

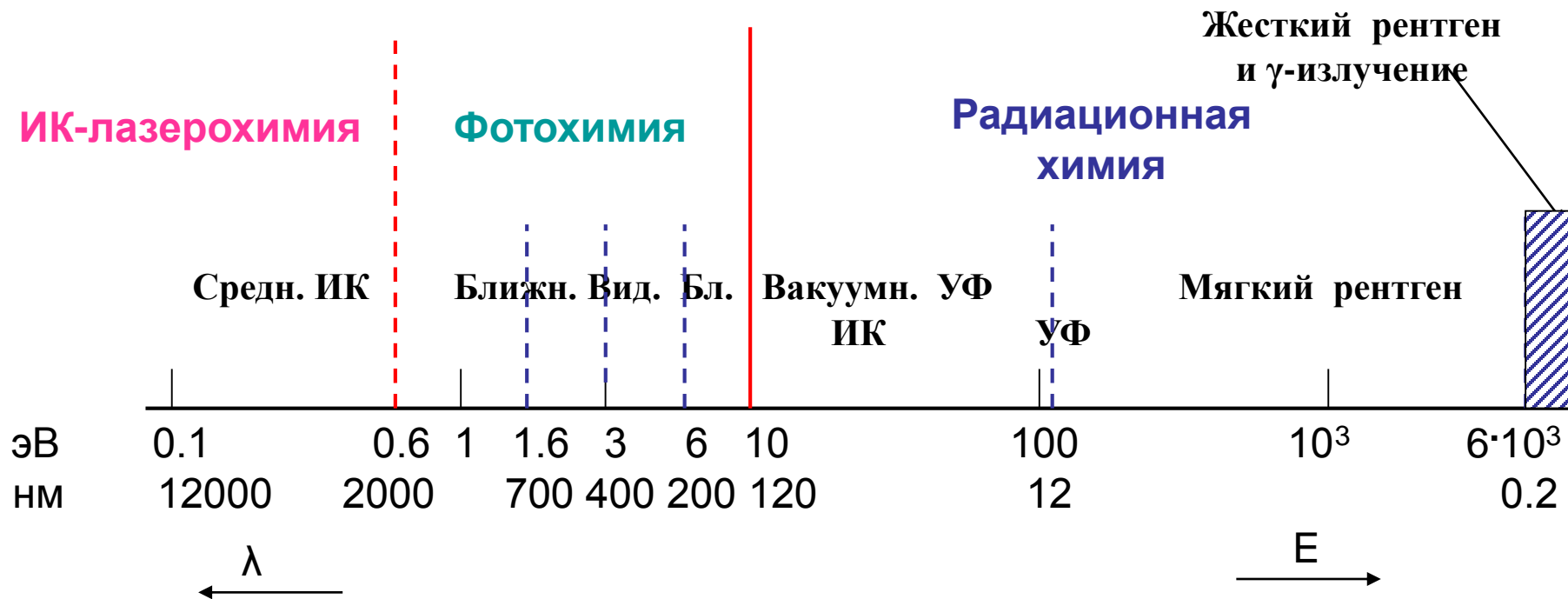
Основы радиационной химии

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

По поводу некоторых заблуждений...

- Радиационная химия – раздел физической химии, изучающий химические реакции под действием ионизирующих излучений. «Обычные» виды излучений высоких энергий (ускоренные электроны, рентгеновские и γ -кванты) *взаимодействуют с электронной подсистемой вещества, и наведенная активность при этом, в принципе, невозможна.*
- Радиационно-химические процессы, несмотря на высокую энергию излучения, могут быть *селективными* («молекулярный скальпель» вместо «молекулярной дубинки»)
- Радиационное модифицирование материалов - динамично развивающаяся область технологии в десятках стран (*рост 7-10% в год, объем – десятки млрд долларов*)

Шкала электромагнитного излучения и место радиационной химии



$IP \sim 10 \text{ эВ} (6 - 12 \text{ эВ})$

Энергия химических связей – 2 – 5 эВ ($1 \text{ эВ} \approx 23 \text{ ккал/моль}$)

Энергетический порог радиационной химии: $E > IP$ («красная граница»)

Практически в радиационной химии и технологиях используются излучения с $E = 10 \text{ кэВ} - 10 \text{ МэВ}$ (до 100 – 200 МэВ для тяжелых ионов)

Взаимодействие заряженных частиц с веществом

Неупругие потери энергии

$$(-dE / dx) = (-dE / dx)_{ion} + (-dE / dx)_{rad}$$

Для электронов:

$$\frac{(-dE / dx)_{rad}}{(-dE / dx)_{ion}} \approx \frac{EZ}{800}$$

E - энергия электронов в МэВ

Радиационные потери существенны только при $E > 5$ МэВ

(для тяжелых заряженных частиц - при гораздо больших E)

Потери на упругие соударения с ядрами $< 5\%$ для всех случаев, представляющих интерес для радиационной химии

Основной механизм – неупругие соударения с электронами

(ионизационные потери – ионизация и возбуждение молекул среды)

Расчет ионизационных потерь

- Н. Бор (нерелятивистский расчет):

$$-(dE / dx)_{ion} = \frac{4\pi z^2 e^4 N_e}{m_o V^2} \ln \frac{2m_o V^2}{I} \quad \begin{array}{l} m_o - \text{масса покоя электрона,} \\ e - \text{заряд электрона} \end{array}$$

Характеристики ионизирующей частицы: V – скорость, z – зарядовое число

Характеристики среды: N_e – объемная концентрация электронов $N_e = N_A \rho (Z/A)$
 N_A – число Авогадро, Z – ат. номер, A – ат. масса (обычно $Z/A \approx 0.5 \rightarrow N_e \sim \rho$)

I – средняя энергия «удаления электрона» (среднее геометрическое потенциалов ионизации и возбуждения молекул среды)

- $dE/dx \sim 1/V^2 \sim M/E$ (M – масса ионизирующей частицы)

- Х. Бете, Дж. Ашкин (с учетом релятивистских поправок):

$$-(dE / dx)_{ion} = \frac{4\pi z^2 e^4 N_e}{m_o V^2} \ln \left[\frac{2m_o V^2}{I(1-\beta^2)} - \beta^2 \right] \quad \beta = V/c \text{ (} c \text{ – скорость света)}$$

- случай «нерелятивистских» электронов ($E < 0.25$ МэВ):

$$-(dE / dx)_{ion} = \frac{2\pi z^2 e^4 N_e}{m_o V^2} \ln \left[\frac{m_o V^2}{2I} \sqrt{\frac{e}{2}} \right]$$

Взаимодействие электромагнитного ионизирующего излучения с веществом

1. Фотоэффект: удаление связанного электрона

$$E_e = h\nu - E_{св.}$$

При $h\nu = 10 - 500$ кэВ:

Сечение в расчете на один атом среды $\tau_a \approx kZ^4/(h\nu)^3$ (Z – атомный номер)

Масс. коэф. поглощения $\tau/\rho \sim Z^3/(h\nu)^3$ (кроме H и очень тяжелых элементов)

(основной механизм при $h\nu < 30$ кэВ, для тяжелых элементов – до 150 кэВ)

2. Эффект Комптона: некогерентное рассеяние на «слабо связанном» электроне

$$E_e = h\nu - h\nu'$$

(ν, ν' – частоты падающего и рассеянного излучения)

Масс. коэф. поглощения σ/ρ практически не зависит от Z

(основной механизм при $h\nu = 150$ кэВ – 5 МэВ)

3. Эффект образования электрон-позитронных пар

$$E_e + E_p = h\nu - 2m_0c^2$$

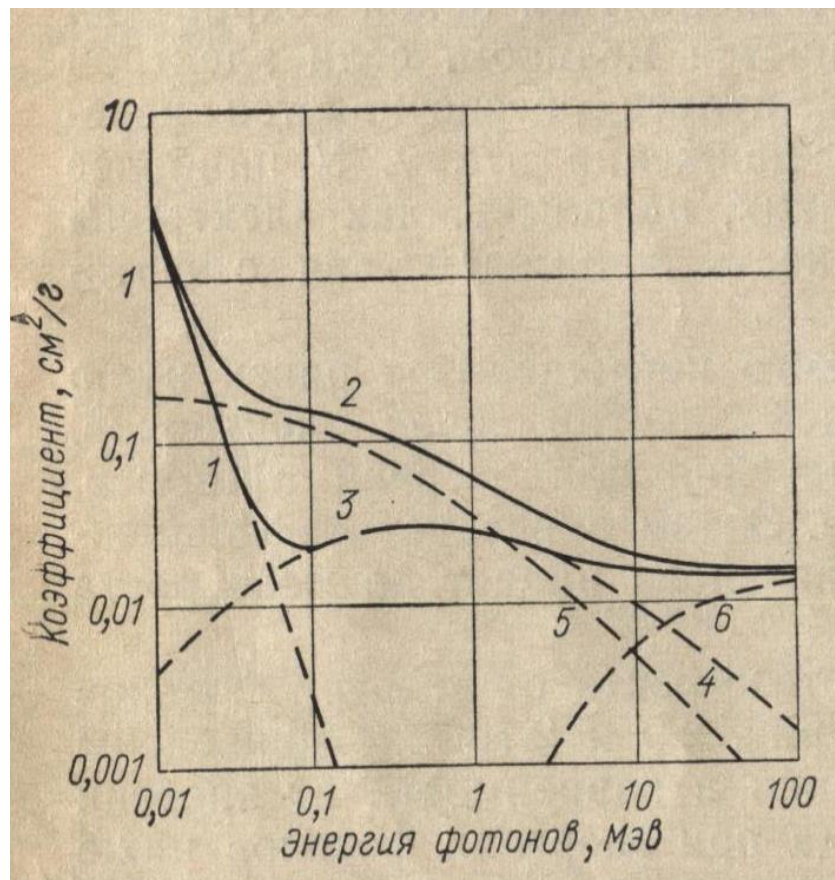
Пороговая энергия образования пары: $h\nu \geq 2m_0c^2$ (1.02 МэВ)

Массовый коэф. поглощения $\kappa/\rho \sim Z^2/A \sim Z$

(основной механизм при $h\nu > 10$ МэВ – практически не используется в радиационной химии и технологиях)

Суммарно: $\mu/\rho = \tau/\rho + \sigma/\rho + \kappa/\rho$

Зависимость сечения взаимодействия по различным механизмам от энергии фотона



- 1 – фотоэффект (τ/ρ)
- 2 – полный коэффициент ослабления
- 3 – полный коэффициент поглощения (μ/ρ)
- 4 – комптоновский коэффициент поглощения (σ/ρ)
- 5 – комптоновский коэффициент рассеяния
- 6 – эффект образования пар (κ/ρ)

Поглотитель - воздух

Во всех случаях на один первичный фотон ($E > 20$ кэВ) рождается > 1000 вторичных электронов

Энергетическое распределение вторичных электронов

- Примерное распределение числа вторичных электронов при действии быстрых электронов с энергией > 20 кэВ:
- $E > 150$ эВ – **δ -электроны** ($< 2\%$)
- $E = 10 - 150$ эВ – **ионизирующие электроны** (15 – 20%)
- $E < 10$ эВ – **неионизирующие электроны** (75 – 80%)

- *Максимум «действующего спектра» (оценка) $\sim 30 - 70$ эВ*
- *Радиационная химия – химические процессы, индуцируемые электронами с энергиями в десятки эВ*

Обобщение: линейная передача энергии

- Основная часть энергии передается вторичными электронами
- **Линейная передача энергии (ЛПЭ, LET)** – энергия, переданная среде на единицу длины «трека» ионизирующей частицы (для фотонов – вторичные электроны с соответствующей средней энергией)

$$\text{LET} = dE/dl \text{ (эВ/нм} \equiv \text{кэВ/мкм)}$$

ЛПЭ (LET) - усредненная характеристика, т.к. $E = E(l)$

Электроны (1 МэВ), γ -кванты (1.25 МэВ): **LET \approx 0.2 эВ/нм**

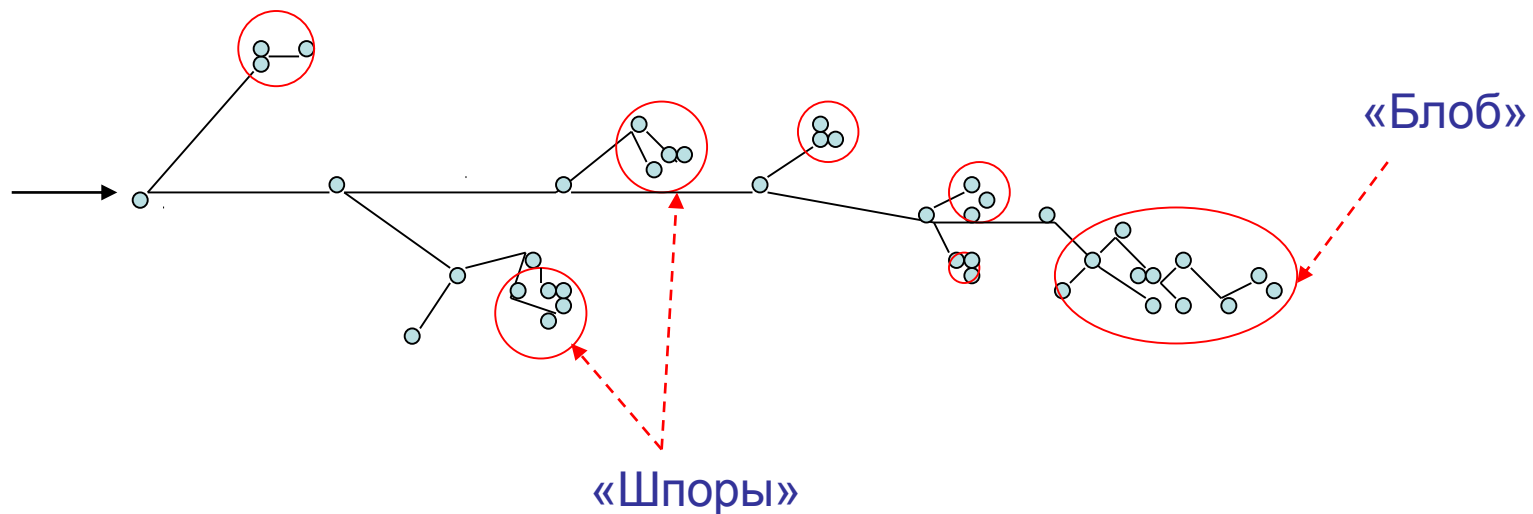
электроны (10 кэВ): **LET = 2.3 эВ/нм**

Протоны (1 МэВ): **LET \approx 27 эВ/нм**

(10 МэВ): **LET \approx 4.7 эВ/нм**

Тяжелые многозарядные ионы: **LET $>$ 1000 эВ/нм**

Пространственное распределение первичных продуктов радиолиза. «Шпоры» и треки - 1.



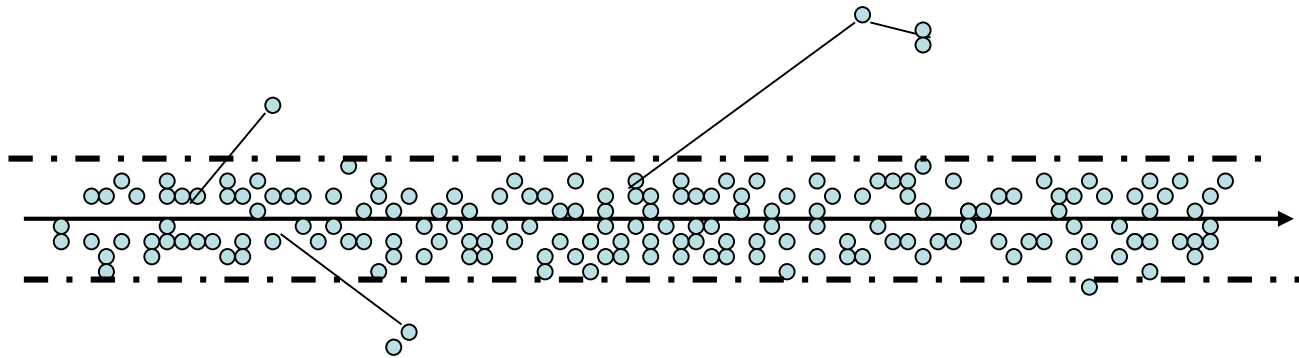
«Шпоры» ($r = 1 - 5$ нм, $d(s-s) \sim 100$ нм, $N = 2 - 5$ пар ионов)

«Блобы» ($r = 5 - 20$ нм, $N = 5 - 50$)

Трек ускоренного электрона ($E \sim 1$ МэВ) или γ -кванта (**LET $\sim 0,2$ эВ/нм**)
показана заключительная часть трека

Пространственное распределение первичных продуктов радиолиза. «Шпоры» и треки - 2.

Трек тяжелой заряженной частицы ($LET > 20$ эВ/нм)



Вдоль траектории частицы формируется цилиндрическая область сплошной ионизации («колонка из шпор» - плотный трек)

Диаметр трека растет с ростом LET

В любом случае для начальных концентраций первичных продуктов радиолиза $C_{лок.} \gg C_{ср.}$

Эволюция первичных радиационно-индуцированных наноструктур: жидкости

- Жидкость: диффузионное размывание шпор и треков в конкуренции с рекомбинацией и другими локальными химическими реакциями (**рекомбинационно-диффузионная модель**)

$$\frac{\partial C_i(r,t)}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i - \sum k_{ij} C_i C_j$$

Гауссово распределение шпор + гипотеза «предписанной диффузии» (Mozumder & Magee, 1962 – 1966)

$$C(r,t) = n(t) \frac{\exp(-r^2 / (r_0^2 + 4Dt))}{[\pi(r_0^2 + 4Dt)]^{3/2}}$$

«время жизни» шпор в жидкой воде – 10 – 100 нс (до полной гомогенизации)
вероятность рекомбинации растёт с ростом ЛПЭ

Эволюция первичных радиационно-индуцированных наноструктур: полимеры

- «ступенчатая эволюция» первичных наноструктур
- рекомбинация первичных ионов с электронами протекает в той же временной шкале (до 10 - 100 нс)
- возможность «размывания» трековых структур за счет электронных процессов (миграция электрона и дырки)
- ступенчатая рекомбинация радикалов (зависимость от релаксационного спектра полимера)
- *продукты не диффундируют из шпоры (трека) – изменение микроструктуры материала → возникновение «образа» первичной наноструктуры (особенно, при больших ЛПЭ)*
- возможность локального разогрева для плотных трековых структур, возникновение механических напряжений, ударных волн

Особенности действия излучений с различной величиной ЛПЭ на полимеры

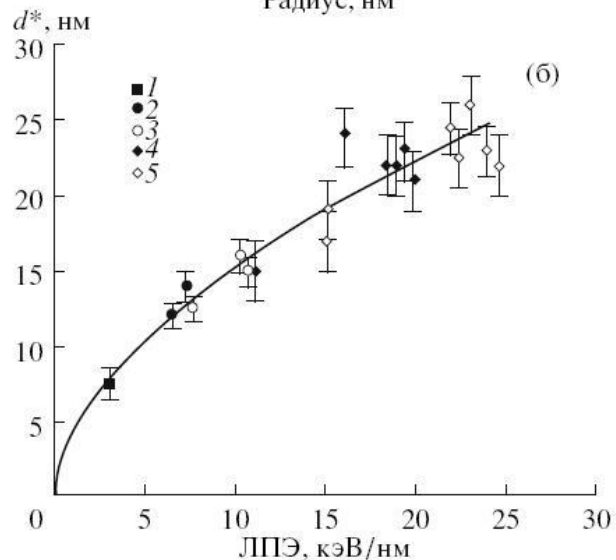
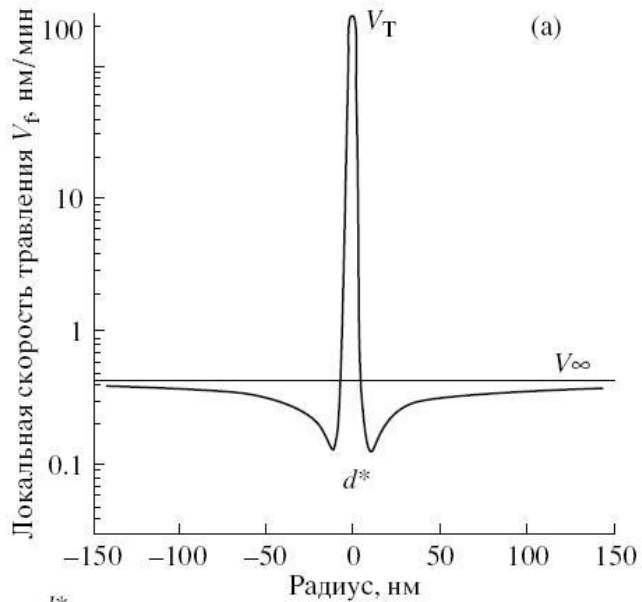
Сшивание – обычно результат рекомбинации макрорадикалов → вероятность сшивания растет с ростом ЛПЭ

Деструкция – мономолекулярный процесс

Растворимость полимеров повышается при деструкции и падает при сшивании

Для излучений с очень высокими значениями ЛПЭ в «сердцевине» трека часто преобладает деструкция, на периферии - сшивание

Проявление трековых структур в полимерах: химическое травление

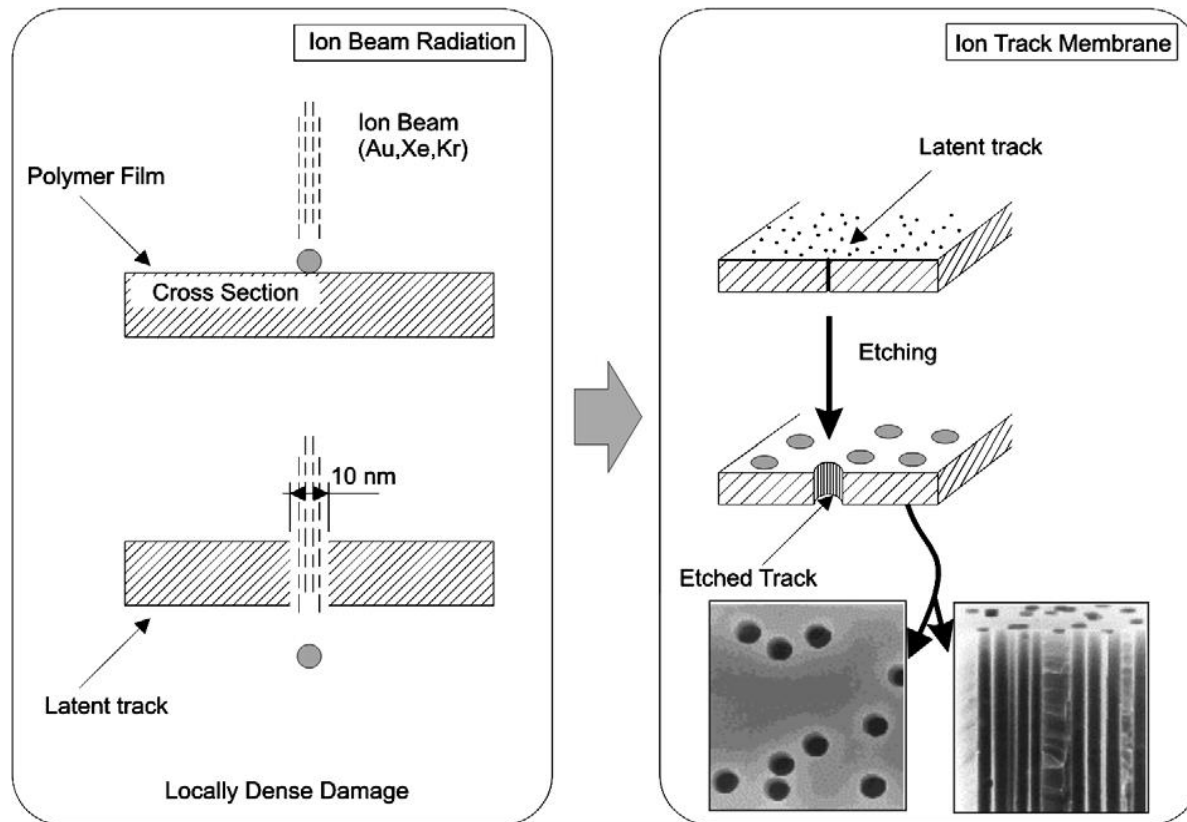


- Зависимость локальной скорости химического травления от расстояния от оси трека тяжелого иона в пленке ПЭТФ (а)
- Влияние величины ЛПЭ на характеристический диаметр трека (б) (граница соответствует максимальной плотности сшивания – минимальной растворимости)

$$\bullet \quad d^* \sim (LET)^{0.5}$$

[P.Yu. Apel et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.*, 1998, **146**, 468;
P.Yu. Apel et al., *Radiat. Meas.*, 1999, **31**, 51]

Получение нанопористых структур: трековые мембраны



- **Схема получения нанопористых трековых мембран с использованием ускоренных тяжелых ионов** (from A.G. Chmielewski et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2007, 265, 339).
- **Используемые полимеры – ПЭТФ, поликарбонат, полипропилен, ПВДФ...**

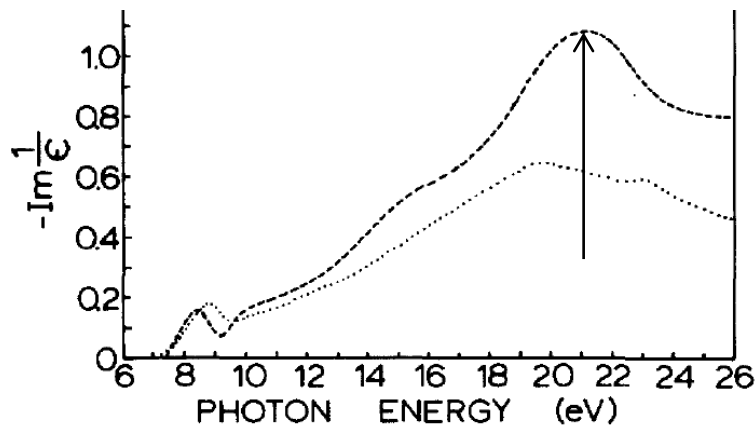
Радиационно-индуцированные первичные наноструктуры: резюме

- ИИ создают («наводят») наноструктуры различной формы и размера в изначально однородной изотропной среде, независимо от химического состава**
- Характер «картинки» определяется параметрами ИИ (в первом приближении – величиной ЛПЭ)**
- Время жизни и возможности проявления первичных радиационно-индуцированных наноструктур зависят от свойств среды**

Ионизация и возбуждение в газе и молекулярных конденсированных средах



- Газовая фаза: ионизация/возбуждение ~ 1 : 1
- Конденсированные среды: > 80% - первичная ионизация (оценка из экспериментов с ацепторами и данных пикосекундного импульсного радиолиза)
- Возможные причины:
 - 1) снижение ПИ в конденсированных средах: $I_{liq} = I_g - P^+ - V_0$
 - 2) изменение характера поглощения (коллективные электронные эффекты)



$$-\text{Im}(1/\epsilon) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}$$

$E \approx 21.4$ эВ, $F \sim 2.8$ (плазмон ?)

$\tau \sim 10^{-14}$ с (автоионизация)

Функция потерь энергии в жидкой воде и льду
(J.M. Heller et al., *JCP*, 1974, **60**, 3483)

Временная шкала радиационно-химических и фотохимических процессов

1. «Физическая стадия»: ионизация и возбуждение ($\tau < 10^{-14}$ с)

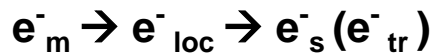
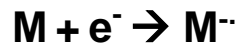
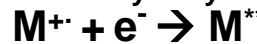


Излучение не приводит непосредственно к разрыву химических связей (сначала работает только «быстрая» электронная подсистема: $\tau < \tau_v$!)

2. «Физико-химическая» стадия: быстрые реакции первичных частиц до установления термического равновесия и однородного пространственного распределения

жидкость $\rightarrow \tau = 10^{-13} - 10^{-7}$ с;

твердое тело и полимеры $\rightarrow \tau = 10^{-13} - 10^5$ с



3. «Химическая» («гомогенная») стадия: вторичные реакции термализованных частиц «в объеме» - не специфичны для химии высоких энергий:



- Взаимодействие быстрого электрона с молекулой :
 $\sim 10^{-18} - 10^{-17}$ с (1 - 10 ас)
- Электронное возбуждение и электронная релаксация:
 $\sim 10^{-16} - 10^{-14}$ с (100 ас – 10 фс)

-
- Внутримол. колебания (τ_v):
 $\sim 10^{-14} - 10^{-13}$ с (10 - 100 фс)
 - Межмол. колебания
 $\sim 10^{-11} - 10^{-13}$ с (10 - 100 фс)
 - Сольватация электрона
 $\sim 10^{-12} - 10^{-10}$ с (1 - 100 пс)
 - «Диффузионный скачок» ($L \sim R_M$)
 $\sim 10^{-11}$ с (10 пс)
 - Спиновая релаксация
 $\sim 10^{-9} - 10^{-7}$ с (1 - 100 нс)

-
- Диффузия $L \sim 100$ нм (гомогенизация):
 $\sim 10^{-7}$ с (100 нс - жидкая вода)
 - Диффузионно-контролируемые реакции $[R] \sim 10^{-7} - 10^{-8}$ М (объем)
 $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$ с (1 - 10 мс)

Первичные активные частицы.

1. Катион-радикалы

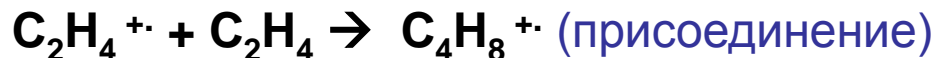
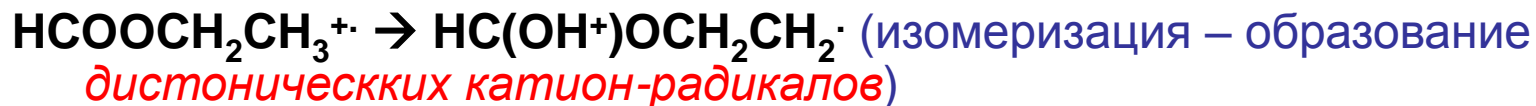
- Физические характеристики:

$Z = +1$, $S = 1/2$ (чувствительность к электрическим и магнитным полям, **ЭПР**);
(часто) близко расположенные уровни (поглощение в видимой области)

- Общие химические свойства:

высокая реакционная способность (стабилизация только в инертных матрицах при низких температурах); (как правило) высокая кислотность

- Основные типы реакций:



Реакции катион-радикалов характеризуются высокой специфической селективностью (зарядовый и спиновый контроль)

Первичные активные частицы. 2. Электроны

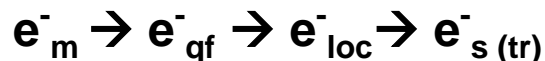
- Физические характеристики:

$$Z = -1, S = 1/2;$$

высокая подвижность;

время термализации $\sim 10^{-13}$ с

возможность локализации и сольватации в конденсированных средах



- Общие химические свойства:

очень сильный восстановитель; реакционная способность зависит от степени сольватации

- Основные типы реакций:

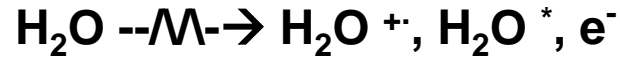


Более подробно - в следующей лекции

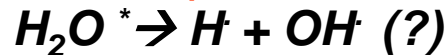
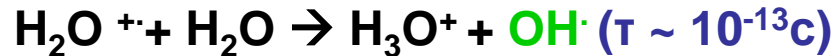
Специфика электронно-возбужденных состояний в радиационной химии

- $M \rightarrow M^*$ (прямое возбуждение)
- $M^+ + e^- \rightarrow M^{**}$ (рекомбинационное возбуждение)
- В результате процессов ион-электронной рекомбинации могут заселяться как синглетные, так и триплетные состояния (в пределе $T/S = 3 : 1$)
- Образуется широкий энергетический спектр возбужденных состояний (как синглетных, так и триплетных)
- Велика вероятность заселения высших колебательных состояний

Механизм радиолиза воды



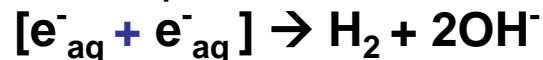
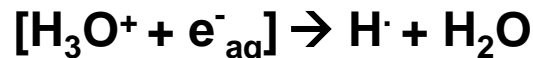
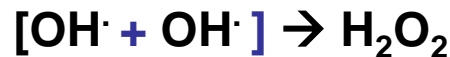
«Сверхбыстрые» реакции (процессы в субпикосекундном диапазоне)



«Начальные» радиационно-химические выходы, частиц /100 эВ (~ 10⁻¹² с):

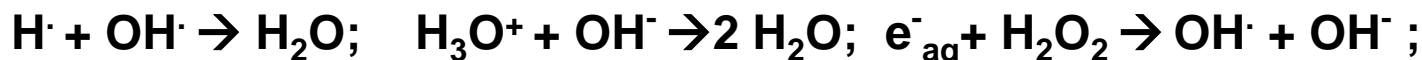
$$G(\text{e}_{\text{aq}}^-) \sim 4.8; G(\text{OH}^\bullet) \sim 5.6; G(\text{H}^\bullet) \sim 0.6$$

Реакции в «шпорах» ($\tau \sim 10^{-12} - 10^{-7}\text{c}$):



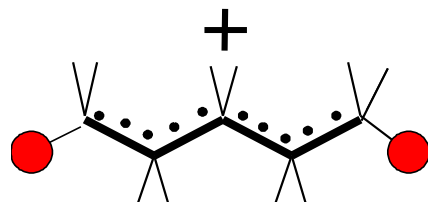
Радиационно-химические выходы по завершении реакций в «шпорах» (~ 10⁻⁷ с): $G(\text{e}_{\text{aq}}^-) = 2.8; G(\text{OH}^\bullet) = 2.9; G(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.75; G(\text{H}^\bullet) = 0.6; G(\text{H}_2) = 0.45$

Дополнительные реакции в «объеме» ($\tau > 10^{-7}\text{c}$):



Катион-радикалы линейных алканов: конформационная селективность

- Катион-радикалы линейных алканов имеют σ -делокализованную структуру с максимальной зарядовой и спиновой плотностью на протонах, находящихся в плоскости цепи

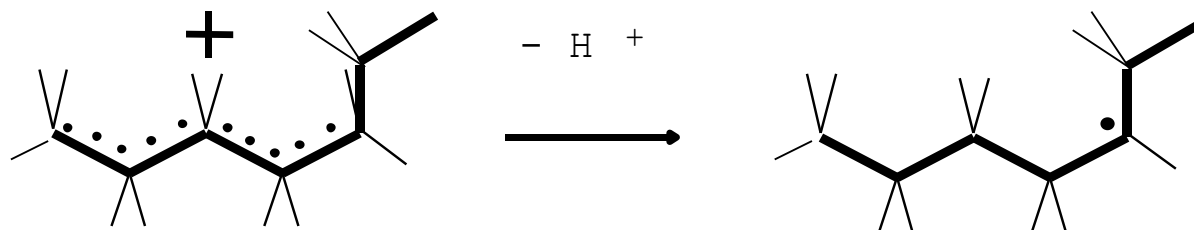


- Эти частицы - очень сильные «кислоты», претерпевающие депротонирование в чистых твердых алканах

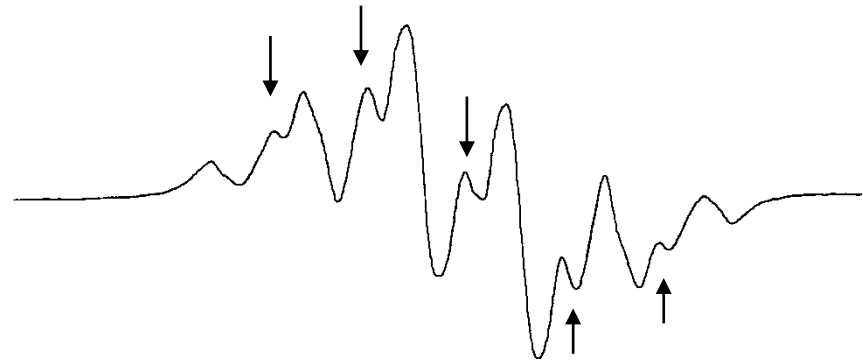
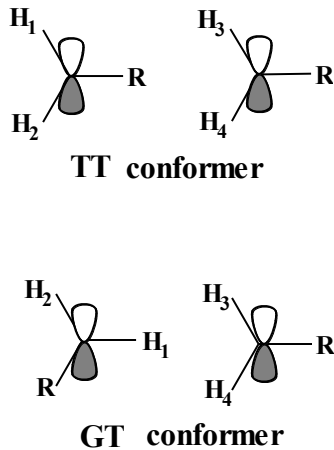


Селективность депротонирования коррелирует с распределением спиновой плотности, которое чувствительно к конформации

- Выпрямленные (TT) конформеры селективно депротонируются по концевым метильным группам с образованием радикалов типа RCH_2^{\cdot}
- GT конформеры депротонируются из положения конформационного дефекта (Toriyama & Iwasaki, 1986)



Прямое экспериментальное доказательство селективной локализации первичных радиационно-химических эффектов на конформационных дефектах макромолекул



Спектр ЭПР ориентированного полиэтилена с КВЦ (степень кристалличности 95 – 98%), облученного ускоренными электронами при 15 К. Стрелками показаны линии, относящиеся к радикалам, локализованным на конформационных дефектах.

Доля гош-конформеров – не более 2%; доля радикалов, локализованных на дефектах ~30%. Эффект обусловлен дальней миграцией «дырки» с последующим депротонированием на дефекте (Feldman et al., 1994)

Некоторые выводы

- I. Радиационная химия – **«химия вторичных электронов»** (актуальный диапазон энергий – 10 – 100 эВ)
- II. Образование **«трековых наноструктур»** – фундаментальная физическая особенность действия излучения на плотные среды, существенно влияет на кинетику, может быть использована для организации
- III. Процессы в химии высоких энергий (в частности, в радиационной химии) гораздо более селективны, чем можно ожидать из формальных энергетических соображений
- Во многих случаях причина – **электронная селективность**, недостижимая в термических реакциях
- При ионизации происходит селективное ослабление отдельных химических связей, которые почти «вырождены» по энергии в исходных нейтральных молекулах