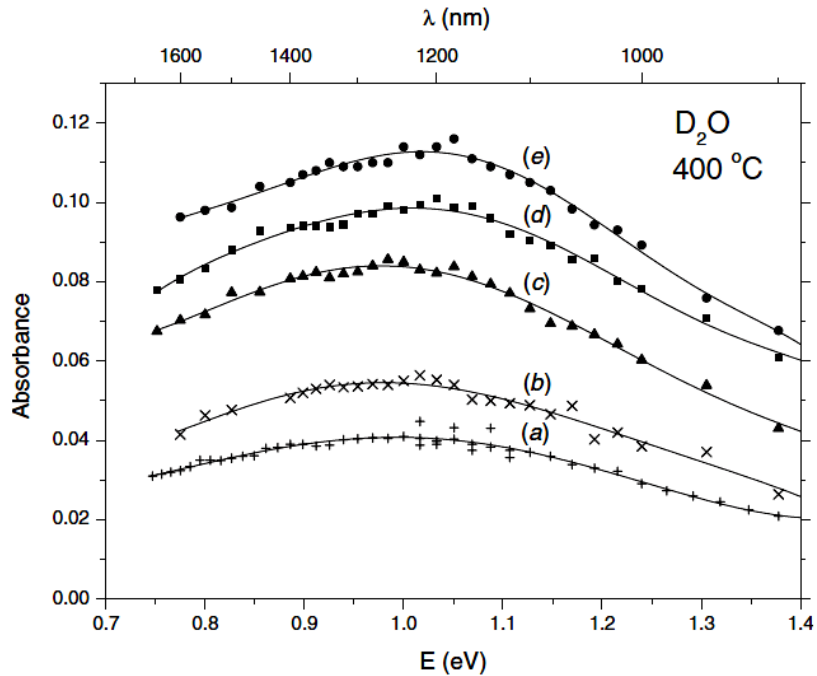
Время жизни $\tau (e_{tr}^-) \rightarrow \infty$

<i>Среда</i>	λ_{max} , нм	E_{max} , эВ	ΔB , 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). ΔB **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 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 ΔB (ЭПР)

Наиболее распространенная – по существу, эмпирическая.

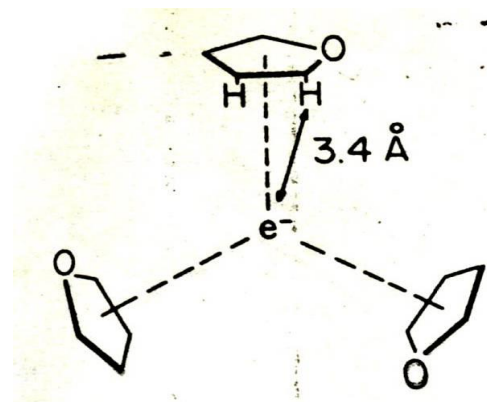
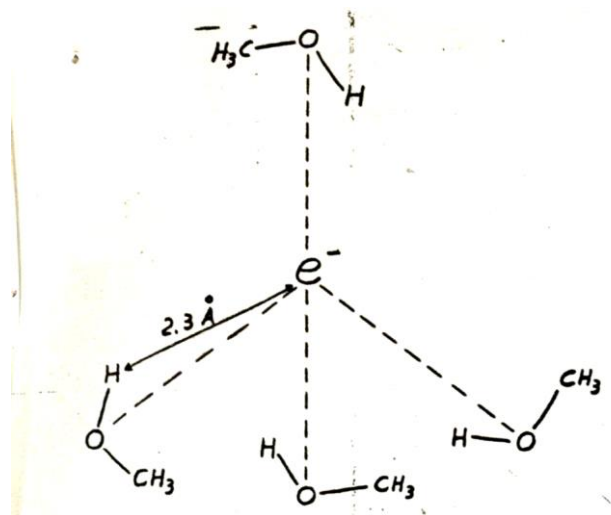
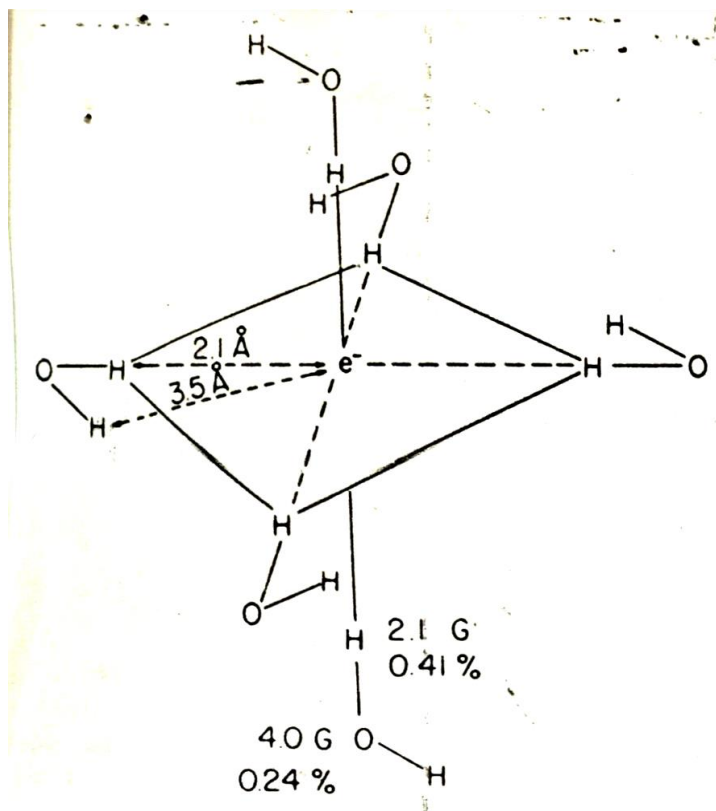
Микроскопический смысл ?

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

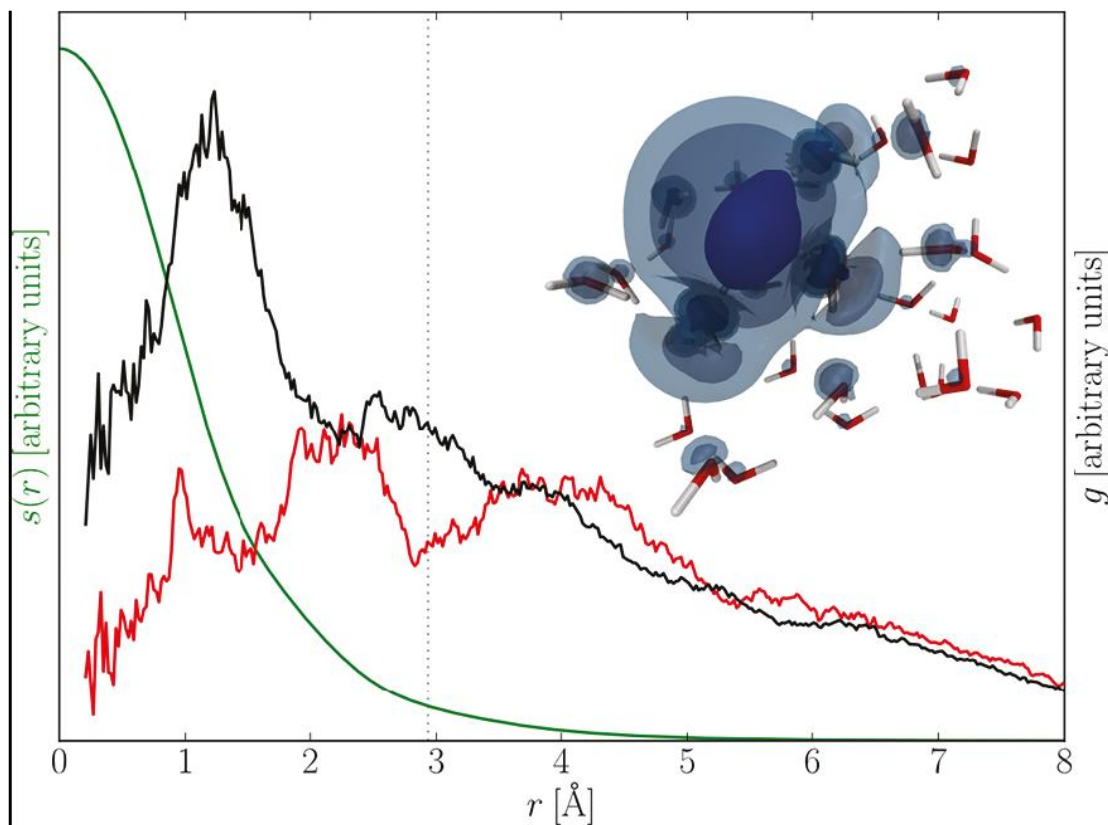
Наиболее вероятные n (данные ЭСЭ): $n = 6$ (вода),
 $n = 4$ (метанол), $n = 3$ (МТГФ)

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 $T = 300 \text{ K}$.

(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)

Спирт	$\tau_S, \text{пс}$	$\tau_2, \text{пс}^*$	$\eta, \text{сПз}$
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

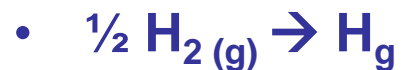
- 1. Радиационно-химический (действие быстрых электронов, рентгеновского излучения и др. ИИ):
 - $M \rightarrow M^{+\cdot} + e_{\text{qf}}^-$ ($e_{\text{qf}}^- \rightarrow e_{\text{loc}}^- \rightarrow e_{\text{s}}^-$) (универсально)
- 2. Фотоионизация растворенных веществ с низкими ПИ, например $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, амины, 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 $\Delta G^0 (e^-_{aq})$



Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	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 ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2 H	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺

e^-_{aq}

Транспортные свойства e^-_{aq}

Предельная ионная электропроводность:

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

(ср.: OH^- : 198; 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)*