

А. М. БРОДСКИЙ, А. В. ЦАРЕВСКИЙ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СОЛЬВАТИРОВАННОГО
ЭЛЕКТРОНА ПО ДЛИННОВОЛНОВОЙ ЧАСТИ
СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 29 IV 1974)

Существующие представления о структуре сольватированного электрона нельзя признать удовлетворительными, поскольку они не позволяют одновременно описывать характеристики сольватированного электрона (1-3). В связи со сказанным особое значение приобретает сравнение экспериментальных данных с результатами безмоделных расчетов, позволяющих получать выводы, не зависящие от детального характера взаимодействий. В настоящей работе такого рода подход применен для исследования спектров оптического поглощения. Ранее эти спектры интерпретировались почти исключительно как переход между двумя дискретными уровнями в эффективной потенциальной яме (4). В последнее время экспериментально было доказано существование «зоны проводимости» для избыточных — «сухих» электронов в полярных жидкостях (5, 6). В связи с этим возникла естественная гипотеза о том, что наблюдаемые кривые оптического поглощения могут соответствовать переходу электрона с дискретного уровня в непрерывный спектр* (7). Авторам (8) удалось показать, что уже в рамках наиболее простой модели прямоугольной потенциальной ямы удается получить хорошее согласие теоретической кривой поглощения с экспериментальной кривой для таких систем, как электрон в аммиаке, воде и спиртах. Появились также непосредственные экспериментальные доказательства того, что поглощение света сопровождается переходом сольватированного электрона в делокализованное состояние (10).

Если принять, что поглощение света электроном отвечает переходу из локализованного $1s$ -состояния в континуум, то без каких-либо модельных предположений можно из формы линии фотопоглощения определить некоторые важные характеристики сольватированного электрона. Согласно общей квантовомеханической теории, зависимость порогового участка сечения реакции от конечной энергии частицы не чувствительна к детальным характеристикам системы и определяется лишь характером взаимодействий (эффективного потенциала) в конечном состоянии. Так, при образовании частиц с квантовым числом момента l , зависимость сечения реакции от конечного импульса имеет в случае короткодействующего потенциала вид (11):

$$\sigma(K_f) \sim K_f^{2l+1} \quad \text{при} \quad K_f = \sqrt{2m(\hbar\omega + E_i)}, \quad (1)$$

где E_i — энергия связи частиц в начальном состоянии. В случае кулоновского притяжения в конечном состоянии сечение реакции имеет вид

$$\sigma(K_f) \sim \text{const} \quad \text{при} \quad K_f \rightarrow 0. \quad (2)$$

Зависимости (1) и (2) выполняются в тех случаях, когда вблизи порога не образуются связанные или резонансные состояния. В случае наличия

* Подобное предположение делалось впервые, по-видимому, еще в 1948 г. (8).

таких состояний вместо формулы (1) следует пользоваться более общей формулой

$$\sigma(K_f) \sim \frac{K_f^{2l_f+1}}{\left[K_f^{4l_f+2} + \left(-\frac{1}{a_{l_f}} + \frac{1}{2} r_{l_f} K_f^2 \right)^2 \right]}, \quad (3)$$

где a_{l_f} и r_{l_f} — соответственно длина рассеяния и эффективный радиус взаимодействия в конечном состоянии для l_f — волны. Формула (3), соответствующая так называемому приближению эффективного радиуса теории рассеяния ⁽¹²⁾, содержит (1) в качестве предела при $K_f \rightarrow 0$. Кроме того, она включает закономерность отхода от закона (1) с ростом энергии и учитывает упомянутую выше возможность резонансного поведения.

Таблица 1

Растворитель	Вид зависимости	$\hbar\omega_0$, эв	$\hbar\Delta$, эв	Дисперсия, %
H ₂ O, 25° С	(4)	1,81	0,308	3,2
	(5)	1,80	0,27	10
	(6)	1,80	0,27	12
NH ₃	(7)	1,00	0,083	0,405
	(4)	0,90	0,274	8,8
	(5)	0,805	0,135	0,018
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —ОН	(6)	0,805	0,164	0,17
	(7)	0,600	0,074	0,012
	(4)	1,92	0,474	44
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —ОН	(5)	1,83	0,327	12
	(6)	1,83	0,326	5,1
	(7)	0,97	0,103	1,0
	(4)	2,06	0,68	30
	(5)	1,97	0,455	8,0
	(6)	1,99	0,455	5,8
	(7)	0,88	0,081	0,73

В случае фоторождения в дипольном приближении следует ожидать, что $b_f=1$ и, соответственно, зависимостей вида $\sigma \sim K_f^3$ или $\sigma \sim \text{const}$ в пороговом интервале энергий, если только начальным является 1s-состояние в сферически-симметричной системе.

Перейдем к анализу конкретных экспериментальных кривых оптического поглощения. В настоящее время нет прямых экспериментов, позволяющих сделать окончательное заключение о том, отвечает или нет тот или иной участок спектра поглощения переходу между локализованными уровнями или переходу электрона в делокализованное состояние*. В этой ситуации естественным, хотя и не окончательным, критерием может служить совпадение общего функционального вида начальных участков экспериментальных кривых с соответствующими теоретическими кривыми. Нами были рассмотрены следующие четыре зависимости для начальных участков кривых поглощения:

$$\sigma(\omega) = A_1 \Delta^2 / [(\omega - \omega_0)^2 + \Delta^2]; \quad (4)$$

$$\sigma(\omega) = A_2 \exp[-(\omega - \omega_0 / \Delta)^2]; \quad (5)$$

$$\sigma(\omega) = A_3 \int_0^\omega \left(\frac{4}{3} \frac{t^2}{\omega^3} - \frac{1}{3} \frac{t^4}{\omega^4} \right) \exp \left[- \left(\frac{t - \omega_0}{\Delta} \right)^2 \right] dt; \quad (6)$$

* Показательными явились бы эксперименты по фотопроводимости систем, содержащих сольватированные электроны. До настоящего времени подобные эксперименты опубликованы лишь для электронов в некоторых стеклах ^(10, 13).

$$\sigma(\omega) = A_4 \int_0^{\omega} (\omega - t)^{3/2} \exp \left[- \left(\frac{t - \omega_0}{\Delta} \right)^2 \right] dt. \quad (7)$$

Здесь A_1, A_2, A_3, A_4 — коэффициенты считаются приближенно-независящими от частоты света. Выражения (4) и (5) являются характерными для зависимостей поглощения от частоты света при переходах между дискретными уровнями. Введенные параметры Δ и ω_0 отвечают соответственно ширинам и положениям максимума или порога, имеющим в каждом случае различное происхождение. В пределе при $\Delta \rightarrow 0$ из (5) и (6) получаются пороговые формулы, соответственно (1) и (2). Совпадение экспериментальных и теоретических кривых определялось для 4 растворителей по среднеквадратичному отклонению при оптимальных значениях подгоночных параметров. Спектры были взяты из работ * (¹⁴, ¹⁵). Расчет был выполнен на ЭВМ, причем учитывались только длинноволновые участки спектра.

Результаты представлены в табл. 1, в которой наряду с $\hbar\omega_0$ и $\hbar\Delta$ приведены значения дисперсии

$$\delta = \Sigma [\sigma_{\text{эксп}}(\omega) - \sigma_{\text{теор}}(\omega)]^2 / \Sigma \sigma_{\text{эксп}}^2(\omega),$$

где сумма берется по частотам, на которых проводился эксперимент; $\sigma_{\text{эксп}}$ и $\sigma_{\text{теор}}$ — соответственно экспериментально наблюдаемое и теоретическое значения сечения фотопоглощения.

Как видно из табл. 1, формула Лоренца (3) плохо описывает экспериментальные кривые во всех случаях. Оптимальные результаты получаются при использовании формулы (7). Некоторое исключение представляет аммиак, где эксперимент удовлетворительно описывается тремя выражениями (5) — (7). Полученные значения ширины распределения по начальным энергиям оказываются разумными только в случае формулы (7). Результаты, полученные в описанных выше расчетах, дают основание считать, что реальной ситуации отвечает наличие эффективного короткодействующего потенциала в конечном состоянии, причем $\hbar\Delta$ имеет естественно объясняемое малое значение. Это позволяет обрабатывать экспериментальные кривые непосредственно по формуле (1). На рис. 1 представлены результаты такой обработки спектров поглощения электронов в различных системах. Точки пересечения прямых с осью абсцисс дают пороговые энергии ионизации. Соответствующие величины также представлены в табл. 2 для ряда веществ.

Полученный вывод о том, что эффективное взаимодействие в конечном состоянии является короткодействующим, представляет, как мы считаем, принципиальный интерес * для общей теории сольватированных электро-

* Вклад дальнедействующего кулоновского взаимодействия на самом деле в результате проведенного анализа не исключается полностью. Мы можем строго утверждать только, что на участке частот $\omega \geq \omega_1$, где ω_1 — минимальная частота, при которой еще экспериментально видно поглощение, кулоновского взаимодействия не чувствуется, т. е.

$$\frac{l^2}{\epsilon_{\text{эфф}} \hbar \nu_f} = \frac{l^2}{\epsilon_{\text{эфф}} \hbar \{2(\hbar\omega - \hbar\omega_0)/m\}^{1/2}} \ll 1,$$

где $\epsilon_{\text{эфф}}$ — эффективная диэлектрическая проницаемость, а ω_0 — действительная пороговая частота.

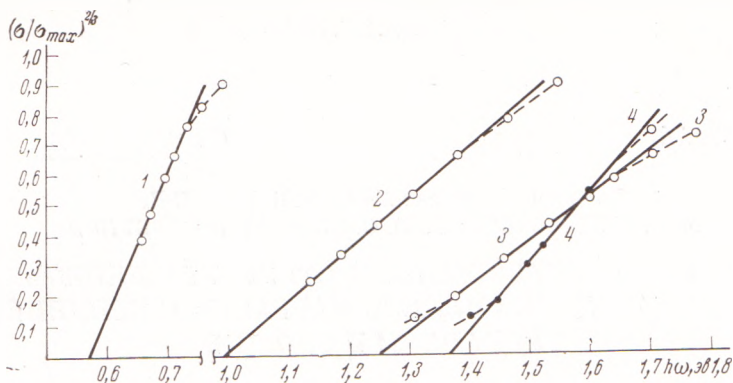


Рис. 1. Сечение фотопоглощения для различных растворов сольватированных электронов при частотах света, близких к пороговым; 1 — 10^{-4} M раствор Na в аммиаке; 2 — гидратированный электрон при 25° ; 3 — электрон в *n*-бутиловом спирте; 4 — электрон в метиловом спирте

нов. Этот вывод о короткодействующем характере взаимодействия, однако, нельзя распространить (ввиду многочастичного характера явления) на начальное состояние.

Авторы выражают благодарность А. В. Ванникову за обсуждение результатов и предоставление данных по оптическим свойствам электронов в спиртах.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. C. Webster, G. Nowak, *Radiation Res. Rev.*, v. 4, 259 (1972). ² Э. Харр, М. Амбар, Гидратированный электрон, 1973. ³ N. R. Kestner, J. Jortner, A. Gaathon, *Chem. Phys. Letters*, v. 19, 328 (1973). ⁴ N. R. Kestner, J. Jortner, *J. Phys. Chem.*, v. 77, 1040 (1973). ⁵ А. М. Бродский, Ю. В. Плесков, In: *Progress in Surface Science*, Oxford, 1972. ⁶ I. Eisele, L. Kevan, *J. Chem. Phys.*, v. 53, 1867 (1970). ⁷ P. Delahey, *J. Chem. Phys.*, v. 55, 4188 (1971). ⁸ R. A. Ogg jr. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 68, 155 (1946). ⁹ T. Kajiwara, K. Funabashi, C. Naleway, *Phys. Rev. A*, v. 6, 808 (1972). ¹⁰ G. Kenney-Wallage, D. C. Walker, *J. Chem. Phys.*, v. 55, 4494 (1971). ¹¹ А. И. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов, *Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике*, «Наука», 1971. ¹² Р. Ньюто́н, *Теория рассеяния волн и частиц*, М., 1969. ¹³ I. Eisele, L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, v. 76, 3830 (1972). ¹⁴ R. K. Quinn, L. L. Lagowski, *J. Phys. Chem.*, v. 73, 2326 (1969). ¹⁵ B. D. Michael, E. Hart, K. M. Schmidt, *J. Phys. Chem.*, v. 75, 2798 (1971). ¹⁶ S. Array, M. C. Sauer, *J. Chem. Phys.*, v. 44, 2297 (1966). ¹⁷ H. Hase, M. Noda, T. Higashimura, *J. Chem. Phys.*, v. 54, 2975 (1971).