



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

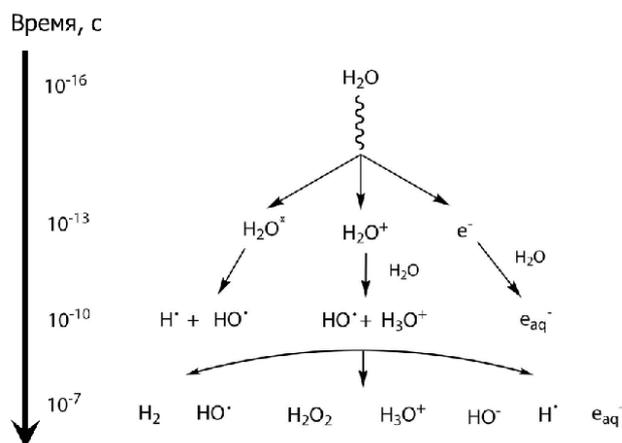
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра электрохимии
Лаборатория химии высоких энергий

В. И. Фельдман, П. В. Засимов, А. В. Волосатова

Основы химии высоких энергий

Методическое пособие к курсу «Электрохимия и химия высоких энергий» для студентов химического факультета МГУ



Москва – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение.....	3
2. Физические методы инициирования химических реакций.....	4
3. Энергетическая шкала в химии, ее смысл и способы выражения. Соотношения между различными единицами.....	5
4. «Термическая химия» и химия высоких энергий.....	10
4.1. Реакции, протекающие вблизи состояния равновесия. Распределение Максвелла-Больцмана. Смысл энергии активации в термохимической кинетике.....	10
4.2. Нетермические способы активации химических реакций: взгляд с позиций статистической термодинамики. Предварительное определение «химии высоких энергий».....	14
5. Роль релаксационных процессов в химии высоких энергий.....	17
5.1. Адиабатическое приближение. Приближение Борна-Оппенгеймера. Выделение подсистем.....	17
5.2. Времена релаксации различных подсистем. Химическая реакция как один из конкурирующих механизмов релаксации.....	19
5.3. Смысл температуры в химии высоких энергий. Локальная температура и температура подсистемы.....	20
5.4. Неоднородность пространственного распределения в химии высоких энергий. Концепция «горячего пятна». Релаксация пространственной и энергетической неоднородности.....	21
6. Особенности химии высоких энергий: итоги.....	24
7. Химические процессы, протекающие под действием электромагнитных излучений различных энергий. Радиационная химия, фотохимия и ИК-лазерохимия.....	25
8. Энергетическая эффективность радиационно-химических и фотохимических реакций.....	29
8.1. Энергия, поглощенная в веществе. Поглощенная доза и мощность поглощенной дозы.....	29
8.2. Определение радиационно-химического выхода и квантового выхода процессов, связь между ними. Обобщенный энергетический выход. Истинный и эффективный энергетический выход.....	31
9. Временная шкала и стадии элементарных процессов в химии высоких энергий.....	36
10. Механизмы элементарных процессов и основные первичные интермедиаты в химии высоких энергий.....	39
10.1. Электронно-возбужденные состояния.....	39
10.2. Катион-радикалы.....	42
10.3. Электроны в конденсированных средах.....	43
11. Заключение.....	44
12. Задачи.....	45

1. Введение

В отличие от термина «физика высоких энергий», который хорошо знаком и кажется интуитивно понятным многим людям, даже весьма далеким от физики, словосочетание «химия высоких энергий» гораздо менее привычно и нередко вызывает вопросы не только у студентов, но и у химиков-исследователей разных специальностей. Многие о нем вообще не слышали. В относительно современной научной литературе вероятно, можно назвать только одну монографию с таким названием,¹ вышедшую более тридцати лет назад. Между тем, речь идет об активно развивающихся и нашедших широкое применение областях науки и технологий «на границе» физики и химии, таких как фотохимия, радиационная химия, плазмохимия, лазерная химия, сонохимия и некоторые другие. В рамках термина «химия высоких энергий» эти области объединяются в рамках единого концептуального подхода. Именно этот концептуальный подход является предметом лекции и семинара в рамках курса электрохимии для студентов химического факультета МГУ и помочь в его понимании и использовании призвано данное методическое пособие.

Первый вопрос, которым обычно задаются студенты, а также дипломированные физики и химики, встречающие упоминание о химии высоких энергий, состоит в том, насколько велики эти энергии и как они соотносятся с высокими энергиям, рассматриваемыми в физике. Ответ на второй вопрос очевиден: «химические» высокие энергии гораздо ниже «физических», поскольку речь идет об ином масштабе взаимодействий. Ответ на первый вопрос совсем не так прост, и на самом деле, как мы увидим далее, важнейшее значение имеет не абсолютная величина энергии, а *способ передачи энергии реагирующей системе*. Именно эти фундаментальные характеристики химии высоких энергий будут предметом первой части пособия, после чего мы кратко рассмотрим некоторые конкретные особенности физико-химических процессов, характерных для наиболее развитых и важных областей химии высоких энергий – радиационной химии и фотохимии.

Предполагается, что для успешного освоения данного материала студенты должны владеть знаниями, почерпнутыми из курсов физики, строения молекул, а

¹ Л.Т. Бугаенко, М.Г. Кузьмин, Л.С. Полак «Химия высоких энергий». М.: Химия, 1988.

также физической химии, преподаваемых для студентов общего потока химического факультета МГУ.

2. Физические методы инициирования химических реакций

Говоря о способе передачи энергии химической системе, мы должны, прежде всего, понимать, что в обычной («термической») химии, которую изучают школьники и студенты, по умолчанию предполагается, что химические реакции «запускаются» *термически*, т.е., путем нагревания вещества или смеси веществ до определенной температуры. Строго говоря, такое определение не обязательно предполагает нагрев выше комнатной температуры – термические реакции могут протекать и при смешении реагентов при любых температурах, поскольку отсчет ведется от абсолютного нуля ($T = 0$ К). Тем не менее стоит отметить, что большинство известных реакций (как органических, так и неорганических) протекают с достаточно высокой скоростью при повышенных температурах. Между тем, хорошо известны и принципиально иные способы воздействия на химические системы, позволяющие «запустить» реакции без нагревания. С феноменологической точки зрения речь идет о так называемых *физических* методах нетермической активации химических реакций, например, в результате действия электромагнитного излучения различных диапазонов, ускоренных электронов или ионов, плазмы газового разряда, ультразвука, интенсивного механического воздействия на твердые системы и некоторых других факторов.²

В табл. 1 представлены основные способы такого физического воздействия и принятые названия соответствующих областей. Как мы увидим в дальнейшем, *большинство* из этих способов передачи энергии реагирующей системе кардинально отличаются от «термической химии» с точки зрения как химической термодинамики, так и кинетики (в некоторых случаях температура макроскопической системы вообще не играет какой-нибудь заметной роли для активации химических реакций), и именно они могут быть отнесены к *химии высоких энергий*. Сказанное, однако, не означает, что *любые* физические

² Под «активацией» в данном понимается существенное увеличение скорости химической реакции до такой величины, чтобы она шла с измеримой скоростью в лабораторном масштабе времени (т.е., в данном случае мы акцентируем внимание на кинетическом аспекте, предполагая что реакция термодинамически возможна при данных условиях).

(нетермические) способы воздействия на химические процессы следует относить к химии высоких энергий. В частности, один из важнейших разделов физической химии – электрохимия, изучающая поведение систем при наложении электрического потенциала. Электрохимия не может быть отнесена к химии высоких энергий ни по термодинамическим, ни по кинетическим критериям, хотя и имеет с ней определенные области соприкосновения (об этом мы еще немного поговорим ниже).

Табл. 1. Основные способы физической активации химических реакций и названия соответствующих областей.

Метод	Название области
Нагревание	«Термическая химия»
Действие света в УФ и видимой области	Фотохимия
Действие ионизирующего излучения	Радиационная химия
Действие электрического разряда	Плазмохимия
Действие мощного ИК-излучения	ИК-лазерохимия
Действие ультразвука	Сонохимия
Механическое воздействие (измельчение, трение, деформирование, ударное сжатие)	Механохимия

3. Энергетическая шкала в химии, ее смысл и способы выражения. Соотношения между различными единицами

После этих вводных замечаний мы должны вернуться непосредственно к величине энергии, существенной для химических процессов, и попытаться определить ее масштаб в терминах «низкая» – «высокая». Для этого надо задаться вопросом о смысле энергетической шкалы в химии в сопоставлении с некоторыми характерными величинами для молекулярных и химических процессов. Традиционно используются два способа выражения такой шкалы – с нормировкой на одну молекулу (частицу) и на моль вещества. В первом случае мы будем говорить о *молекулярной шкале*, во второй – о *лабораторной* (макроскопической). Основной единицей измерения энергии в молекулярной шкале является электронвольт (эВ) (напомним, что величина 1 эВ отвечает энергии, которая необходима для переноса элементарного заряда e в электростатическом поле с

разностью потенциалов в 1 В).³ В лабораторной шкале используются более привычные для химиков единицы – кДж/моль (или ккал/моль). Здесь можно отметить, что в химии высоких энергий (как и в различных областях физики) обычно используется молекулярная шкала энергий, а в «термической химии» – лабораторная.⁴ Связь между единицами энергии в молекулярной и лабораторной шкалах очевидна – они отличаются на множитель, равный числу Фарадея F , хорошо известному из электрохимии.

В табл. 2 представлены некоторые характерные величины энергий, отвечающие различным процессам в молекулярной физике и химии.

Табл. 2. Энергетическая шкала в химии: молекулярное и лабораторное представление.

Молекулярная шкала	Лабораторная шкала
<i>Характерные величины и единицы измерения</i>	
$e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл	$F = eN_A \approx 96500$ Кл/моль
$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К	$R = k_B N_A = 8.31$ Дж/(моль·К)
эВ	кДж/моль (1 эВ = 96.5 кДж/моль)
<i>Основные энергетические характеристики</i>	
<i>«Тепловой масштаб»: $E = k_B T$ ($E = RT$) при $T = 293$ К</i>	
~0.025 эВ	~2.4 кДж/моль
<i>Внутримолекулярные колебания (волновое число $\bar{\nu} = 400\text{--}4000$ см⁻¹)</i>	
0.05–0.5 эВ	5–50 кДж/моль
<i>Диссоциация химических связей (D_0)</i>	
1–5 эВ	100–500 кДж/моль
<i>Первый потенциал электронного возбуждения (EP)</i>	
1–10 эВ	100–1000 кДж/моль
<i>Первый потенциал ионизации (IP)</i>	
~10 эВ	~1000 кДж/моль

Поднимаясь по данной шкале снизу вверх по энергиям (в Табл. 2 это представлено движением сверху вниз по строкам таблицы), начать логично с масштаба энергий, отвечающего хаотическому тепловому движению молекул, который характеризует молекулярный ансамбль в условиях равновесия при определенной температуре в газовой фазе. Оценка этой величины показывает, что

³ В принципе, более правильно использовать в данном контексте единицу эВ/молекула или эВ/частица, но эту нормировку обычно опускают.

⁴ В дальнейшем мы увидим, что и по своим подходам химия высоких энергий с большими основаниями может быть отнесена к *молекулярной и химической физике*, тогда как «термическая химия» – к физической химии. Эти различия на самом деле не являются чисто терминологическими, как иногда полагают, и носят более глубокий характер. Однако обсуждение этого вопроса выходит за рамки данного пособия.

при комнатной температуре кинетические энергии подавляющего большинства молекул очень малы по сравнению с типичными энергиями активации химических реакций, что имеет очень большое значение для понимания ключевых принципов «термической химии».

При рассмотрении конденсированных сред можно также выделить область характерных энергий межмолекулярных колебаний в жидкостях и решеточных (фононных) колебаний в кристаллах. По существу, эти энергии относительно близки к величине $k_B T$ при комнатной температуре и лежат по обе стороны от нее. Для наиболее прочных водородно-связанных ассоциатов (например, в случае воды) энергия межмолекулярных колебаний может быть выше этой величины примерно в два раза, что объясняет их относительную устойчивость при обычных температурах.

Двигаясь далее вверх по энергетической шкале, мы приходим к явлению в молекулярной физике, которое имеет важнейшее значение для понимания химических процессов. Речь идет о *внутримолекулярных колебаниях*. Для того чтобы пояснить это утверждение, нам следует ввести определение явлений, которые мы будем называть здесь химическими процессами (или химическими реакциями). В дальнейшем мы будем считать, что химические реакции в молекулярных системах – это процессы, которые сопровождаются разрывом или образованием новых химических связей, т.е., говоря более строгим физическим языком, *существенным изменением конфигурации ядер*.⁵ Очевидно, что такое изменение связано именно с внутримолекулярными колебаниями. Это определяет временную границу, отделяющую элементарные физические процессы от химических: *никакая химическая реакция не может произойти за время меньше, чем полупериод внутримолекулярных колебаний* (по существу, это один из вариантов формулировки принципа Франка-Кондона, о котором речь еще пойдет ниже). Таким образом, самая быстрая химия начинается со времени 10 фс (скорее, стоит говорить о десятках фемтосекунд), а все, что происходит быстрее, – физика.

⁵ При таком определении из числа химических реакций, естественно, исключаются процессы перезарядки атомов, а также вырожденный электронный обмен между жесткими молекулами и соответствующими ион-радикалами. Однако процессы переноса электрона между сложными частицами, имеющими много степеней свободы, а также многие процессы переноса электрона в конденсированных средах имеют признаки химических реакций, поскольку при этом может происходить существенное изменение ядерной конфигурации реагентов и реорганизация среды, так что в этой области границу провести труднее (частично эти вопросы рассматриваются в разделе курса электрохимии, посвященном теории Маркуса).

Как можно видеть из табл. 2, типичная величина энергии кванта внутримолекулярных колебаний (отвечающего разрешенному переходу $0 \rightarrow 1$ в колебательной спектроскопии) превышает величину $k_B T$ при комнатной температуре в несколько раз.

Связь между внутримолекулярными колебаниями и простейшей химической реакцией – диссоциацией двухатомной молекулы – проиллюстрирована кривой потенциальной энергии, представленной на рис. 1 (более подробно эти вопросы рассматриваются в курсе «Строение молекул»). Для нас сейчас важно, что, как показано на рис. 1, для диссоциации двухатомной молекулы требуется «накачка» (заселение) высших колебательных уровней ($v \sim 10$). Переходя теперь непосредственно к оценкам энергии активации химических процессов (следующая строчка в табл. 2), мы можем заключить, что они, по крайней мере, в несколько раз или даже на порядок величины (как в случае реакции мономолекулярной диссоциации) превышают энергии элементарных квантов внутримолекулярных колебаний.⁶ Конечно, все бимолекулярные (и многие мономолекулярные) процессы не подразумевают разрыва химических связей (диссоциации молекул), но, тем не менее, в переходном состоянии, отвечающем активированному комплексу, как правило, происходит существенная деформация связи (изменение межъядерного расстояния или углового параметра), что соответствует значительному возмущению колебательной подсистемы молекулы. Поэтому типичные величины энергий активации для большинства элементарных химических процессов (как мономолекулярных, так и бимолекулярных) обычно бывают хотя и ниже энергий диссоциации, но не на порядок величины, а лишь на 20–70 %, и, соответственно, они по-прежнему в несколько раз превышают энергию квантов внутримолекулярных колебаний.⁷ Это означает, что для активации большинства химических реакций с участием стабильных молекул фактически

⁶ Здесь следует подчеркнуть, что колебательные уровни являются эквидистантными только в приближении гармонического осциллятора, а в реальных молекулах они сближаются по мере увеличения колебательного квантового числа v , как видно из рис. 1, вследствие эффекта ангармонизма. Именно ангармонизм колебаний допускает спектроскопические проявления переходов с нулевого на высшие колебательные уровни молекулы ($0 \rightarrow n$), называемые обертонами. Он также играет важную роль в химических реакциях, но рассмотрение этого вопроса выходит за рамки данного краткого пособия.

⁷ Естественно, существуют исключения - случаи, когда реакция протекает по низкому потенциальному профилю, с малой или даже близкой к нулю формальной энергией активации, однако для реакций стабильных молекул они достаточно редки и при ближайшем рассмотрении представляют сложные процессы (в том числе – каталитические). О безактивационных реакциях активных частиц (радикалов, ион-радикалов, электронно-возбужденных состояний) речь еще пойдет ниже.

необходимо обеспечить заселение высших колебательных уровней. О том, как это может быть сделано, речь пойдет ниже. Пока отметим, что *именно здесь проходит граница между «низкими» и «высокими» энергиями в химии.*

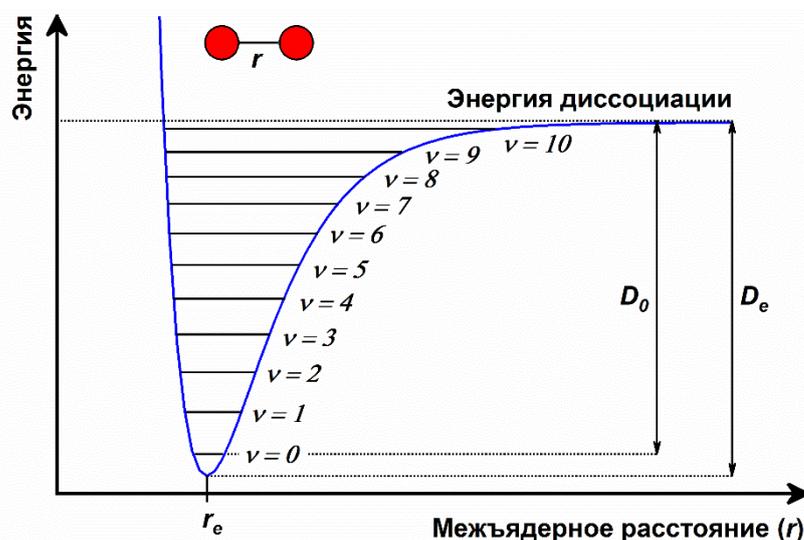


Рис. 1. Кривая потенциальной энергии двухатомной молекулы.

Следующий уровень химически значимых энергий связан с электронным возбуждением молекул. Величины этих энергий для большинства молекул лежат в пределах от 1 до 10 эВ, что отвечает ближней ИК, видимой и УФ-области. Высокие энергии характерны для простых молекул, относительно низкие – для более сложных молекул с «хромофорными» группами, самые низкие – для молекулярных структур с электронным сопряжением. Как можно видеть из табл. 2, энергии электронного возбуждения близки к энергиям диссоциации химических связей или немного превышают их, что объясняет термодинамическую возможность многих фотохимических реакций.

При значении энергии около 10 эВ уровни электронного возбуждения молекул сходятся к ионизационному континууму, который соответствует *первому потенциалу ионизации* (IP_1 , более правильно терминологически говорить об *энергии ионизации*) и отвечает удалению связанного электрона на бесконечность. Действительно, как можно легко установить из соответствующих справочных данных, для огромного большинства относительно простых молекул первый потенциал ионизации составляет (10 ± 2) эВ, так что эта оценка является весьма хорошей (низкие значения I_1 характерны для сопряженных органических молекул). Очевидно, что для простых молекул (как органических, так и неорганических)

величины I_1 чаще всего существенно превышают энергии диссоциации и энергии активации других химических процессов, так что с точки зрения «молекулярной химии» ионизация является высокоэнергетическим процессом.⁸ Можно отметить, что для того, чтобы значительная часть молекул находилась в равновесии в ионизированном состоянии, температура вещества должна превышать 10^4 К, что соответствует состоянию *низкотемпературной плазмы*.

4. «Термическая химия» и химия высоких энергий

Как мы увидели из предыдущего раздела, при температурах порядка комнатной заметно заселен только нижний колебательный уровень молекул ($v = 0$), а энергии разрыва химических связей обычно существенно превышают тепловые (кинетические) энергии молекул в этих условиях. Встает вопрос, каким же образом в таком случае осуществляются химические реакции, многие из которых протекают с измеримой скоростью при относительно низких температурах (не слишком сильно превышающих комнатную). Этот вопрос решается в рамках химической кинетики, в которой вводится понятие энергии активации. Ниже мы увидим, что в рамках этих представлений можно рассматривать два принципиально различных способа активации, которые относятся к «термической химии» и химии высоких энергий, соответственно.

4.1. Реакции, протекающие вблизи состояния равновесия. Распределение Максвелла-Больцмана. Смысл энергии активации в термохимической кинетике

Очевидно, что наблюдаемое протекание химической реакции означает отсутствие химического равновесия в системе. Однако при теоретическом рассмотрении термохимической кинетики (кинетики реакций с термической активацией) обычно предполагается, что реакция протекает достаточно медленно, так что система проходит через последовательность бесконечно близких квазиравновесных состояний, реализующихся в каждый момент времени ее

⁸ Все сказанное выше, строго говоря, относится к изолированным молекулам в газовой фазе. В конденсированных средах энергия ионизации молекул может снижаться примерно на 1–3 эВ, что необходимо учитывать при рассмотрении возможных каналов радиационно-индуцированных процессов.

эволюции – такой режим называют *квазиравновесным* (или *квазистатическим*).⁹ С точки зрения статистической термодинамики это условие означает, что релаксация по физическим степеням свободы системы происходит достаточно быстро в сравнении с химической реакцией ($\tau_{rel} \ll \tau_{chem}$), и форма энергетического распределения в реагирующем ансамбле остается неизменной.

Как известно, ансамбль слабо взаимодействующих молекул обычно описывают *распределением Максвелла-Больцмана*, в котором «максвелловская» часть относится к распределению по кинетическим энергиям (или скоростям поступательного движения) молекул, а «больцмановская» – к распределению по потенциальным энергиям. Обобщенное распределение Максвелла-Больцмана может быть представлено в следующем виде:

$$n_f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = n_0 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_n(x, y, z) + E_k(v_x, v_y, v_z)}{k_B T}\right) \quad (1)$$

где x, y, z – пространственные координаты, v_x, v_y, v_z – скорости частиц, n_0 – общее число частиц, n_f – число частиц для данных координат и скоростей, m – масса одной частицы, E_n – потенциальная энергия, E_k – кинетическая энергия.

Для иллюстрации на рис. 2 представлено равновесное распределение молекул по скоростям («максвелловская» часть) при различных температурах. Как можно видеть, при увеличении температуры распределение размывается (становится более широким), а его максимум постепенно смещается в сторону более высоких скоростей (кинетических энергий молекул). Это означает, что с ростом температуры увеличивается доля молекул, обладающих относительно высокой кинетической энергией (например, превышающей наиболее вероятную на порядок величины), но их вклад все равно остается достаточно малым при типичных температурах протекания химических реакций. Аналогичным образом заселенность высших уровней по другим степеням свободы (в частности, колебательной) также возрастает при повышении температуры, но не слишком значительно.

⁹ Именно это допущение, по существу, лежит в основе использования принципов равновесной термодинамики для описания кинетики термохимических реакций, восходящих еще к Аррениусу.

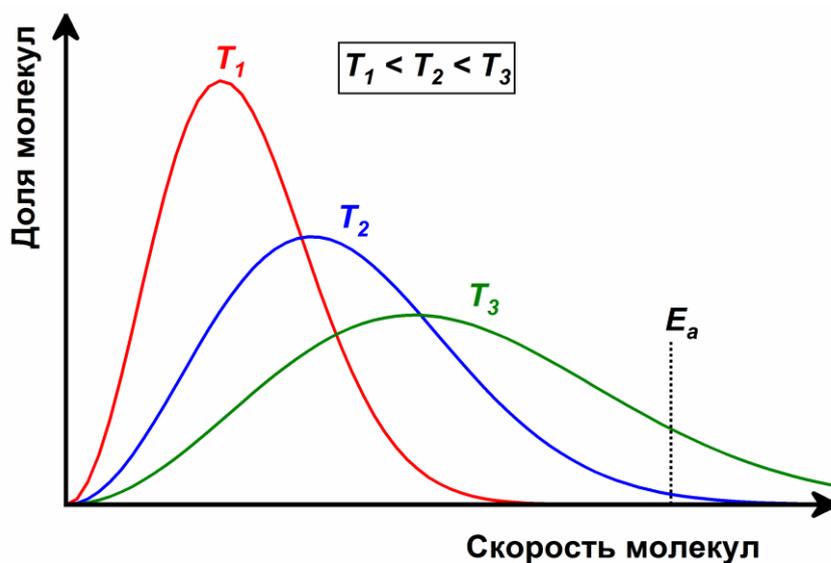


Рис. 2. Равновесное распределение молекул по скоростям при различных температурах.

Теперь мы можем обратиться к представлениям об активации химических реакций в рамках термохимической кинетики. Напомним, что, согласно классической формуле Аррениуса, константа скорости химической реакции представляется в следующем виде:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации.

Физический смысл входящих в формулу величин может быть на качественном уровне представлен в рамках простой полуэмпирической теории активных столкновений (ТАС). Эта теория предполагает, что химическая реакция «активируется» за счет столкновений молекул, причем результативными («активными») являются только те столкновения, в которых участвуют молекулы, обладающие достаточной кинетической энергией для реакции ($E > E_A$).¹⁰ При этом предэкспоненциальный член, который достаточно слабо зависит от температуры ($A \sim T^{1/2}$), связан с частотой столкновений, а экспоненциальный член, ответственный за резкое увеличение скорости реакции с ростом температуры, определяет долю молекул, обладающих достаточной для реакции энергией (т.е., фактически вероятность того, что столкновение будет «активным»). Поскольку в

¹⁰ Читателям и слушателям должно быть известно, что более строгая теория активированного комплекса (теория переходного состояния), рассматриваемая в разделе «Химическая кинетика» курса физической химии, дает несколько иное представление о физическом смысле энергии активации. Отметим, однако, что принципиально это ничего не меняет в наших рассуждениях о термохимической кинетике.

ТАС основная роль отводится кинетической энергии молекул,¹¹ мы можем проиллюстрировать эти простые соображения с помощью рис. 2. Как видно из этого рисунка, при росте температуры доля молекул с $E > E_a$ в ансамбле возрастает, хотя и остается достаточно малой при обычных температурах и типичных значениях энергии активации. Действительно, из формулы 2 легко видеть, что, например, при $E_a = 100$ кДж/моль, значения экспоненциального члена составляют примерно 10^{-17} и 10^{-7} при температурах 300 и 750 К, соответственно. Каким же образом в таком случае реакции с такой энергией активации протекают с измеримой скоростью при не слишком высоких температурах? Ответ очевиден: это происходит за счет высокого значения предэкспоненциального множителя. Действительно, если принять, что для мономолекулярных реакций $A = 10^{13} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$, можно увидеть, что реакция будет протекать достаточно быстро в лабораторной шкале времени (например, $k = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, что отвечает времени полупревращения $\tau_{1/2} \approx 1$ мин) уже при $T \approx 325 - 350 \text{ К}$ ($\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$). Иными словами, *низкая результативность отдельной «попытки» (столкновения) компенсируется огромным числом попыток*. В этом варианте из ансамбля отбираются высокоэнергетические молекулы (правый «хвост» распределения), но их место тут же занимают другие, так что *форма распределения не изменяется* (условие быстрой релаксации), и так происходит до тех пор, пока молекулы реагента не превратятся в молекулы продукта до степени, определяемой критериями термодинамического равновесия при данных условиях. Если реакция идет при повышенной температуре, то энергия, передаваемая реагирующему ансамблю за счет внешнего нагрева, распределяется статистически, что позволяет поддерживать достаточную долю «активных» (горячих) молекул для протекания реакции в каждый момент времени.¹² Мы назовем такую схему активации химических реакций, характерную для «термической химии» *энергетической схемой «снизу вверх»*, имея в виду, что энергия «закачивается» в реагирующий молекулярный ансамбль (среду), а быстрая релаксация обеспечивает появление некоторого числа

¹¹ Следует отметить, что ТАС не дает ответа на вопрос, каким образом кинетическая энергия поступательного движения молекул конвертируется в существенную для химической реакции форму энергии внутримолекулярных колебаний. Как мы увидим ниже, именно вопрос о превращениях различных форм энергии молекул является ключевым для химии высоких энергий.

¹² В некоторых случаях экзотермический эффект реакции позволяет поддерживать достаточную температуру без внешнего нагрева (он необходим только для запуска процесса), но обычно этого недостаточно.

«горячих» молекул по чисто статистическим причинам. Отметим, что при таком формальном рассмотрении, в принципе, нет необходимости использовать какие-либо представления о внутренней структуре молекул, почерпнутые, в частности, из квантовой механики.

4.2. Нетермические способы активации химических реакций: взгляд с позиций статистической термодинамики. Предварительное определение «химии высоких энергий»

Между тем, можно представить принципиально иной способ активации химических реакций, который заключается в том, что за счет некоторого нетермического воздействия мы прицельно передаем достаточно большие (по сравнению с kT) порции энергии отдельным молекулам реагирующего ансамбля, а температура среды (определяемая распределением по кинетическим энергиям молекул основной части ансамбля) при этом не изменяется. С позиций статистики молекул это отвечает ситуации, когда мы «выдергиваем» из непрерывного распределения отдельные точки (в пределе – молекулы) и *мгновенно* забрасываем их далеко вправо по шкале энергий. Отметим, что рис. 2, показывающий максвелловскую часть распределения, не вполне пригоден для иллюстрации этой ситуации, поскольку в подавляющем большинстве случаев (за исключением весьма экзотической области химии горячих атомов) энергия отдельным молекулам передается не в виде кинетической энергии, а в других формах (возбуждение высших электронных или колебательных состояний). В связи с этим по шкале X здесь должна быть отложена именно полная энергия молекул (рис. 3а). В результате распределение молекул по энергиям становится бимодальным. Наряду с исходным «холодным» (термическим) ансамблем молекул со средней энергией E_0 и шириной энергетического распределения $\langle \delta E_0 \rangle$, *мгновенно* (мы еще вернёмся к пояснению этого понятия) появляется второй «горячий» ансамбль, состоящий из молекул со средней энергией $\langle E^* \rangle$ и шириной энергетического распределения δE^* (отметим, что в некоторых областях, например, в фотохимии и ИК-лазерохимии $\delta E^* / \langle E^* \rangle \ll 1$, но это не является обязательным условием для других областей химии высоких энергий). Важно, что между величинами $\langle E_0 \rangle$ и $\langle E^* \rangle$ существует значительный зазор: как уже отмечалось, при обычных температурах обычно $\langle E_0 \rangle$

$\ll E_A$, тогда как $\langle E^* \rangle > E_A$ (нередко встречается ситуация, когда $\langle E^* \rangle \gg E_A$), что и означает наличие разрыва в энергетическом распределении молекул, показанного на рис. 3а. При умеренной плотности энергии физического воздействия стационарное число молекул, принадлежащих к «горячему ансамблю» достаточно мало по сравнению с общим числом молекул ($N^* \ll N$). Таким образом, с пространственной точки зрения можно говорить о формировании «горячих пятен в холодной среде» (иногда используют также визуальные представления типа «яркие точки на темном фоне», рис. 3б). Именно так обстоит дело в химии высоких энергий. При этом сама абсолютная величина начальной энергии молекул «горячего» ансамбля E^* после акта физического воздействия может быть весьма различной (от 2–3 до $\sim 10^3 kT$), а главной отличительной чертой является *очень сильное отклонение от равновесия, возникающее в открытых реагирующих системах рассматриваемого типа*. Как мы увидим, это условие в различных вариантах выполняется для радиационной химии, фотохимии, плазмохимии, сонохимии, механохимии, но не для электрохимии – именно поэтому последнюю не следует относить к химии высоких энергий. С точки зрения химической кинетики закон Аррениуса здесь очевидно неприменим – реакция с участием молекул «горячего» ансамбля не требует нагревания для активации, и в первом приближении ее скорость не зависит от температуры.¹³ Этот вариант мы будем называть *энергетической схемой «сверху вниз»*, имея в виду, что некоторым молекулам (или их агрегатам) *локально и очень быстро* сообщается достаточно большая энергия (иногда намного больше, чем нужно для осуществления химической реакции), а затем система релаксирует, в том числе химическим путем. Образно говоря, система, вместо того чтобы двигаться по поверхности потенциальной энергии с выбором самого низкого перевала (как в термохимической кинетике), «взлетает» над ней и затем опускается в некоторую долину, совсем не обязательно отвечающую преодолению минимального барьера. Следует отметить, что на первый взгляд, при этом могут получиться любые термодинамически возможные продукты, но на самом деле здесь действуют свои правила отбора, которые иногда приводят к неожиданно высокой и специфической

¹³ На практике это утверждение справедливо далеко не всегда, поскольку многие процессы в химии высоких энергий являются сложными и включают термически активируемые стадии.

селективности процессов в химии высоких энергий. В общем виде это связано с тем, что процессы химии высоких энергий идут не через абстрактный высокоэнергетический континуум, а через набор определенных дискретных нейтральных и ионных состояний (интермедиатов), которые имеют свои специфические свойства. Эти свойства будут кратко обсуждаться в заключительной части данного пособия.

Подводя итоги предварительного рассмотрения, хотелось бы отметить две важные особенности химии высоких энергий. Во-первых, в отличие от термической химии, ее закономерности невозможно понять без привлечения представлений о внутренней структуре молекул и квантовании энергетических уровней. Во-вторых, принципиальную роль приобретает вопрос о скорости и механизмах релаксационных процессов, поскольку именно эти процессы определяют возможности протекания химических реакций с участием «горячего» ансамбля. Далее мы рассмотрим эти вопросы более подробно.

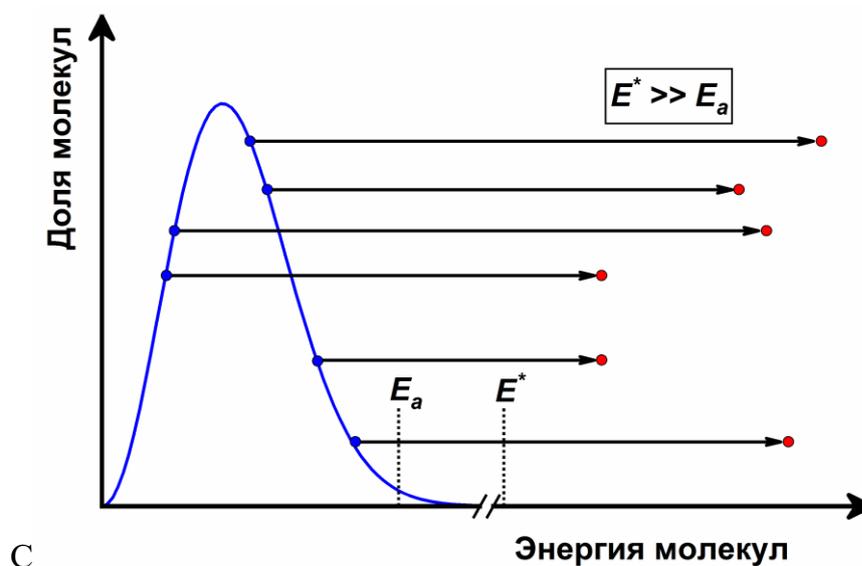


Рис. 3а. Схематическое изображение активации молекул в химии высоких энергий.

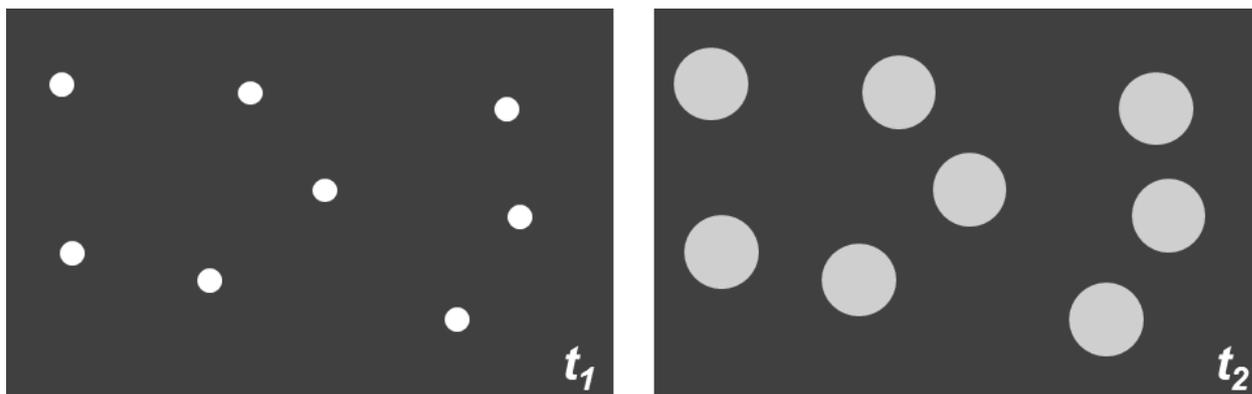


Рис. 36. «Горячие пятна» и их временная эволюция ($t_2 > t_1$).

5. Роль релаксационных процессов в химии высоких энергий

5.1. Адиабатическое приближение. Приближение Борна-Оппенгеймера. Выделение подсистем

Как уже отмечалось в разд. 4.1, критерием применимости квазиравновесного описания, принятого в термохимической кинетике, является выполнение условия быстрой релаксации. Очевидно, что для химии высоких энергий дело обстоит как раз наоборот – хотя бы некоторые из физических релаксационных процессов должны быть достаточно медленными, чтобы система доживала до реакции в сильно неравновесном состоянии. В то же время должен существовать способ быстрой энергетической накачки отдельных молекул, который позволил бы «мгновенно» (по сравнению со скоростью релаксационных процессов) создать «горячий» ансамбль. Эти условия можно реализовать только с учетом представлений о внутренней энергетической структуре молекул, в которой существуют подсистемы с различными временами релаксации. Для анализа этого положения принципиальное значение имеет адиабатическое приближение, важнейшим частным случаем которого является приближение Борна-Оппенгеймера. В рамках этого приближения в молекулах выделяют независимые «быструю» (электронную) и «медленную» (ядерную или колебательно-вращательную) подсистемы, что позволяет записывать полную волновую функцию молекулярной системы (ψ) как произведение электронной ($\psi_{эл}$) и ядерной ($\psi_{яд}$) волновых функций, а полную энергию (E) – как сумму соответствующих ($E_{эл}$ и $E_{яд}$) энергий:

$$\psi(r, R) = \psi_{\text{эл}}(r, R) \psi_{\text{яд}}(R) \quad (3)$$

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{яд}} \quad (4)$$

где r – координаты электронов, а R – координаты ядер.

Использование данного приближения позволяет отдельно решать электронную и ядерную задачи в квантовой механике молекул, что кардинально упрощает расчеты (более подробно эти вопросы рассматриваются в курсе «Строение молекул»). Отметим, что вращательная энергия обычно достаточно мала и не имеет существенного значения для химических реакций, поэтому в дальнейшем под ядерной составляющей молекулярной энергии мы будем понимать энергию внутримолекулярных колебаний. Для нас сейчас важно, что в основе приближения заложено представление о значительном различии времен возбуждения и релаксации для «быстрой» и «медленной» подсистем, которое можно выразить следующим образом: *электронные переходы происходят настолько быстро, что ядерная конфигурация молекул не успевает измениться* (основная формулировка принципа Франка-Кондона, который уже упоминался ранее). Это означает, что, в принципе, можно очень быстро передать энергию электронной подсистеме отдельных молекул, и таким образом сформировать «горячий» ансамбль. По существу, речь идет об электронном возбуждении и ионизации, т.е. процессах, которые составляют основу наиболее важных областей химии высоких энергий – фотохимии, радиационной химии и плазмохимии.¹⁴

Наряду с «быстрой» и «медленной» подсистемами, рассматриваемыми в рамках стандартного приближения Борна-Оппенгеймера, в молекулах и конденсированных средах можно выделить другие подсистемы. Так, при теоретическом рассмотрении реакций в молекулярных конденсированных средах, иногда используют так называемое *двойное адиабатическое приближение*, в рамках которого вводится «сверхмедленная» подсистема, отвечающая межмолекулярным колебаниям.¹⁵ Еще одна подсистема – электронная спиновая,

¹⁴ Впрочем, имеется и другие способы создания сильной неравновесности, которые также будут кратко рассмотрены ниже.

¹⁵ Учет динамики этой подсистемы, которая приводит к модуляции энергетических барьеров реакций, особенно важен для описания кинетики низкотемпературных процессов (см. В.И. Гольданский, Л.И. Трахтенберг, В.Н.Флеров «Туннельные явления в химической физике». М.: Наука, 1986).

учет динамики которой важен для реакций с участием парамагнитных частиц (радикалов, ион-радикалов, триплетных возбужденных состояний).

5.2. Времена релаксации различных подсистем. Химическая реакция как один из конкурирующих механизмов релаксации

В табл. 3 приведены характерные времена релаксации для различных подсистем, обозначенных в предыдущем разделе. Как мы видим, эти величины, связанные с соответствующими энергетическими и частотными характеристиками подсистем, различаются на 6–9 порядков величины (от ~ 1 фс для электронной подсистемы до сотен наносекунд или даже микросекунд для электронной спиновой подсистемы). Возникает естественный вопрос, как с этой шкалой времен релаксации соотносится шкала характерных времен элементарных химических реакций (τ_{chem}). Как уже отмечалось, нижний предел τ_{chem} отвечает времени внутримолекулярных колебаний (10–100 фс). Этот предел соответствует реакциям диссоциации простых молекул в газовой фазе. Однако многие «элементарные» химические реакции (особенно в конденсированных средах) характеризуются существенно более длительными временами (от 1 пс до 1–10 нс), поскольку они связаны как с перераспределением энергии между различными внутримолекулярными колебательными модами, так и с участием низкочастотных мод среды (межмолекулярная релаксация в жидкости с характерными временами более 1 пс). В общем виде в химии высоких энергий химическую реакцию логично рассматривать в качестве *одного из конкурирующих каналов многоступенчатой релаксации*.¹⁶

Табл. 3. Характерные времена релаксации для различных молекулярных подсистем.

Процесс	Характерные времена
Электронная релаксация	$\sim 10^{-16} - 10^{-14}$ с (100 ас–10 фс)
Внутримолекулярные колебания	$\sim 10^{-14} - 10^{-13}$ с (10–100 фс)
Межмолекулярные колебания	$\sim 10^{-13} - 10^{-11}$ с (100 фс–10 пс)
Спиновая релаксация	$\sim 10^{-9} - 10^{-7}$ с (1–100 нс)

¹⁶ Это соответствует представлениям химической физики, в рамках которых химическая реакция рассматривается как частный случай безызлучательного перехода.

Общая схема возможных релаксационных процессов, происходящих после передачи энергии высокоэнергетической (электронной) подсистеме молекулы М, представлена на рис. 4. Как можно видеть, в этой схеме находится место для различных химических реакций с участием нерелаксированных состояний различной природы.

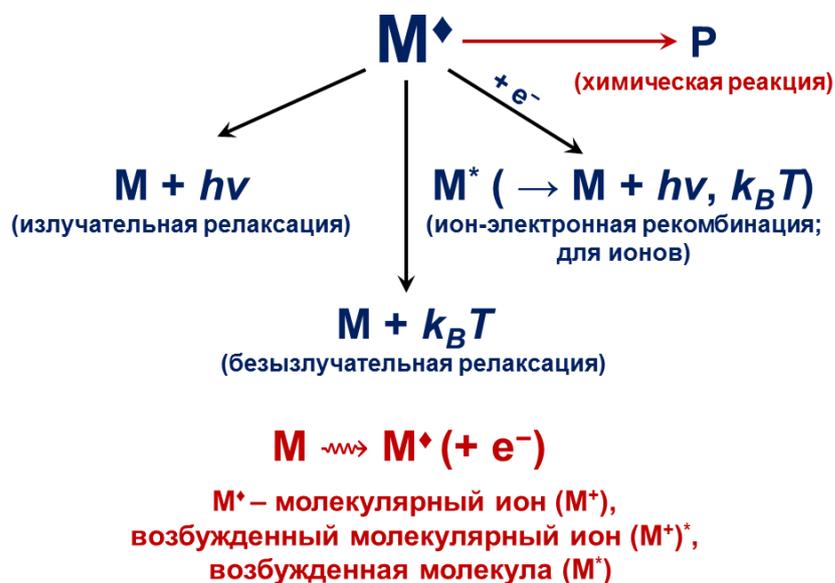


Рис. 4. Формальная схема возможных релаксационных процессов, происходящих после активации молекулы (символ M^* здесь в общем виде обозначает ионизированную или электронно-возбужденную частицу, возникшую в результате воздействия на электронную подсистему, P – продукты реакций).

5.3. Смысл температуры в химии высоких энергий. Локальная температура и температура подсистемы

Как известно, в классическом смысле температура как мера средней кинетической энергии молекул определена только для равновесных систем. Таким образом, в строгом смысле слова для систем, которые изучает химия высоких энергий, понятие «температура» не определено. Тем не менее, в этом случае также оказывается удобным ввести некоторые величины с размерностью температуры (также определяемые через энергию, в общем виде $T^* \sim E^*/k$). В частности, полезным оказывается использование таких характеристик как *локальная температура* (T_{loc}) и *температура подсистемы*. Локальная температура

определяется через энергию, *локально переданная веществу* (на уровне отдельных молекул, их агрегатов или микроскопических областей) за время, меньшее времени релаксации ($t < \tau_{rel}$). Температура подсистемы определяется через энергию, *переданную i -той подсистеме отдельной молекулы или вещества* (например, электронной, колебательной или фононной) за время, меньшее времени релаксации *данной подсистемы* ($t < \tau_{rel}(i)$).

Легко видеть, что обе эти «температуры» относятся к «горячему» ансамблю, и они могут существенно (на порядки величины) превышать температуру основного ансамбля. Отметим, что обе вновь введенные температуры зависят от времени, а локальная температура является, кроме того, функцией пространственной (радиальной) переменной – расстояния от «возбужденной» (в широком смысле) молекулы или центра «области возбуждения».

5.4. Неоднородность пространственного распределения в химии высоких энергий. Концепция «горячего пятна». Релаксация пространственной и энергетической неоднородности

В предыдущем подразделе мы впервые использовали понятие «*областей возбуждения*», которые могут возникать в результате локального физического воздействия на систему.¹⁷ Именно эти области (а не обязательно отдельные молекулы) и составляют «горячие ансамбли», о которых мы говорили ранее, в химии высоких энергий. Естественно ожидать, что в таких областях будут формироваться *повышенные локальные концентрации* реакционноспособных (химически активных) частиц, таких как ионы и электронно-возбужденные состояния (при передаче энергии непосредственно электронной подсистеме), колебательно-возбужденные состояния, свободные радикалы, возникающие при разрыве химических связей, и другие высокорекционноспособные интермедиаты. Более того, при определенных условиях повышенные локальные концентрации будут наблюдаться и для конечных (стабильных) продуктов в течение определенного времени (до полной релаксации). Таким образом, следует говорить

¹⁷ Дальнейшее рассмотрение, естественно, применимо только к конденсированным средам (или плотным газам с достаточно сильным межмолекулярным взаимодействием). Именно такие системы нас будут интересовать в первую очередь. В «масс-спектрометрическом пределе» (газы при низких давлениях) все происходит на молекулярном уровне.

не только об энергетической неоднородности, но и о *пространственной неоднородности* химических актов («событий»), которая также является характерной чертой химии высоких энергий, причем последняя играет во многих случаях даже более важную роль. Пространственная неоднородность в общем виде описывается локальной концентрацией, которая (как и локальная температура) является функцией временной и радиальной переменной.

Объединение понятий «энергетическая неоднородность» (выражаемая в форме локальной температуры) и «пространственная неоднородность» (выражаемая в форме локальной концентрации) подводит нас к более общей концепции уже упоминавшегося выше «горячего пятна» для неравновесных систем, рассматриваемых в химии высоких энергий. Эта концепция обобщает и одновременно детализирует смысл введенного ранее термина «область возбуждения», поэтому имеет смысл кратко рассмотреть ее для различных разделов химии высоких энергий. В случае фотохимии речь обычно идет о селективном электронном возбуждении отдельных молекул, поэтому на начальной стадии «горячее пятно» представляет собой просто изолированную возбужденную молекулу. Локальная температура при этом первоначально относится исключительно к электронной подсистеме: $T_{loc}(t = 0) = T_e$. По мере эволюции системы происходит диссипация энергии возбуждения и ее перераспределение по различным степеням свободы (отметим, что «молекулярно-кинетическая» температура в конденсированных средах начинает формироваться примерно через 1–10 пс и обычно релаксирует за счет теплопроводности за времена до 1 нс). Что касается пространственной неоднородности, наиболее часто встречающееся начальное распределение продуктов в фотохимии – парное (например, при фотодиссоциации первоначально образуются радикальные пары или комплексы), но в других случаях (например, при фотоизомеризации) эта неоднородность вообще может отсутствовать. Наиболее интересная и разнообразная ситуация складывается в радиационной химии (процессы под действием ионизирующих излучений). В этом случае можно показать, что первоначально (за фемтосекундные времена) образуются скопления ионов и возбужденных состояний различной

формы и размера, которые принято называть *шпорами*, *блобами* и *треками*.¹⁸ Иными словами, ионизирующие излучения «наводят» различные типы наноструктур, состоящих из «измененных» молекул в любой изначально однородной конденсированной среде, причем характеристики этих наноструктур определяются в первую очередь параметрами излучения и почти не зависят от химической природы среды (на начальной стадии). Именно эти наноструктуры и представляют собой первичные «горячие пятна» в данном случае. Релаксация пространственной неоднородности определяется диффузией и может продолжаться до 1 мкс в жидкостях и гораздо дольше в твердых телах (об этом еще пойдет речь ниже).

Иная ситуация имеет место в некоторых других областях, которые также принято относить к химии высоких энергий, таких как сонохимия и механохимия. На первый взгляд, может показаться, что на молекулярном уровне элементарные энергии акустических колебаний, используемых в сонохимии, очень малы и неспособны вызвать химические реакции. Однако к данному случаю также применима концепция «горячего пятна». В результате обработки жидкости, содержащей растворенные газы, ультразвуком в ней образуются локальные неоднородности (*кавитации*, или *кавитационные пузырьки*), в которых концентрируется большая плотность энергии (по некоторым расчетным данным локальная температура внутри кавитаций может достигать ~1800 К). Таким образом, возникает очень сильное отклонение от состояния равновесия, в результате чего в кавитациях протекают химические реакции (в том числе, разрыв химических связей с образованием свободных радикалов), кинетически невозможные в объеме жидкости при данных условиях, и формируется неоднородное распределение продуктов. Релаксация кавитаций может происходить за весьма длинные времена. Аналогичные процессы под действием ультразвука могут протекать и в неоднородных твердых телах, в частности, в полимерах. В определенной степени подобны этим процессам и механохимические реакции, протекающие при интенсивном механическом воздействии на твердые тела и полимеры, например, в шаровых мельницах. В этом случае большая плотность

¹⁸ Вопрос о форме и размере таких структур и физических механизмах их образования рассматривается в специальных курсах, читаемых для студентов, специализирующихся в области химии высоких энергий.

энергии локально концентрируется на границе раздела вновь образуемых фаз, причем при этом в некоторых случаях фиксируется образование не только свободных радикалов, но и продуктов ионизации (ионов и электронов). Релаксация механически обработанного материала – сложный многоступенчатый процесс, и неоднородность пространственного распределения продуктов может сохраняться очень долго.

6. Особенности химии высоких энергий: итоги

Теперь мы можем подвести итоги рассмотрения основных особенностей, отличающих химию высоких энергий от «термической химии» с точки зрения термодинамики и кинетики протекающих процессов. Соответствующее обобщение представлено в табл. 4.

Следует подчеркнуть, что ключевое значение имеет в данном случае понятие «горячего пятна», обозначающего сильное отклонение от равновесности и формирование энергетической и пространственной неоднородности (наведенной структуры) в системе в результате физического воздействия за достаточно короткое время (по сравнению со временем релаксации). Это может приводить к появлению новых каналов химических реакций, не реализующихся в термической химии, и в некоторых случаях – к возникновению специфической селективности, определяемой иными «правилами отбора» путей реакций. Об этом еще пойдет речь в заключительных разделах данного пособия.

Табл. 4. Сравнение «термической химии» и химии высоких энергий.

Критерий	«Термическая химия»	Химия высоких энергий
Поступление энергии в систему	Энергия «закачивается» в макросистему, реагирующие молекулы отбираются статистически <i>(энергетическая схема)</i>	Энергия прицельно передается большими порциями отдельным молекулам, а затем «разменивается» <i>(энергетическая схема)</i>

	«снизу–вверх»)	«сверху–вниз»)
Пространственное распределение энергии	Однородное	Существенно неоднородное: $E^* \gg k_B T$ $T_{loc} = E^*/k_B \gg T$ («горячие» частицы в холодной среде)
Равновесие в системе	Квазиравновесный режим	Существенно неравновесный режим
Распределение Максвелла-Больцмана	Сохраняется ($\tau_{rel} \ll \tau_{chem}$)	Не сохраняется ($\tau_{rel} \sim \tau_{chem}$)
Кинетика	Аррениусовская $k = A \exp(-\frac{E_A}{k_B T})$	Неаррениусовская (в пределе k_{eff} не коррелирует с T)
Правила отбора	«Термическая селективность» (отбор каналов реакции по минимальной E_A)	Нет строгого отбора по минимальной E_A , селективность определяется структурой и свойствами возникающих интермедиатов
Зависимость от температуры системы	Для «активации» часто требуются высокие T	Возможна диссоциация молекул при очень низких T (например, при $T < 10$ К в матрице твердого Ar), т.к. обычно $E^* > D_0$

7. Химические процессы, протекающие под действием электромагнитных излучений различных энергий. Радиационная химия, фотохимия и ИК-лазерохимия

Как уже отмечалось выше, в рамках химии высоких энергий существуют различные способы нетермической активации химических реакций. Однако безусловно самые распространенные и наиболее проработанные с точки зрения механизмов подходы связаны с использованием электромагнитных излучений различной энергии. В связи с этим уместно вернуться к вопросу об энергетической шкале в химии под несколько иным углом зрения – в сопоставлении со шкалой электромагнитных излучений, представленной на рис. 5. В различных областях этой шкалы принято использовать разные представления, выражая ее в единицах энергии (обычно эВ), частоты, длины волн или волновых чисел, которые,

естественно, эквивалентны между собой с точностью до фундаментальных констант (таких как постоянная Планка и скорость света в вакууме). Значения этих констант, формулы для пересчета и взаимоотношения между различными энергетическими величинами приведены в табл. 5.

Табл. 5. Формулы для пересчета физических величин, некоторые фундаментальные константы и взаимоотношения между различными энергетическими величинами.

Формулы для пересчета физических величин						
Величина	Символ	Стандартная единица измерения			Формула	
Энергия	E	эВ, ккал/моль, кДж/моль			$E = \frac{hc}{\lambda}$	
Частота	ν	Гц (с^{-1})			$\nu = \frac{c}{\lambda}$	
Длина волны	λ	нм			$\lambda = \frac{c}{\nu}$	
Волновое число	$\bar{\nu}$	см^{-1}			$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$	
Некоторые фундаментальные константы						
Константа		Символ	Значение	Единица измерения		
Постоянная Планка		h	$6.626 \cdot 10^{-34}$	Дж·с		
Скорость света в вакууме		c	$2.998 \cdot 10^8$	м/с		
Взаимоотношения между различными энергетическими величинами						
Единица измерения	эВ	ккал/моль	кДж/моль	Гц	нм	см^{-1}
эВ	1	23.061	96.487	$2.418 \cdot 10^{14}$	1239.81	8065.73
ккал/моль	0.04336	1	4.184	$1.049 \cdot 10^{13}$	28591.28	349.757
кДж/моль	0.01036	0.239	1	$2.506 \cdot 10^{12}$	119627.2	83.593
Гц	$4.136 \cdot 10^{-15}$	$9.537 \cdot 10^{-14}$	$2.279 \cdot 10^{-14}$	1	$2.998 \cdot 10^{17}$	$3.336 \cdot 10^{-11}$
нм	1239.81	28591.28	119627.2	$2.998 \cdot 10^{17}$	1	10^7
см^{-1}	$1.240 \cdot 10^{-4}$	$2.859 \cdot 10^{-3}$	0.01196	$2.998 \cdot 10^{10}$	10^7	1

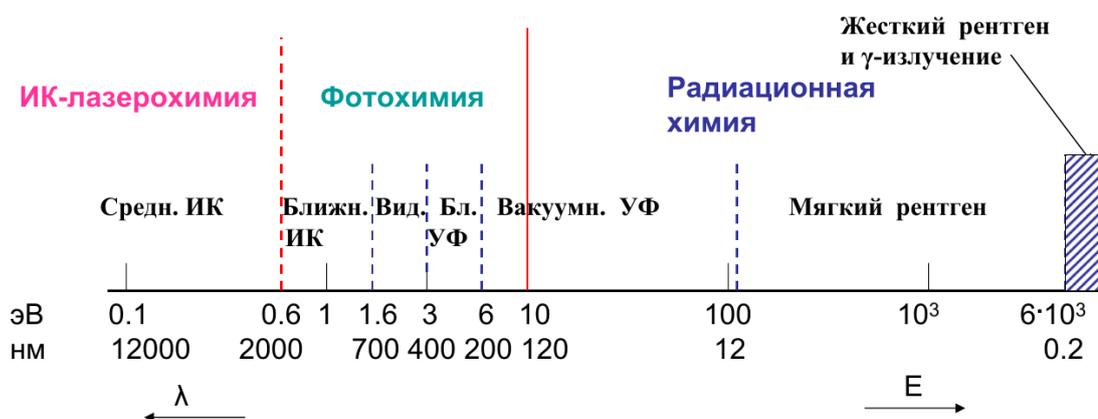


Рис. 5. Энергетическая шкала для электромагнитного излучения.

Границы между некоторыми диапазонами в определенной степени условны.¹⁹ Как можно видеть из рис. 5, в правой (высокоэнергетической) части шкалы располагаются *жесткое рентгеновское* и *гамма-излучения*. Вопреки иногда встречающемуся мнению, граница между этими видами излучения не проходит по какой-то определенной «отсечке» энергии, поскольку эти диапазоны пересекаются и различаются своей физической природой, а не величиной энергии. Жесткое рентгеновское излучение может быть *характеристическим* (при переходе электронов с внешних оболочек тяжелых атомов на глубоко лежащие внутренние уровни), либо *тормозным* (возникающим при торможении заряженных частиц в веществе). Энергия первого вида ограничена несколькими десятками кэВ, тогда как второй имеет непрерывный спектр – от нуля до максимальной энергии, определяемой энергией первичной ионизирующей заряженной частицы. Последняя величина принципиально не ограничена и может достигать десятков и сотен МэВ и даже ГэВ (в частности, для космических лучей). Под гамма-излучением обычно понимают характеристическое излучение, испускаемое при ядерных переходах с энергией от десятых долей МэВ до нескольких МэВ, т.е., определенно «жестче» характеристического рентгеновского излучения, но вовсе не обязательно – тормозного.

При движении влево (в область более низких энергий) по шкале мы переходим к мягкому рентгеновскому излучению, которое также может быть характеристическим и тормозным, и далее – к ВУФ излучению. Название этого диапазона обусловлено тем, что в отличие от обычного (*ближнего*) УФ излучения, это излучение поглощается компонентами воздуха и, следовательно, эксперименты с ним возможны только с использованием вакуума. В этой области проходит граница между двумя важнейшими областями химии высоких энергий – *фотохимией* и *радиационной химией*. Ее положение отвечает первому потенциалу ионизации (как уже упоминалось выше, эта величина составляет около 10 эВ, что соответствует длине волны электромагнитного излучения примерно 123 нм). Справа от этой границы лежит область радиационной химии, в которой возможны

¹⁹ Иногда приводятся немного отличающиеся значения, в частности, для границ между жестким и мягким рентгеновским излучением, а также между рентгеновским и вакуумным УФ (ВУФ)-излучением, но принципиального значения с точки зрения химии высоких энергий это не имеет.

как процессы электронного возбуждения, так и процессы ионизации молекул (именно поэтому излучения, используемые в радиационной химии, называют ионизирующими²⁰). Необходимо отметить, что на практике в этой области часто используются излучения гораздо более высоких энергий, которые на порядки величины превышают первый потенциал ионизации атомов и молекул (например, жесткое рентгеновское излучение или ускоренные электроны с энергией 1–10 МэВ). Однако существа дела это не меняет, поскольку в любом случае эти огромные энергии поглощаются в веществе в результате большого числа актов, вызванных вторичными электронами (каждая высокоэнергетическая частица, будь то фотон или заряженная частица, рождает более 10^3 вторичных электронов с энергиями, как правило, менее 100 эВ).²¹ Таким образом, происходит «размен» энергии, и с точки зрения химии «физически высокие» энергии практически не играют роли. Это означает, что принципиальная граница в любом случае проходит, именно там, где мы ее обозначили – на уровне первого потенциала ионизации. Слева от нее располагается фотохимия, в которой возможно только электронное возбуждение молекул (такие процессы происходят, в первую очередь, под действием ближнего УФ, видимого и иногда – ближнего ИК излучения, типичная область энергий 1–10 эВ). Строго говоря, фотохимию можно считать частным (хотя и очень важным с научной и практической точек зрения) случаем радиационной химии. Следует, однако, отметить, что, несмотря на общность многих процессов и явлений, исторически в радиационной химии и фотохимии используются различные способы выражения основных величин и несколько различающаяся терминология.

Еще левее (в области ближнего и среднего ИК излучения) располагается область, которую условно можно назвать «*ИК-лазерохимией*». В данном случае при использовании когерентного лазерного излучения высокой интенсивности

²⁰ Довольно широко распространено заблуждение о том, что радиационная химия связана с использованием радиоактивных излучений и радиоактивных источников. Как видно из приведенного определения, это вовсе не обязательно: очень многие исследования и приложения этой области не имеют никакого отношения к радиоактивности (и, соответственно, к радиохимии). Так, например, к радиационной химии следует относить современную нанолитографию под действием экстремального ВУФ-излучения и электронов, не говоря уже о многих других приложениях, связанных с использованием рентгеновского излучения, электронных и ионных пучков.

²¹ Эти вопросы и механизмы деградации энергии подробно рассматриваются в рамках спецкурса «Физические основы радиационной химии и методы радиационно-химических исследований», читаемого для студентов химического факультета, проходящих обучение по специализации «химия высоких энергий».

возможно многоквантовое возбуждение высших колебательных уровней для определенных мод, что будет приводить к селективной диссоциации молекул. Фактически это можно представить следующим образом: последующий квант поглощается за время жизни состояния, вызванного поглощением предыдущего кванта, т.е. наблюдается «накачка» колебательной подсистемы до сильно неравновесного состояния.²² Очевидно, что такая ситуация принципиально отличается от обычного спектроскопического (зондирующего) ИК-эксперимента, где при низкой интенсивности излучения доминируют переходы $0 \rightarrow 1$, не приводящие к каким-либо химическим последствиям. Эта специфическая область имеет довольно интересные приложения, но ее рассмотрение выходит за рамки данного пособия.

8. Энергетическая эффективность радиационно-химических и фотохимических реакций

8.1. Энергия, поглощенная в веществе. Поглощенная доза и мощность поглощенной дозы

После того как мы на качественном уровне определили основные особенности и характерные черты химии высоких энергий, следует перейти к некоторым ключевым количественным характеристикам. Очевидно, что важнейшей из них является *энергетическая эффективность*, т.е., по существу, КПД использования подводимой нетепловой энергии для химических превращений. При этом для начала нам понадобится определить величину поглощенной энергии в веществе²³ и ввести соответствующие единицы измерения. Основным понятием является в данном случае *поглощенная доза (D)*, которая определяется как энергия, поглощенная в единице массы вещества:

$$D = \frac{dE}{dm} \quad (5)$$

²² Конечно, лазеры широко используются сегодня в качестве источников света и в «обычной» фотохимии (в видимом и УФ-диапазонах), но при этом в большинстве случаев речь идет об одноквантовых (гораздо реже – двухквантовых) процессах с возбуждением электронной подсистемы.

²³ Следует подчеркнуть, что речь идет именно о *поглощенной энергии*, а не об энергии, подводимой к веществу. Здесь можно напомнить, что один из двух основных законов фотохимии (*закон Гротгуса-Дрепера*) утверждает, что *фотохимические изменения происходят только под действием света, поглощаемого системой*. Это утверждение, сформулированное в XIX веке, кажется тривиальным, но за ним стоит глубокий физический смысл и длительная эволюция представлений в этой области.

В рамках такого (более строгого) дифференциального определения учитывается локальность поглощения энергии и возможная неоднородность ее распределения в макроскопическом образце. Гораздо чаще используется, однако, интегральное определение поглощенной дозы (средней по образцу):

$$D = \frac{\Delta E}{m} \quad (6)$$

Очевидно, что в системе СИ (при использовании упомянутой выше лабораторной шкалы) единицей измерения поглощенной дозы является Дж/кг, для этой единицы существует специальное наименование – *грэй* (*Гр*). Поглощенную дозу можно выражать также в молекулярной шкале – в эВ/г или эВ/кг: $1 \text{ Гр} \approx 6.25 \cdot 10^{15} \text{ эВ/г} = 6.25 \cdot 10^{15} \text{ эВ/кг}$.

Мощность поглощенной дозы I характеризует интенсивность поглощения энергии (скорость ее ввода в систему):

$$I = \frac{dD}{dt} \quad (7)$$

Единицы измерения этой величины – Гр/с, или, соответственно эВ/(г·с) и эВ/(кг·с). Поглощенная доза и мощность поглощенной дозы – обобщенные характеристики, используемые во всех разделах химии высоких энергий, но наиболее часто они используются в радиационной химии. В фотохимии применяются другие единицы измерения этих величин, связанные с количеством фотонов поглощенного монохроматического света. Для поглощенной дозы используются единицы квант/см³ или эйнштейн/л (1 эйнштейн энергетически эквивалентен $6.02 \cdot 10^{23}$ квантов, т.е., 1 «молю фотонов» с соответствующей длиной волны), а для мощности поглощенной дозы – соответственно, квант/(см³·с) или эйнштейн/(л·с). Подчеркнем, что такое представление дозы возможно только для монохроматического света. Следует обратить внимание, что в радиационной химии и некоторых других разделах химии высоких энергий традиционно используется нормировка энергии на массу, а в фотохимии – на объем. Это связано со спецификой поглощения энергии в различных случаях. Для перехода между обобщенными «радиационно-химическими» (D_p) и «фотохимическими» (D_ϕ) единицами измерения поглощенной дозы достаточно знать энергию кванта ($h\nu$; длину волны монохроматического света) и плотность вещества (ρ):

$$D_p = \frac{D_\phi h\nu}{\rho} \quad (8)$$

Для определения поглощенной дозы (мощности поглощенной дозы) используют методы физической и химической дозиметрии (в радиационной химии) или актинометрии (в фотохимии).

8.2. Определение радиационно-химического выхода и квантового выхода процессов, связь между ними. Обобщенный энергетический выход. Истинный и эффективный энергетический выход

Для характеристики эффективности химических процессов в химии высоких энергий используется понятие *энергетического выхода*, который выражается в несколько различных формах в различных областях этой дисциплины. В радиационной химии используется *радиационно-химический выход* (G). Эта величина вводится следующим образом:

$$G = \frac{dN}{dE} \quad (9)$$

где N – число образовавшихся или претерпевших превращение молекул.

Для конкретного радиационно-химического процесса в молекулярной шкале его принято выражать как *число молекул вещества, образовавшихся, распавшихся, или претерпевших любые химические изменения при поглощении энергии в 100 эВ*. Использование такого определения позволяет получать величины G в «удобных» числах (как правило, от 0.1 до 10 единиц на 100 эВ²⁴). В лабораторной шкале (в системе СИ) единица измерения для G – моль/Дж. В соответствии с правилами пересчета, приведенными в разд. 2, легко видеть, что 1 частица/100 эВ $\approx 1.04 \cdot 10^{-7}$ моль/Дж. Чаще всего практически используют эквивалентное определение величины продукта радиационно-химических превращений $G(X)$ через изменение числа молекул (частиц) вещества X в единице массы вещества (C_m) на единицу поглощенной дозы:

$$G(X) = \frac{dC_m(X)}{dD} \quad (10)$$

Аналогичным образом выражается радиационно-химический выход расходования исходного вещества M , который принято обозначать как $G(-M)$:

²⁴ Под «молекулами» в данном случае могут пониматься как стабильные молекулы реагентов или продуктов, так и промежуточные активные частицы (свободные радикалы, ионы, ион-радикалы, возбужденные состояния), это же определение может быть применимо к электронам, выбитым из молекул под действием излучения. Поэтому в общем виде часто используют обозначение «частиц/100 эВ».

$$G(-M) = -\frac{dC_m(M)}{dD} \quad (11)$$

Отметим, что величина $G(-M)$, как и $G(X)$ является положительной при таком определении. Понятие радиационно-химического выхода можно распространить и на оценку эффективности других процессов (таких, как люминесценция). Очевидно, что в общем случае G является функцией от поглощенной дозы. В связи с этим принято различать *начальный* или *истинный радиационно-химический выход* G_0 :

$$G_0(X) = \left[\frac{dC_m(X)}{dD} \right]_{D=0} \quad (12)$$

$$G_0(-M) = - \left[\frac{dC_m(M)}{dD} \right]_{D=0} \quad (13)$$

и *эффективный радиационно-химический выход* G_{eff} (иногда используется просто обозначение G) при облучении до определенной поглощенной дозы.

$$G_{eff}(X) = \frac{C_m(X)}{D} \quad (14)$$

$$G_{eff}(-M) = -\frac{C_m(M)}{D} \quad (15)$$

Величина G_0 является характеристикой данного радиационно-химического процесса и не зависит от поглощенной дозы (она получается экстраполяцией дозовой зависимости к нулю, чаще всего – путем выделения начального линейного участка на этой зависимости и определения тангенса угла его наклона). В то же время величина G_{eff} зависит от дозы и отражает сложную последовательность процессов, которые могут протекать при действии излучения (радиолизе) и приводить к изменению скорости образования или расходования конкретного продукта. Более правильно указывать ее в виде $G_{eff}(D)$ и говорить «выход при облучении до определенной дозы». Иногда (хотя гораздо реже) используют также величину эффективного радиационно-химического выхода при облучении в определенном интервале поглощенных доз:

$$G_{eff}(X) = \frac{C_m(X)_2 - C_m(X)_1}{D_2 - D_1} \quad (16)$$

$$G_{eff}(-M) = -\frac{C_m(M)_2 - C_m(M)_1}{D_2 - D_1} \quad (17)$$

Очевидно, что при таком определении величина G_{eff} может быть как положительной, так и отрицательной. В общем случае $G_{eff}(D)$ можно рассматривать

как важную техническую характеристику, тогда как G_0 в определенном смысле является физико-химической константой.

Модельный пример характерного вида кривых зависимости концентрации от дозы, иллюстрирующий определения величин G_0 и G_{eff} , приведен на рис. 6.

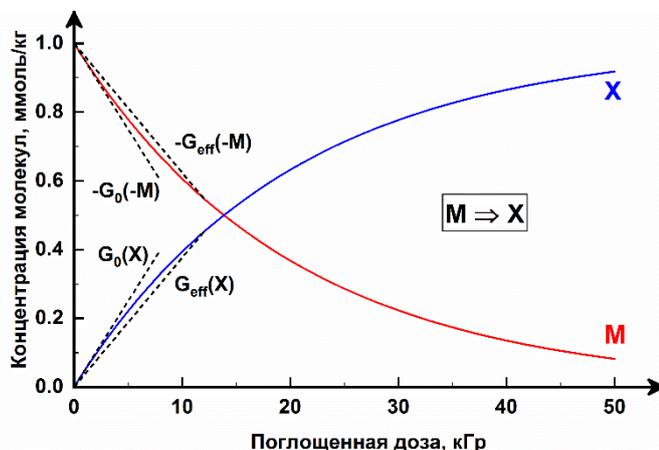


Рис. 6. Модельный пример, иллюстрирующий кинетические зависимости радиационно-химического расходования частиц M и накопления частиц X .

Следует подчеркнуть, что радиационно-химический выход по своему смыслу является *кинетической характеристикой*, которая простым и очевидным образом связана со скоростью химического процесса ω , протекающего при постоянной интенсивности излучения (мощности поглощенной дозы):

$$G = \frac{\omega}{I \rho} \quad (18)$$

где I – мощность поглощенной дозы, ρ – плотность вещества.

Говоря о суммарной энергетической эффективности (КПД использования излучения), необходимо оценить либо выход расходования исходного вещества $G(-M)$ либо сумму выходов всех продуктов $\sum G(X)$ (последнее, как правило, сделать гораздо труднее, поскольку очень редко можно определить все продукты). Как показывают имеющиеся данные, обычно эти величины лежат в пределах от 0.1 до 10 молекул/100 эВ поглощенной энергии, за исключением *цепных процессов*, в которых величины выходов могут формально достигать очень больших величин (10^2 – 10^6 молекул/100 эВ), поскольку энергия тратится только на стадию иницирования.²⁵ Если сравнить максимальную величину радиационно-химического выхода разложения молекул исходного вещества с энергией разрыва

²⁵ Кинетика цепных процессов рассматривается в разделе «химическая кинетика» курса физической химии.

химических связей в молекуле (до 5 эВ, см. разд. 3), можно увидеть, что верхняя оценка КПД составляет примерно 50 % (чаще всего речь идет о 20–40 %), в то время как остальная часть поглощенной энергии рассеивается и превращается в тепловую²⁶ или излучается в виде света разных длин волн (эффективное преобразование в световое излучение наблюдается, в основном, для специально подобранных соединений с люминофорными свойствами).

Величина G по определению представляет собой *обобщенный энергетический выход* и непосредственно «не привязана» к радиационной химии. Она по определению является универсальной характеристикой и используется также в других разделах химии высоких энергий (например, механохимии и сонохимии). Однако в фотохимии принято использовать другую характеристику энергетической эффективности – *квантовый выход* φ . Квантовый выход образования продукта или расходования определяется как число молекул, образовавшихся или распавшихся на один поглощенный квант монохроматического излучения:

$$\varphi(X) = \frac{N(X)}{N_i} \quad (19)$$

$$\varphi(-M) = -\frac{N(M)}{N_i} \quad (20)$$

где $N(X)/N(M)$ – число образовавшихся/разложившихся молекул, N_i – число поглощенных квантов.

В более общем смысле можно говорить о числе *элементарных событий* на один поглощенный квант (под «событием» здесь понимают и физические процессы, такие как флуоресценция, фосфоресценция, внутренняя или интеркомбинационная конверсия):

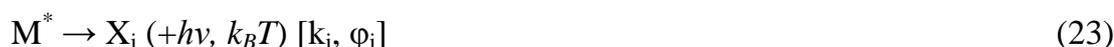
Квантовый выход данного процесса связан с обобщенным энергетическим выходом простым соотношением:

$$G_i = \frac{\varphi_i}{h\nu} \quad (21)$$

Так же, как и для радиационно-химического выхода, для квантового выхода можно ввести понятие начального и эффективного выхода. Как и G , эта величина

²⁶ В том факте, что КПД радиационно-химических процессов, как и процессов в других областях химии высоких энергий, *всегда* меньше единицы заключен глубокий смысл, созвучный второму закону термодинамики: невозможно провести количественное преобразование «высококачественной» энергии излучения в другую «высококачественную» (химическую) форму, поскольку всегда происходят процессы диссипации энергии с преобразованием ее в «низкокачественную» (тепловую) форму.

также является кинетической характеристикой, и ее связь с формальной скоростью химической реакции выражается аналогичным образом. В данном случае, однако, кинетический смысл энергетического выхода становится еще более очевидным, поскольку при действии монохроматического света процесс поглощения фотона, как правило, приводит к образованию единственного возбужденного состояния с определенными свойствами, так что формально фотохимические процессы можно разделить на две стадии: образование возбужденного состояния и его дезактивация (релаксация) по различным каналам, включая как физические (излучательные и безизлучательные), так и химические (образование продуктов):



Здесь важно подчеркнуть, что *квантовый выход первичного процесса (поглощение фотона с образованием возбужденного состояния) всегда равен единице.*²⁷ Это означает, что сумма квантовых выходов *всех процессов дезактивации* тоже равна единице, а вероятность каждого из них и есть квантовый выход. При таком определении квантовый выход пропорционален константе скорости мономолекулярного процесса релаксации возбужденного состояния по определенному каналу (k_i) и обратно пропорционален характерному времени такого процесса ($\tau_i = 1/k_i$; в этом смысле иногда говорят о «*времени жизни*» возбужденного состояния по отношению к определенному процессу – например, время жизни флуоресценции, время жизни фосфоресценции и т.д.).

$$\varphi_i = \frac{k_i}{\sum k_i} \quad (24)$$

$$\sum \varphi_i = 1 \quad (25)$$

Таким образом, время жизни возбужденного состояния можно определить следующим образом:

$$\tau = \frac{1}{\sum k_i} \quad (26)$$

Очевидно, что суммарный квантовый выход *всех химических процессов релаксации (дезактивации возбужденного состояния)* равен КПД химического

²⁷ Это утверждение известно как *второй основной закон фотохимии (закон Эйнштейна)*. Как и закон Гротгуса-Дрепера, упоминавшийся выше, этот закон может показаться тривиальным, но имеет глубокий физический смысл, фактически связанный с дискретной (квантовой) природой поглощения света («фотон всегда поглощается полностью»).

использования излучения (эту величину можно также оценить как квантовый выход расщепления исходного вещества), в то время как каналы потерь (диссипации энергии) представлены как излучательными, так и безизлучательными процессами. В данном случае излучательные процессы обычно более важны, чем в радиационной химии, а величина КПД меняется в более широких пределах – от 10^{-4} до значений, близких к единице (для нецепных процессов).

Приведенные соображения показывают, что использование квантового выхода (вместо обобщенного энергетического выхода) в фотохимии не только является данью исторической традиции, но и обеспечивает более наглядный кинетический анализ. В то же время применение такой характеристики в радиационной химии невозможно, либо нецелесообразно, поскольку даже в том случае, если первичное высокоэнергетическое излучение является монохроматическим, процесс его поглощения веществом связан с образованием широкого спектра вторичных электронов различных энергий, которые могут приводить к ионизации и возбуждению молекул в различные состояния. Очевидно, что в других областях химии высоких энергий следует использовать только обобщенный энергетический выход.

9. Временная шкала и стадии элементарных процессов в химии высоких энергий

После введения важнейших формальных количественных характеристик представляется логичным обсудить несколько более подробно кинетику и механизмы основных процессов в химии высоких энергий, которые определяют временную и пространственную эволюцию системы после быстрого поглощения энергии с образованием «горячего» подансамбля. Как и прежде, речь в данном случае пойдет, в первую очередь, о конденсированных средах, подвергающихся действию излучений (ионизирующих или неионизирующих), т.е., радиационной химии и фотохимии. Общая картина временной шкалы процессов представлена в табл. 6. Естественно, все эти процессы с соответствующими характерными временами реализуются как при импульсном, так и при стационарном облучении. Но в данном случае для наглядности более удобно представлять, что мы имеем

дело с последовательными процессами, происходящими после действия на вещество предельно короткого импульса излучения (ионизирующего или светового), что отвечает вариантам *импульсного радиолиза* и *импульсного фотолиза*.²⁸

В ходе такого рассмотрения можно выделить три обобщенных ключевых стадии радиационно-химических процессов (их не следует путать со стадиями конкретных сложных химических реакций): *физическую*, *физико-химическую* и *химическую*. Первая стадия охватывает времена, когда происходят только электронные процессы (ионизация, электронное возбуждение и быстрая резонансная миграция электронов, «дырок» и возбужденных состояний, которая в первом приближении не связана со смещениями ядер). Минимальное время процесса поглощения энергии при действии ионизирующего излучения можно грубо оценить, исходя из формальной оценки времени прохождения субсветовым электроном расстояния, равного диаметру атома или малой молекулы ($d \sim 0.3$ нм): $\tau \approx d/c = 10^{-18}$ с (1 ас). Для поглощения света с образованием электронно-возбужденных состояний соответствующая оценка времени перехода (взаимодействия) из принципа неопределенности дает величину порядка $\sim 10^{-16}$ с (100 ас). Быстрые процессы резонансной миграции заряда и возбуждения в кристаллах могут иметь характерные времена порядка фемтосекунд (10^{-15} с). Как уже отмечалось, верхняя граница физической стадии, отделяющая «чистую» физику от химии, соответствует полупериоду молекулярного колебания (≥ 10 фс). После этой границы в игру включаются физико-химические процессы, протекающие в условиях сохраняющейся существенной энергетической и пространственной неоднородности. Эта стадия в химии высоких энергий получила название физико-химической. Её существо составляют разнообразные процессы релаксации «горячего пятна», включающие внутримолекулярное и межмолекулярное перераспределение энергии с участием молекулярно-колебательных и фононных мод, диффузию, а также химические реакции ионизированных и возбужденных состояний и продуктов и высокорекреационноспособных продуктов их превращений. Некоторые типичные

²⁸ Отметим, что именно с помощью этих методов была получена основная прямая экспериментальная информация о характерных временах большинства процессов, перечисленных в табл. 6.

времена молекулярно-физических явлений и химических процессов, определяющих эту стадию в жидкостях, приведены в табл. 6. Среди них есть как очень быстрые процессы (например, в жидкой воде характерное время переноса протона составляет менее 100 фс, а время сольватации электрона – менее 1 пс), так и относительно медленные (некоторые реакции возбужденных состояний, а также радикальные процессы в «шпорах» протекают в наносекундном диапазоне времени). Здесь важно подчеркнуть, что, если граница между физической и физико-химической стадиями определяется электронными явлениями и, в первом приближении, мало зависит от химического состава и фазового состояния вещества, то верхняя временная граница физико-химической стадии определяется в значительной мере молекулярной релаксацией и диффузионно-кинетическими явлениями. Так, в маловязких жидкостях (типа воды) речь идет о временах порядка 100 нс, тогда как в твердых телах и полимерах она может сдвигаться в очень большие времена (вплоть до секунд, минут и даже часов). Речь идет о временах, за которые полностью релаксирует неоднородность пространственного распределения (это соответствует диффузии первичных частиц на расстояния 100 нм и более), т.е., исчезают все признаки первоначально возникшего «горячего пятна». Физико-химическую стадию иногда называют также *негомогенной*.²⁹ После ее завершения начинается *химическая* (или *гомогенная*) стадия, на которой происходят обычные термохимические процессы с участием образовавшихся ранее реакционноспособных частиц (таких, как свободные радикалы и долгоживущие триплетные возбужденные состояния). На этой стадии полностью утрачивается специфика химии высоких энергий.

Иногда выделяют также пострадиационную («темную») стадию, в которой участвуют относительно устойчивые продукты фотолиза или радиоллиза (например, перекись водорода, образовавшаяся при радиоллизе воды или термически неустойчивые гидроперекиси в облученных полимерах). Эта стадия может быть особенно заметна при стационарном облучении, поскольку речь идет о процессах, которые продолжают продолжаться после прекращения облучения.

²⁹ В некоторых работах принято считать, что физико-химическая стадия заканчивается уже за времена порядка 1 нс с релаксацией энергетической неоднородности («охлаждением» первичных горячих частиц), но, на наш взгляд, такой подход концептуально неправилен с точки зрения определения химии высоких энергий.

Табл. 6. Временная шкала фотохимических и радиационно-химических процессов.

Стадия	Процесс	Характерное время процесса
<i>Физическая</i> (ионизация и возбуждение, $\tau < 10^{-14}$ с)	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)
<i>Физико-химическая</i> (быстрые реакции первичных частиц до установления термического равновесия и однородности пространственного распределения, $\tau \sim 10^{-13} - 10^{-17}$ с для жидкостей; $\tau \sim 10^{-13} - 10^5$ с для твердых тел и полимеров)	Внутримолекулярные колебания	$\sim 10^{-14} - 10^{-13}$ с (10–100 фс)
	Межмолекулярные колебания	$\sim 10^{-13} - 10^{-11}$ с (100 фс–10 пс)
	Сольватация электрона	$\sim 10^{-12} - 10^{-10}$ с (1–100 пс)
	«Диффузионный скачок» ($L \sim R_M$)	$\sim 10^{-11}$ с (10 пс)
<i>Химическая</i> (вторичные реакции термализованных частиц в объеме; не специфичны для химии высоких энергий)	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)

10. Механизмы элементарных процессов и основные первичные интермедиаты в химии высоких энергий

Говоря о механизмах элементарных процессов под действием излучений, следует еще раз подчеркнуть, что *в первичных процессах в этом случае не рвутся никакие химические связи, а активируется только электронная подсистема молекул* (это – прямое следствие принципа Франка-Кондона). В этой связи первичными интермедиатами следует считать *электронно-возбужденные состояния* (в фотохимии и радиационной химии), а также *катион-радикалы и электроны* (только в радиационной химии). Кратко рассмотрим последовательно свойства этих частиц, возникающих непосредственно при возмущении электронной подсистемы.

10.1. Электронно-возбужденные состояния

Возникновение электронно-возбужденных состояний происходит как в фотохимических, так и в радиационно-химических процессах. Эти состояния различаются по своей спиновой мультиплетности и энергии. В фотохимии и фотофизике, а также в радиационной химии (в отличие от спектроскопии) часто используют обозначения типа $^{2S+1}M_n$, где S – суммарный спин молекулы, n – номер состояния в порядке возрастания энергии ($n = 0$ для основного состояния). В фотохимии молекул с основными синглетными состояниями чаще всего имеют дело с первыми возбужденными синглетными ($S = 0, n = 1$) и триплетными ($S = 1, n = 1$) состояниями, которые также обозначаются как S_1 и T_1 , соответственно. Важнейшие физические процессы с участием этих состояний с указанием характерных времен, а также некоторые классы их химических реакций представлены в табл. 7.³⁰ Отметим, что поскольку переходы с изменением спиновой мультиплетности *сильно запрещены* (т.е., крайне маловероятны), основным первичным фотопроцессом является переход $S_0 \rightarrow S_1$, тогда как состояние T_1 обычно заселяется в результате *интеркомбинационной конверсии* (запрещенного перехода с изменением спиновой мультиплетности $S_1 \rightarrow T_1$) или при использовании триплетных сенсibilizаторов.

Табл. 7. Характеристика физических процессов и основные классы химических реакций с участием возбужденных состояний.

Физический процесс		
Процесс	Описание	Характерное время процесса
Поглощение фотона	Заселение возбужденных состояний	$\sim 10^{-16} - 10^{-14}$ с (100 ас–10 фс)
Флуоресценция	Излучательный переход между состояниями одной мультиплетности	$\sim 10^{-9} - 10^{-6}$ с (1–1000 нс)

³⁰ На качественном уровне фотофизика молекул может быть представлена в форме диаграммы Яблонского, рассматриваемой кратко в курсе аналитической химии, а органическая фотохимия является предметом многих учебников и монографий (см., например, Дж. Барлтроп, Дж. Койл, «Возбужденные состояния в органической химии», М.: Мир, 1978).

Фосфоресценция	Излучательный переход между состояниями разной мультиплетности	$\sim 10^{-4} - 10^2$ с (100 мкс – 100 с)
Колебательная релаксация	Релаксация избыточной колебательной и вращательной энергии	$\sim 10^{-14} - 10^{-12}$ с (10 фс – 1 пс)
Внутренняя конверсия	Безызлучательный переход между состояниями одной мультиплетности	$\sim 10^{-13} - 10^{-11}$ с (100 фс – 10 пс)
Интеркомбинационная конверсия	Безызлучательный переход между состояниями разной мультиплетности	$\sim 10^{-8} - 10^{-3}$ с (10 нс – 1 мс)
Перенос энергии на другую молекулу	$D^* + A \rightarrow D + A^*$ (механизмы переноса энергии: 1. излучательный, 2. безызлучательный (диполь-дипольное и обменное взаимодействие), 3. столкновительное тушение)	
Химическая реакция		
Реакция	Уравнение реакции	
Диссоциация	$AB^* \rightarrow A + B$	
Перенос электрона	$A^* + D \leftrightarrow (A^*D) \leftrightarrow (A^{\cdot-}; D^{\cdot+}) \leftrightarrow (A^{\cdot-} + D^{\cdot+})$	
Перенос протона	$AH^* + D \leftrightarrow (AH^*D) \leftrightarrow (A^{\cdot-}; DH^+) \leftrightarrow (A^{\cdot-} + DH^+)$	
Изомеризация	$A^* \rightarrow B$	
Присоединение	$A^* + B \rightarrow AB^* \rightarrow AB$	

В отличие от фотохимии, в радиационной химии возможно непосредственное заселение триплетных возбужденных состояний в результате электронного удара (взаимодействия с вторичными электронами), а также при ион-электронной рекомбинации, так что в целом вклад таких состояний может быть гораздо выше, чем в фотохимии. Кроме того, в радиационной химии также нередко возникают колебательно возбужденные («горячие») состояния, отвечающие различным электронным уровням. Основные различия электронно-возбужденных состояний, которые могут участвовать в радиационно-химических и фотохимических процессах, суммированы в табл. 8.

Табл. 8. Специфика возбужденных состояний в фотохимии и радиационной химии.

Фотохимия	Радиационная химия
При поглощении света первично заселяются только синглетные возбужденные состояния (спиновый запрет)	В результате процессов ион-электронной рекомбинации могут заселяться как синглетные, так и триплетные состояния (в пределе $S/T = 1:3$)
Как правило, образуются низшие синглетные возбужденные состояния (S_1) («оптически достижимые»)	Образуется широкий спектр возбужденных состояний (как синглетных, так и триплетных)
	Велика вероятность заселения высших колебательных состояний

10.2. Катион-радикалы

Образование катион-радикалов – продуктов однократной ионизации молекул – является одним из важнейших первичных процессов в радиационной химии. Эти частицы имеют единичный положительный заряд ($Z = +1$) и некомпенсированный спин ($S = 1/2$), т.е., являются положительно заряженными парамагнитными продуктами. Соответственно, они чувствительны к воздействию внешних электрических и магнитных полей и могут быть обнаружены и охарактеризованы с помощью методов, основанных на регистрации наведенной электропроводности и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который обладает высокой структурной информативностью и чувствительностью. Кроме того, низшие по энергии электронные переходы в катион-радикалах обычно сдвинуты в низкоэнергетическую (длинноволновую) область спектра по сравнению с переходами в исходных молекулах и нейтральных радикалах. Вследствие этого многие катион-радикалы имеют достаточно интенсивные полосы поглощения в видимой области спектра, что облегчает их регистрацию и кинетические исследования.

Для понимания радиационной химии чрезвычайно важно, что катион-радикалы в большинстве случаев обладают высокой и весьма специфической реакционной способностью. Кроме тривиальных реакций (перезарядка и рекомбинация с электронами) они вступают в большое число разнообразных реакций, определяемых их строением. Большинство катион-радикалов являются чрезвычайно сильными кислотами (суперкислотами) и очень легко депротонируются даже на очень слабые основания. Кроме того, для многих органических катион-радикалов характерны различные виды других реакций

(мономолекулярный распад, перегруппировки, присоединение). Основные типы реакций с характерными примерами суммированы в табл. 9.

Табл. 9. Основные классы химических реакций с участием катион-радикалов.

Химическая реакция	
Реакция	Уравнение реакции (пример)
Ион-молекулярные реакции с переносом атома водорода или протона	$RH^{+\bullet} + RH \rightarrow RH_2^+ + R^\bullet$ <i>Пример:</i> $H_2O^{+\bullet} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^\bullet$
Внутримолекулярный перенос водорода (изомеризация)	<i>Пример:</i> $CH_3CO^{+\bullet}OCH_2CH_3 \rightarrow CH_3CON^+OCH_2CH_2^\bullet$ (образование дистонического катион-радикала)
Распад на катион и радикал	$AB^{+\bullet} \rightarrow A^+ + B^\bullet$
Распад на катион-радикал и молекулу	$AB^{+\bullet} \rightarrow A^{+\bullet} + B$
Присоединение (димеризация)	$AB^{+\bullet} + AB \rightarrow (AB)_2^{+\bullet}$

Примечательной особенностью реакций катион-радикалов является их *селективность*, определяемая *зарядовым и спиновым контролем*. Во многих случаях селективность такого рода недостижима в термических реакциях, причем речь может идти не только о региоселективности, но и конформационной селективности. Именно реакции катион-радикалов лежат в основе неожиданной на первый взгляд избирательности радиационно-химических процессов, что особенно ярко проявляется при низких температурах.³¹

10.3. Электроны в конденсированных средах

При ионизации молекул в радиационной химии конденсированных сред одновременно с катион-радикалами возникают электроны. Если эти электроны не обладают энергией, достаточной для последующей ионизации (в конечном итоге это происходит неизбежно со всеми вторичными электронами), их можно рассматривать как химически реакционноспособные частицы с выраженными восстановительными свойствами, обладающие отрицательным зарядом и неспаренным электроном ($Z = -1$, $S = 1/2$). Очевидно, основными типами реакций

³¹ Подробнее эти вопросы рассматриваются в рамках спецкурса «Радиационная химия молекулярных систем», читаемого для студентов, специализирующихся по химии высоких энергий.

таких *квазисвободных* электронов (кроме рекомбинации с катион-радикалами) являются простое присоединение с образованием соответствующих анион-радикалов:



или диссоциативное присоединение с распадом исходной молекулы на анион и радикал:



Однако, вероятно, наиболее интересная и важная возможность связана с *сольватацией электронов в конденсированных средах*. Образование и структура *сольватированных электронов*, их термодинамические и кинетические характеристики рассматриваются в отдельном пособии «Сольватированный электрон в химии».

11. Заключение

Цель настоящего пособия заключалась в том, чтобы познакомить студентов химического факультета МГУ с основами важной области исследований, которая возникла и получила развитие на пересечении физики и химии. Следует отметить, что несмотря на кажущуюся экзотичность, процессы химии высоких энергий лежит в основе многих разнообразных приложений, как крупномасштабных (от производства термоусаживаемых и теплостойких полимерных труб изделий до очистки сточных вод), так и уникальных (от нанолитографии до современной медицины и биотехнологий). Кроме того, понимание процессов химии высоких энергий существенно дополняет знания о физических основах и механизмах химических процессов, полученные студентами в ходе усвоения других курсов.

Проведенное рассмотрение неизбежно ограничено объемом, в котором предусмотрено знакомство с данной областью в рамках курса «Электрохимия и химия высоких энергий» и носит исключительно вводно-ознакомительный характер. Для более глубокого знакомства можно обратиться к дополнительной литературе, список которой приведен в конце данного пособия. Кроме того, заинтересованных и любознательных студентов всегда ждут в лаборатории химии высоких энергий кафедры электрохимии (более подробную информацию можно найти на сайте лаборатории по адресу www.rc.chem.msu.ru).

12. Задачи

Ниже приведены примеры задач, предлагавшихся студентам химического факультета в рамках контрольных работ по данному разделу курса «Электрохимия и химия высоких энергий» в последние годы.

Пример: при облучении раствора органического вещества А УФ-светом с длиной волны 185 нм квантовый выход фотоизомеризации составляет 0.15, а светом с длиной волны 290 нм – 0.08. При радиационно-химической изомеризации данного соединения радиационно-химический выход составляет 4.1 молекулы/100 эВ. Сопоставьте энергетическую эффективность превращений во всех случаях.

Решение: приведем все выходы к единой размерности, а именно [число молекул/100 эВ]. Квант света с длиной волны λ обладает энергией:

$$E_{\lambda} = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E_{185} = \frac{4.136 \cdot 10^{-15} [\text{эВ} \cdot \text{с}] \cdot 2.998 \cdot 10^8 [\frac{\text{М}}{\text{с}}]}{1.85 \cdot 10^{-7} [\text{м}]} = 6.7 [\text{эВ}]$$

$$E_{290} = \frac{4.136 \cdot 10^{-15} [\text{эВ} \cdot \text{с}] \cdot 2.998 \cdot 10^8 [\frac{\text{М}}{\text{с}}]}{2.90 \cdot 10^{-7} [\text{м}]} = 4.3 [\text{эВ}]$$

Переведем квантовые выходы фотоизомеризации в размерность [число молекул/100 эВ]:

$$G_{\lambda} = \frac{n_{\lambda}}{E_{\lambda}}$$

$$G_{180} = \frac{0.15 \cdot 100}{6.7} \approx 2.2 \left[\frac{\text{молекулы}}{100 \text{ эВ}} \right]$$

$$G_{290} = \frac{0.08 \cdot 100}{4.3} \approx 1.9 \left[\frac{\text{молекулы}}{100 \text{ эВ}} \right]$$

Ответ: наибольшая эффективность изомеризации наблюдается при радиолизе (4.1 молекулы/100 эВ), меньшей эффективностью характеризуется фотолиз светом с длиной волны 180 нм (2.2 молекулы/100 эВ), еще более низкой эффективностью – фотолиз при 290 нм (1.9 молекулы/100 эВ).

1.1. При облучении раствора органического вещества **B** светом с длиной волны 400 нм энергетический выход реакции составляет 1.6 молекулы/100 эВ, светом с длиной волны 300 нм – 4.6 молекулы/100 эВ, а светом с длиной волны 200 нм – 0.18 молекулы/100 эВ. Сопоставьте квантовые выходы превращений во всех случаях.

Ответ: наибольший квантовый выход изомеризации наблюдается для фотолиза светом с длиной волны 300 нм (0.190), более низкий – для фотолиза светом с длиной волны 400 нм (0.050), а самый низкий – с длиной волны 200 нм (0.011).

1.2. Некоторое соединение **C** способно претерпевать димеризацию по нецепному механизму под действием ионизирующего излучения и света с длиной волны 190 нм. Квантовый выход фотодимеризации составляет 0.03. Возможно ли протекание радиационно-химического процесса с такой эффективностью? Ответ подтвердить расчетом.

Ответ: $G \approx 0.46$ молекулы/100 эВ. Радиационно-химический выход меньше 10 молекул/100 эВ, поэтому протекание (нецепного) радиационно-химического процесса с такой энергетической эффективностью возможно.

1.3. Некоторое соединение **D** способно претерпевать димеризацию по нецепному механизму под действием ионизирующего излучения и света с длиной волны 335 нм. Квантовый выход фотодимеризации составляет 0.55. Возможно ли протекание радиационно-химического процесса с такой эффективностью? Ответ подтвердить расчетом.

Ответ: $G \approx 14.9$ молекул/100 эВ. Радиационно-химический выход больше 10 молекул/100 эВ, поэтому протекание (нецепного) радиационно-химического процесса с такой энергетической эффективностью невозможно.

Пример: при радиоллизе твердого образца C_xH_y/Ag с мольным соотношением компонентов 1:500 за 10 минут облучения разложилось 3.8 % углеводорода, за 20 минут – 6.2 %, за 120 минут – 34.2 %. Мощность дозы составила 11.5 Гр/с.

Определите эффективный радиационно-химический выход расщепления для каждого времени облучения.

Решение: доза (D), поглощенная матрицей за время облучения t при мощности дозы I равна:

$$D = It$$

Число молекул углеводорода, которое содержится в 1 кг Ar, можно вычислить по следующей формуле (k – мольное соотношение компонентов смеси, N_A – постоянная Авогадро, M – молярная масса аргона):

$$N = \frac{kN_A}{M}$$

$$N = \frac{\frac{1}{500} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \left[\frac{\text{молекул}}{\text{моль}} \right]}{0.0399 \left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}} \right]} \approx 3.018 \cdot 10^{22} \left[\frac{\text{молекул}}{\text{кг}} \right]$$

Величина радиационно-химического выхода соответствует числу превратившихся молекул на 100 эВ поглощенной энергии. Радиационно-химический выход для времени t и степени конверсии ω равен:

$$G_t = \frac{\omega N}{It}$$

Вычислим необходимые радиационно-химические выходы:

$$G_{10} = \frac{3.8 \cdot 3.018 \cdot 10^{22} \left[\frac{\text{молекул}}{\text{кг}} \right] \cdot 1.6 \cdot 10^{-17} \left[\frac{100 \text{ эВ}}{\text{Дж}} \right]}{100 \cdot 11.5 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{с}} \right] \cdot 60 \cdot 10 \text{ [с]}} \approx 2.659 \left[\frac{\text{молекулы}}{100 \text{ эВ}} \right]$$

$$G_{20} = \frac{6.2 \cdot 3.018 \cdot 10^{22} \left[\frac{\text{молекул}}{\text{кг}} \right] \cdot 1.6 \cdot 10^{-17} \left[\frac{100 \text{ эВ}}{\text{Дж}} \right]}{100 \cdot 11.5 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{с}} \right] \cdot 60 \cdot 20 \text{ [с]}} \approx 2.169 \left[\frac{\text{молекулы}}{100 \text{ эВ}} \right]$$

$$G_{120} = \frac{34.2 \cdot 3.018 \cdot 10^{22} \left[\frac{\text{молекул}}{\text{кг}} \right] \cdot 1.6 \cdot 10^{-17} \left[\frac{100 \text{ эВ}}{\text{Дж}} \right]}{100 \cdot 11.5 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{с}} \right] \cdot 60 \cdot 120 \text{ [с]}} \approx 1.994 \left[\frac{\text{молекулы}}{100 \text{ эВ}} \right]$$

Ответ: эффективный радиационно-химический выход для 10 минут облучения равен 2.659 молекулы/100 эВ, для 20 минут – 2.169 молекулы/100 эВ, для 120 минут – 1.994 молекулы/100 эВ.

2.1. При радиолитическом разложении твердого образца C_xH_y/He с мольным соотношением компонентов 1:1000 за 45 минут облучения разложилось 86 % углеводорода.

Эффективный радиационно-химический выход расщепления углеводорода за указанное время облучения составил 0.58 молекулы/100 эВ. Определите мощность поглощенной дозы.

Ответ: $I \approx 40.4$ Гр/с.

2.2. Твердый углеводород $C_{16}H_{34}$ при облучении разлагается с радиационно-химическим выходом 1.2 молекулы/100 эВ. До какой дозы надо облучить кристалл этого углеводорода, чтобы разложилось 2 % его молекул?

Ответ: нужно облучить до дозы примерно 710 кГр.

2.3. Твердый углеводород $C_{18}H_{32}$ при облучении разлагается с радиационно-химическим выходом 0.66 молекулы/100 эВ. Сколько процентов молекул данного углеводорода разложится при облучении твердого $C_{18}H_{32}$ до дозы 1300 кГр?

Ответ: распадется примерно 2.2 % от исходного числа молекул.

13. Список дополнительной литературы

1. Л.Т. Бугаенко, М.Г. Кузьмин, Л.С. Полак. Химия высоких энергий. М.: Химия, 1988. 365 С.
2. Экспериментальные методы химии высоких энергий/ Под ред. М.Я. Мельникова. М.: МГУ, 2009.
3. А.К. Пикаев. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. М.: Наука, 1985. 374 С.
4. Дж. Барлтроп, Дж. Койл. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир. 1978.