

Экспериментальные методы исследования в химии высоких энергий

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

Особенности химии высоких энергий и задачи экспериментальных методов

- Активные частицы (интермедиаты): $M^{+\cdot}$, M^* , $e^-_{s(tr)}$, $R\cdot$, R^+ , R^- , ...
- Начальные концентрации активных частиц: $10^{-4} - 10^{-7} \text{ M}$
- Стационарные концентрации (непрерывная генерация): $10^{-7} - 10^{-10} \text{ M}$
- Задачи:
 1. Идентификация и определение структуры интермедиатов
 2. Определение начальных концентраций (выходов) и исследование кинетики их реакций
 3. Анализ пространственного распределения и его эволюции

Экспериментальные подходы

- **I. Импульсные методы («фотоохота в джунглях»)**
 - (+) прямая информация о кинетике
 - (-) могут теряться детали структуры
- **II. Стационарные методы с непрерывной генерацией - регистрация *in situ* («наблюдения в заповеднике»)**
 - (+) мониторинг процесса «в реальных условиях»
 - (-) ограничения по чувствительности (низкие стационарные концентрации)
- **III. Методы низкотемпературной стабилизации и матричной изоляции («портрет зверя в клетке»)**
 - (+) детальные характеристики структуры
 - (-) нет прямой информации о кинетике
- **IV. Метод акцептора («по следам зверя»)**
 - (+) простота экспериментальной реализации
 - (-) неоднозначность информации, химические осложнения

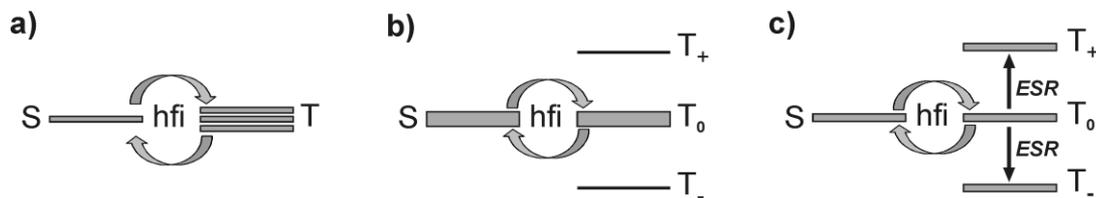
Сравнительные характеристики возможностей спектроскопических методов для исследований активных частиц

Метод, зондируемая подсистема	Типы частиц	Чувствит. (C_{\min} , М)	Структ. инф.	τ_{\min} , с	Подходы	Колич. измерения	Дополнит. инф.
ОСП - «УФ/вид.» (электронная)	M^+ , $^3M^*$, e^-_s R^- , R^+ , R^-	+ (10^{-7})	\pm	10^{-14}	I, III	Gε (φε)	Сольват.
ИК (колебат.)	M^+ , R^- , R^+ , R^-	\pm (10^{-5})	++	10^{-12}	III, I	Gε (φε)	Лок. окруж.
КР (колебат.)	M^+ , R^- , R^+ , R^-	+ (10^{-6})	++	10^{-12}	III, I	?	?
ЭПР (спиновая)	M^+ , $^3M^*$, e^-_s R^-	+(10^{-8})	++	10^{-8}	III, II	G (φ)	Простр. распред.
Од ЭПР (спиновая)	[$M^+.. e^-$]	++(10^{-14})	+	10^{-8}	II, I	-	-

«Перенос информации»: схема метода ОД ЭПР

- Рекомбинация ион-радикальных пар
- $^1[M^{+\cdot} \uparrow \dots e^{-\cdot} \downarrow] \rightarrow ^1M^{**} \rightarrow M + h\nu$ (флуоресценция)
- $^3[M^{+\cdot} \uparrow \dots e^{-\cdot} \uparrow] \rightarrow ^3M^{**} \rightarrow$ продукты

- Начальное спиновое состояние скоррелированных радикальных пар (фотолиз) и скоррелированных ион-радикальных пар (радиолиз) всегда **синглетное**
- Спиновая эволюция: 1) спиновая релаксация ($\tau \sim 10^{-7}$ с); 2) утрата корреляции вследствие диффузии ($\tau \sim 10^{-7}$ с в жидкостях типа воды, зависит от вязкости)



слабое поле

сильное поле

Другой механизм «смешивания» S и T –разность g-факторов (основа –
спин-орбитальное взаимодействие)

Импульсный радиолиз и импульсный фотолиз с оптической регистрацией: варианты реализации

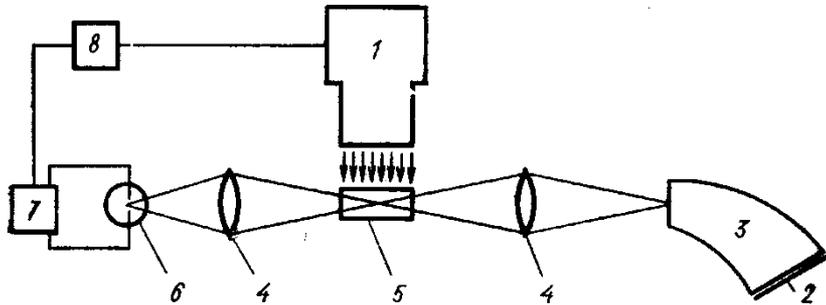
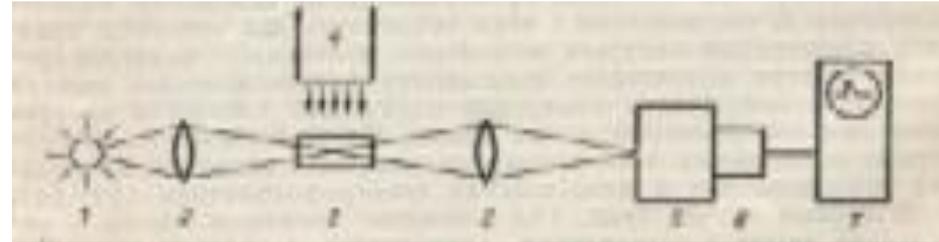


Схема установки для импульсного радиолиза Боуга и Харта (1962): 1 – ускоритель электронов, 2 – фотопластина, 3 – спектрограф, 4 – линза, 5 – ячейка, 6 – импульсная лампа, 7 – блок питания лампы, 8 – блок регулируемой задержки)

τ (имп.) = 2 мкс, разрешение 5 мкс; спектральный диапазон 300 – 880 нм

Импульсная спектроскопия



1 – источник зондирующего света, 2 – линза, 3 – ячейка, 4 – ускоритель электронов, 5 – монохроматор, 6 – фотоприемник, 7 – регистрирующий прибор

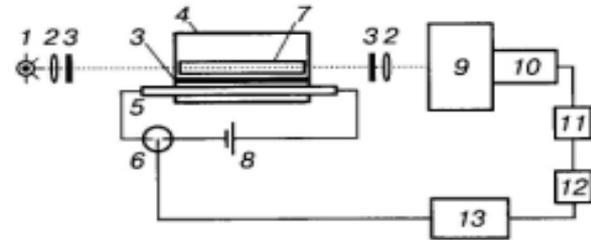
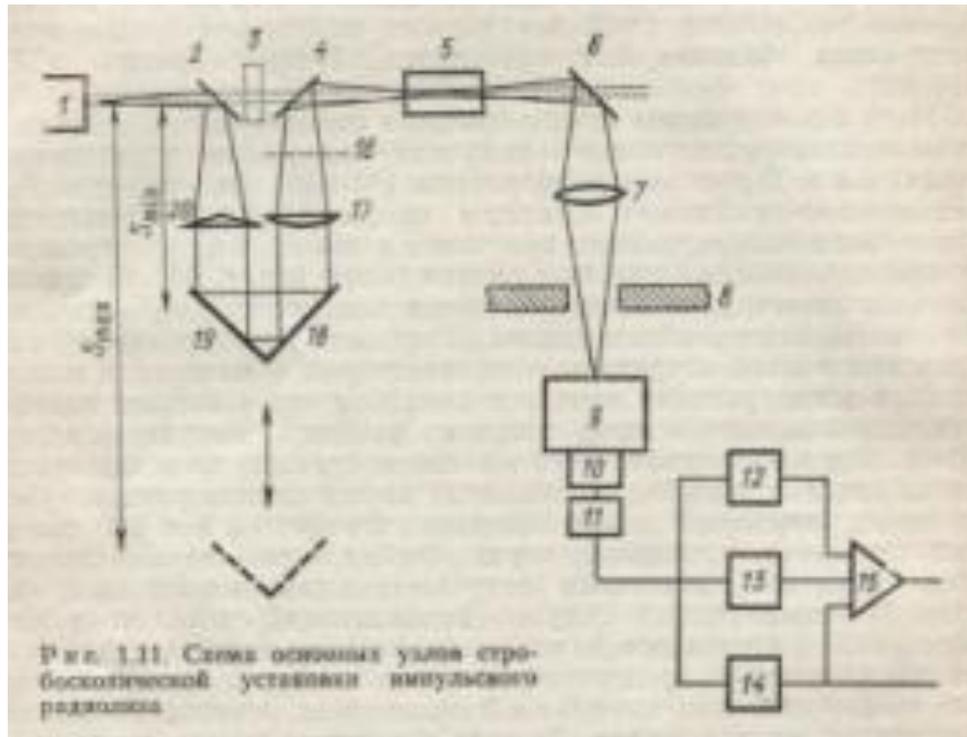


Рис. 7.1. Принципиальная схема установки лампового импульсно-то фотолиза: 1 – спектроскопическая лампа, 2 – линза, 3 – фильтр, 4 – кюветное отделение, 5 – фотолитическая лампа, 6 – управляемый разрядник, 7 – кювета с образцом, 8 – высоковольтный конденсатор, 9 – монохроматор, 10 – фотоумножитель, 11 – усилитель, 12 – АЦП, 13 – компьютер

Кинетическая спектрофотометрия

Пикосекундные и фемтосекундные системы

- Стробоскопический метод для исследования периодических процессов
- При $f_p = f_s$ – фиксируется определенная фаза процесса
- При *непрерывном* изменении фазы стробирования можно фиксировать различные фазы процесса



Низкотемпературная стабилизация и матричная изоляция

- **Низкотемпературная стабилизация:** стабилизация активных частиц при «низких» температурах в условиях, исключающих их макроскопическую диффузию в лабораторной шкале времени
 - - «собственные матрицы» (твердые вещества при «низких» температурах)
 - - замороженные растворы (обычно стеклообразные)
- **Матричная изоляция:** стабилизация активных частиц в жестком химически инертном окружении (*матрице*) при низких температурах
 - $M : X \geq 1000$;
 - процедура приготовления матрицы: медленное контролируемое осаждение из газовой фазы

Основные требования к матрицам

Общие

- жесткость в *достаточно* широком диапазоне температур
- - химическая инертность
- - низкая поляризуемость и слабое межмолекулярное взаимодействие с исследуемыми частицами различной природы
- - прозрачность в максимально широкой области электромагнитного спектра

Специфические (для использования в химии высоких энергий)

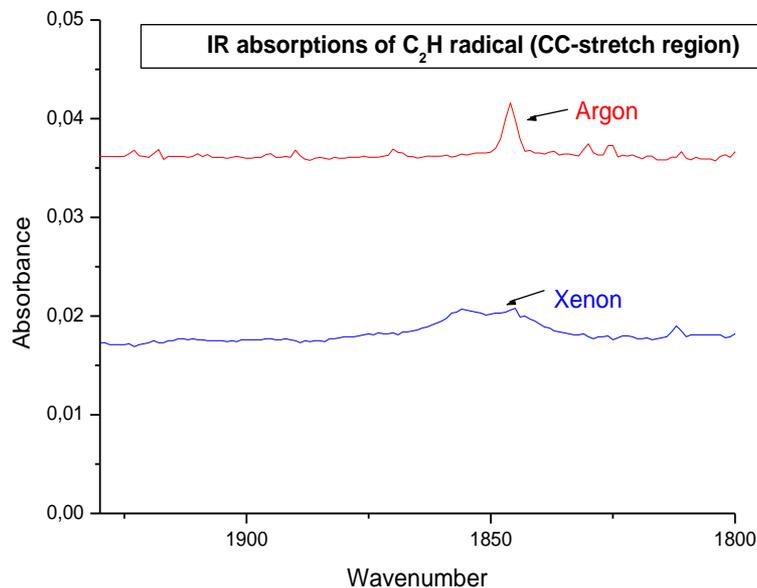
- - устойчивость к фотолизу и радиолиту
- - высокие потенциалы ионизации (для радиационно-химических исследований)

Существенные характеристики матриц твердых благородных газов

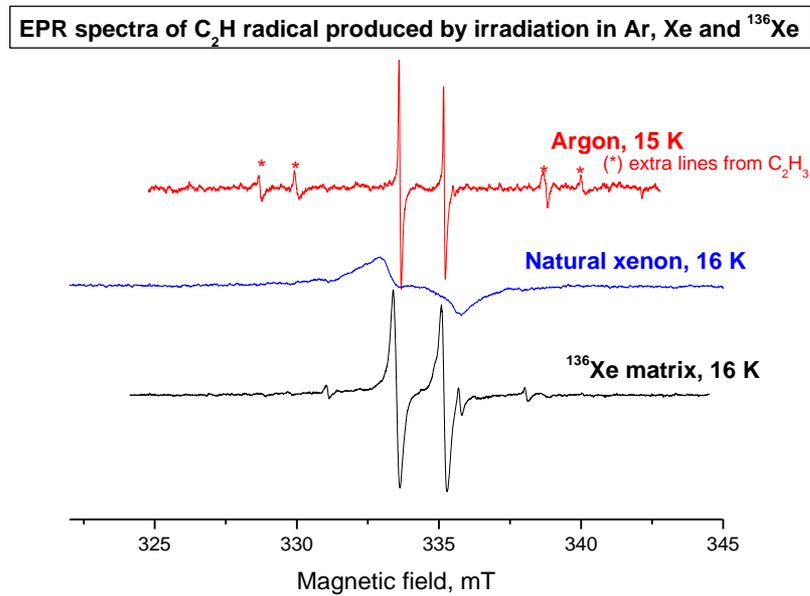
Матрица	$T_{пл.}, K$	Рабочий интервал температур	IP, эВ	Поляризуемость, nm^3	Наличие магнитных ядер
Ne	24.6	до 11 K	21.56	$4 \cdot 10^{-4}$	^{21}Ne (0.26%)
Ar	84	до 39 K	15.75	$1.64 \cdot 10^{-3}$	нет
Kr	116	До 60 K	14	$2.48 \cdot 10^{-3}$	^{83}Kr (11.6%)
Xe	164	до 90 – 100 K	12.13	$4.16 \cdot 10^{-3}$	^{129}Xe (26.4%) ^{131}Xe (21.2%)

Иллюстративные примеры: влияние матрицы на спектры активных частиц

ИК-спектры



ЭПР-спектры



Некоторые выводы

- Принципиальный компромисс: нельзя «все и сразу»
- Технический компромисс : сколько стоит информация
- Правильная постановка вопроса и умение прочесть ответ
- ...бедность экспериментатора – *не всегда* порок