

Кинетика радиационно-химических процессов:

1. Общие представления. Источники энергетической и пространственной неоднородности

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

Физические методы инициирования химических реакций

- **Нагревание («термическая химия»)**
- **Действие света в УФ и видимой области (фотохимия)**
- **- ионизирующего излучения (радиационная химия)**
- **- электрического разряда (плазмохимия)**
- **- мощного ИК-излучения (ИК-лазерохимия)**
- **- ультразвука (сонохимия)**
- **- механические воздействия (механохимия: измельчение, деформирование, трение, ударное сжатие)**

Энергетическая шкала в химии I: некоторые соотношения и характерный масштаб

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}) \quad h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}; c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с} (3 \cdot 10^{10} \text{ см/с})$$

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

Распределение Максвелла-Больцмана. Релаксация. Выделение подсистем

$$n_f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{E_{\Pi}(x, y, z) + E_{\text{K}}(v_x, v_y, v_z)}{kT} \right)$$

- **Условие сохранения: быстрая релаксация**
- **Адиабатическое приближение** – разделение молекулярной системы на «быструю» и «медленную» подсистемы (частный случай – приближение Борна-Оппенгеймера)

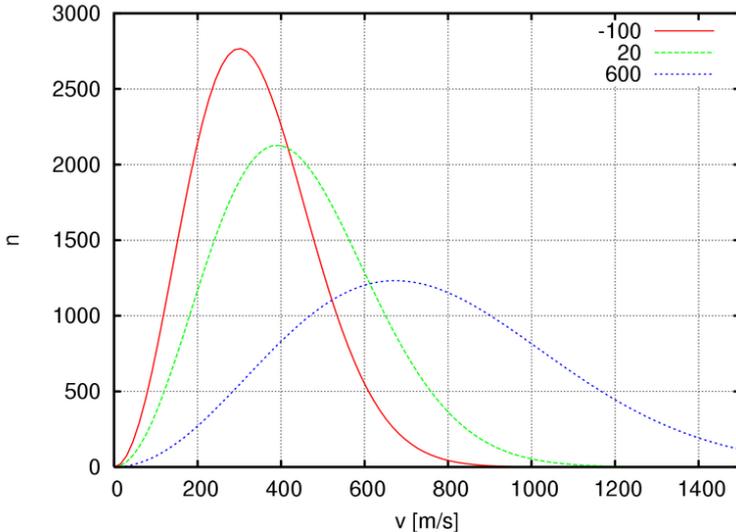
Подсистемы:

- Быстрая (электронная) $\tau^e_{rel} \sim 10^{-15} \text{ с}$
- Медленная (ядерная – колебательная) $\tau^v_{rel} > 10^{-14} \text{ с}$

Выделение других подсистем:

- Фононная («решеточная») (в конденсированных средах) $\tau^p_{rel} \sim 10^{-13} - 10^{-12} \text{ с}$
- Спиновая $\tau^s_{rel} \sim 10^{-9} - 10^{-7} \text{ с}$
- При непосредственной накачке быстрой подсистемы релаксация может «не успевать» вследствие ограничений на обмен энергией между подсистемами

Средняя температура и локальная температура. Температура подсистемы.



Температура – мера средней кинетической энергии молекул макроскопической системы
(определена только при $t \gg \tau_{rel}$)

Локальная температура (в химии высоких энергий) – мера энергии, локально переданной микросистеме за время $t < \tau_{rel}$

Температура подсистемы – мера энергии, переданной подсистеме X за время $t < \tau_{rel}^X$

$$T^* = E^* / k_B$$

«Термическая химия» и химия высоких энергий

- **«Термическая химия»:**
энергия «закачивается» в макросистему, реагирующие молекулы отбираются статистически (**энергетическая схема «снизу – вверх»**)
- Квазиравновесный режим
- Распределение Максвелла-Больцмана **сохраняется**
$$T_{rel} \ll \tau_{chem}$$
- Аррениусова кинетика:
$$k = A \cdot \exp(-E_A/RT)$$
- «Термическая селективность»: отбор каналов реакций по минимальной E_A
- Для «активации» часто требуются высокие T
- Однородное распределение активных частиц

- **Химия высоких энергий:**
энергия прицельно передается большими порциями отдельным молекулам и затем «разменивается» (**энергетическая схема «сверху – вниз»**):



$$T^* = E^* / k_B \gg T$$

(**«горячие» частицы в холодной среде**)

- Существенно неравновесный режим
- Распределение Максвелла-Больцмана **не сохраняется**

$$T_{rel} \sim \tau_{chem}$$

- **Неаррениусова кинетика (в пределе k_{eff} не коррелирует с T)**

! Возможна диссоциация молекул при очень низких T (например, при $T < 10$ К в матрице твердого Ar), т. к. обычно $E^* > D_0$

- **Пространственная неоднородность распределения первичных активных частиц**

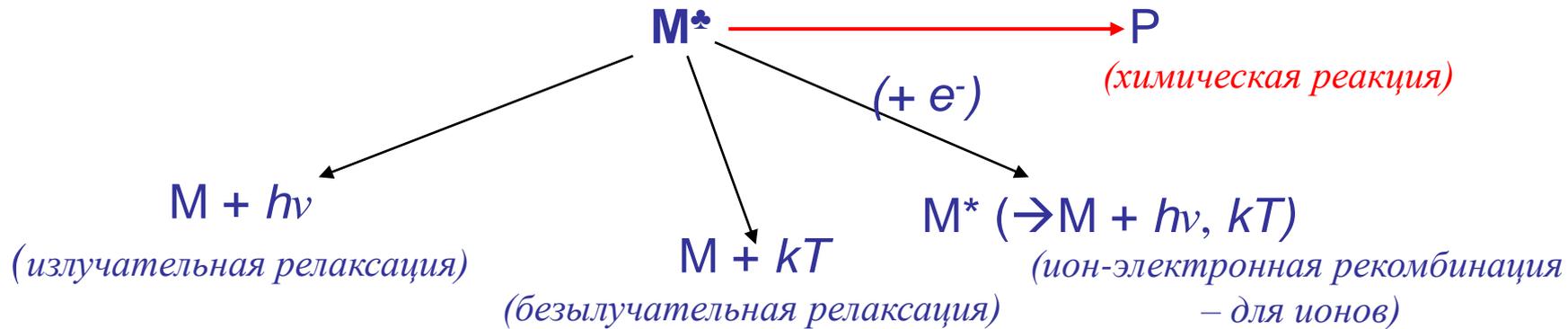
- **Правила отбора ??? – «дубинка» ?**

Химическая реакция как один из конкурирующих каналов релаксации

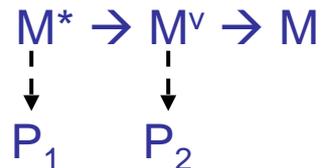


• M^* - электронно-возбужденная молекула (M^*), колебательно-возбужденная молекула (M^v), молекулярный ион ($M^{+\bullet}$)...

• Формальная схема:



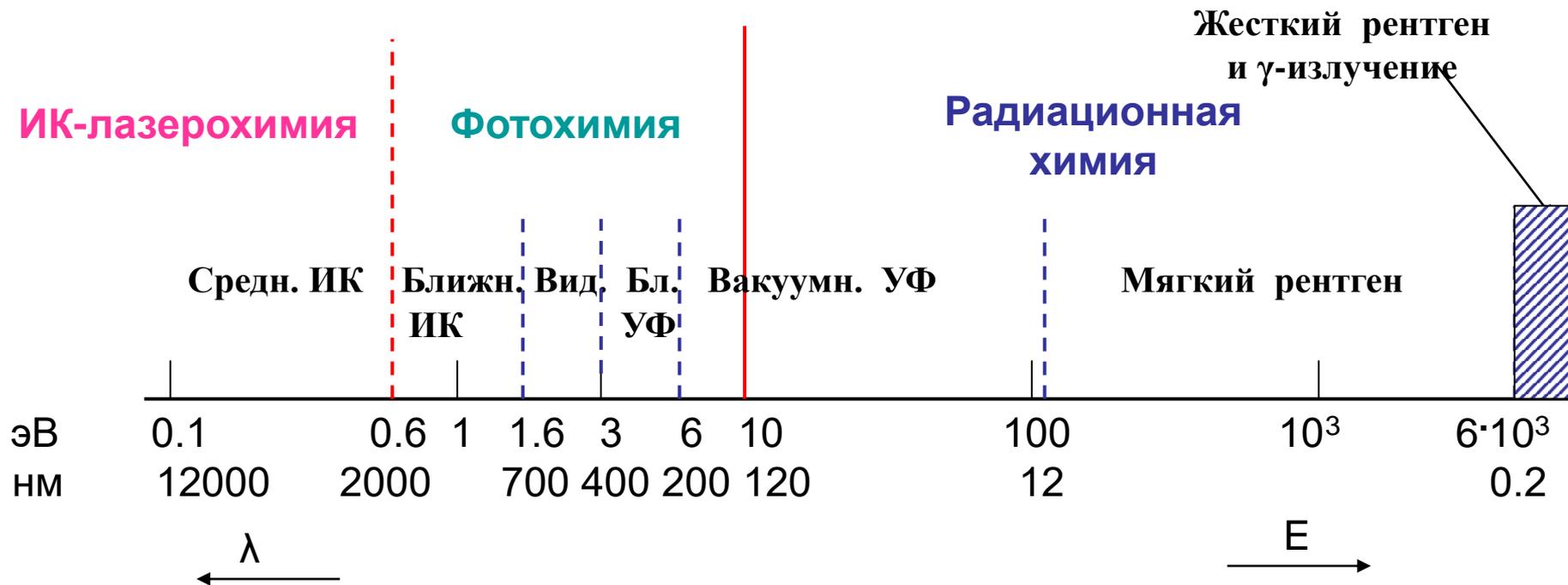
Многоступенчатый характер безызлучательной релаксации, например:



+ «запрещенные» процессы с изменением спиновой мультиплетности (полная картина для электронно-возбужденных состояний: диаграмма Яблонского)

ОСНОВЫ РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ

Шкала электромагнитного излучения и место радиационной химии



$IP \sim 10$ эВ (6 -12 эВ)

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

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

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

Взаимодействие заряженных частиц с веществом

Неупругие потери энергии

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

Для электронов:

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

E - энергия электронов в МэВ

Радиационные потери существенны только при $E > 5$ МэВ

(для тяжелых заряженных частиц - при гораздо больших E)

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

Основной механизм – неупругие соударения с электронами

(ионизационные потери – ионизация и возбуждение молекул среды)

Расчет ионизационных потерь

- Н. Бор (нерелятивистский расчет):

$$-(dE/dx)_{ion} = \frac{4\pi z^2 e^4 N_e}{m_0 V^2} \ln \frac{2m_0 V^2}{I} \quad \begin{array}{l} m_0 - \text{масса покоя электрона,} \\ e - \text{заряд электрона} \end{array}$$

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

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

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

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

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

$$-(dE/dx)_{ion} = \frac{4\pi z^2 e^4 N_e}{m_0 V^2} \ln \left[\frac{2m_0 V^2}{I(1-\beta^2)} - \beta^2 \right] \quad \beta = V/c \text{ (} c \text{ – скорость света)}$$

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

$$-(dE/dx)_{ion} = \frac{2\pi z^2 e^4 N_e}{m_0 V^2} \ln \left[\frac{m_0 V^2}{2I} \sqrt{\frac{e}{2}} \right]$$

Взаимодействие электромагнитного ионизирующего излучения с веществом

1. Фотоэффект: удаление связанного электрона

$$E_e = h\nu - E_{св.}$$

При $h\nu = 10 - 500$ кэВ:

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

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

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

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

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

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

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

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

3. Эффект образования электрон-позитронных пар

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

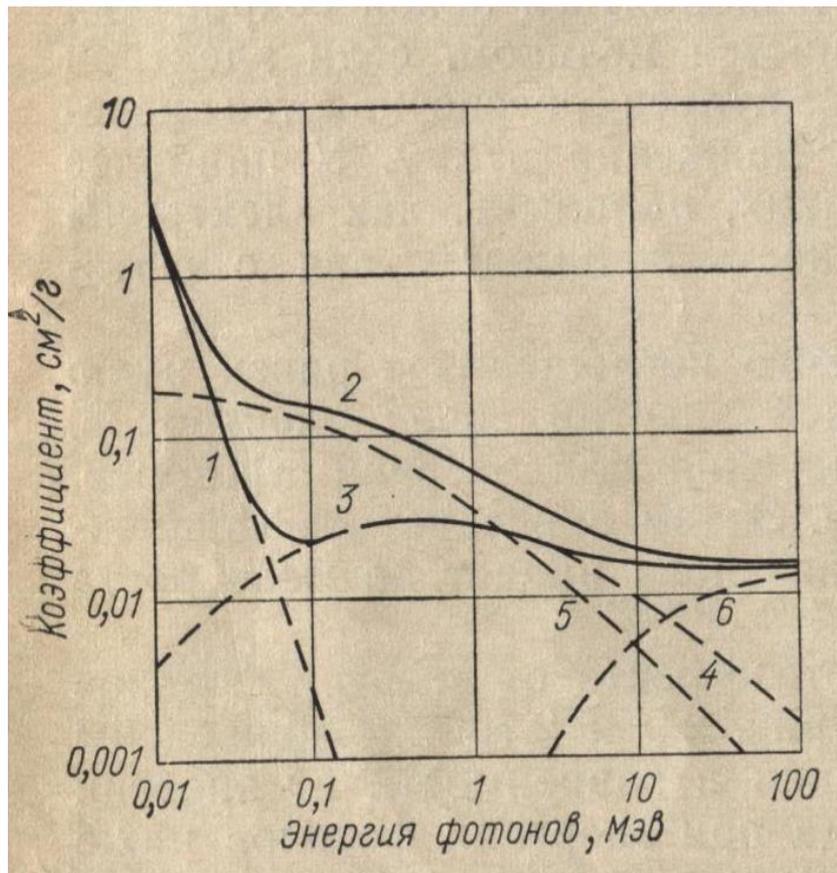
Пороговая энергия образования пары: $h\nu \geq 2m_0c^2$ (1.02 МэВ)

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

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

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

Зависимость сечения взаимодействия по различным механизмам от энергии фотона



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

Поглотитель - воздух

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

Обобщение: линейная передача энергии

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

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

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

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

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

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

(10 МэВ): **LET \approx 4.7 эВ/нм**

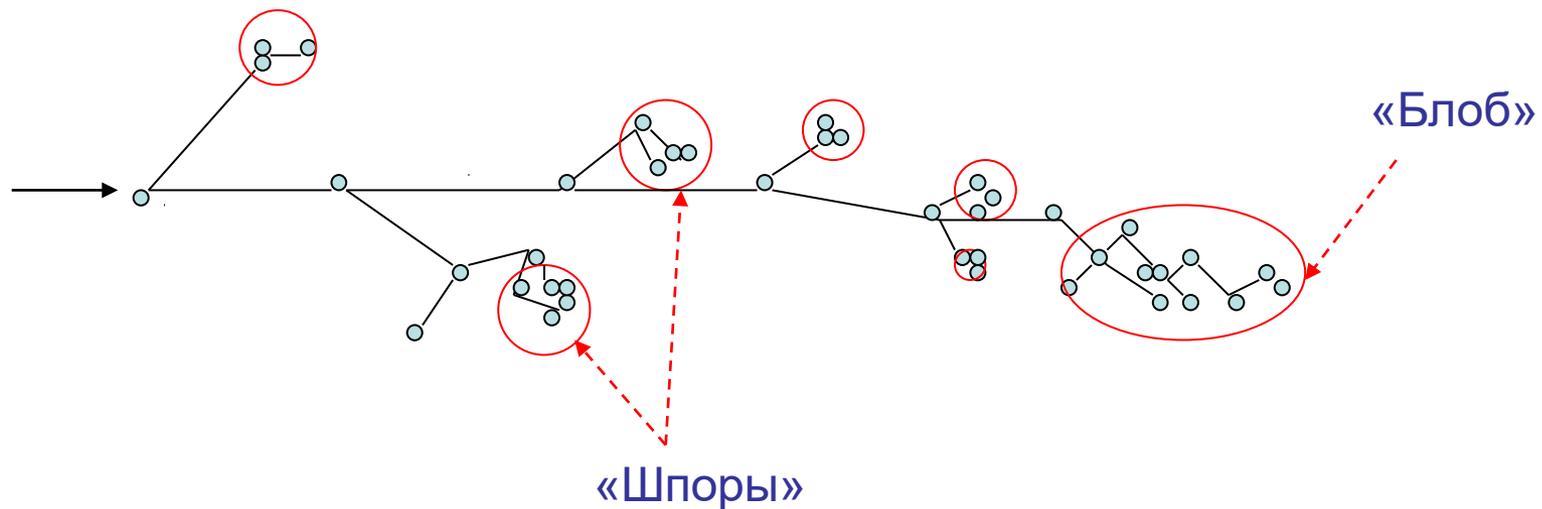
Тяжелые многозарядные ионы: **LET $>$ 1000 эВ/нм**

Энергетическое распределение вторичных электронов

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

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

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



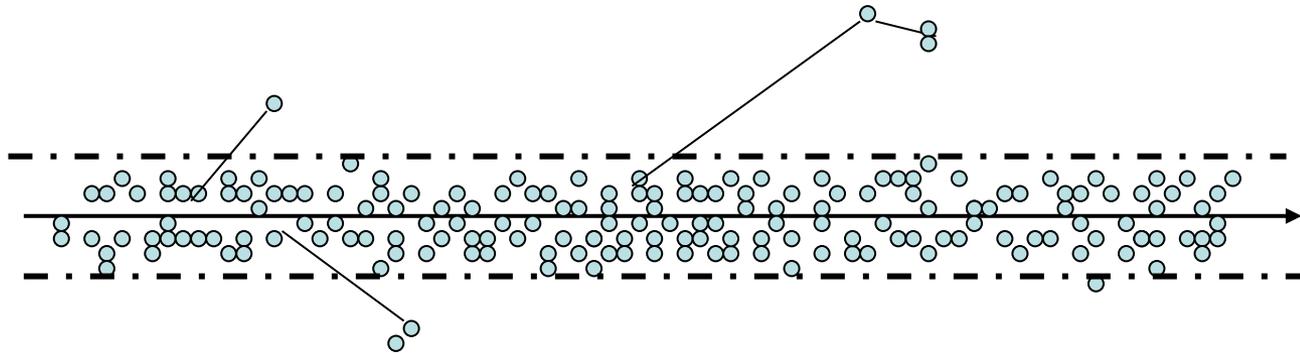
«Шпоры» ($r = 1 - 5$ нм, $d(s-s) \sim 100$ нм, $N = 2 - 5$ пар ионов)

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

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

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

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



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

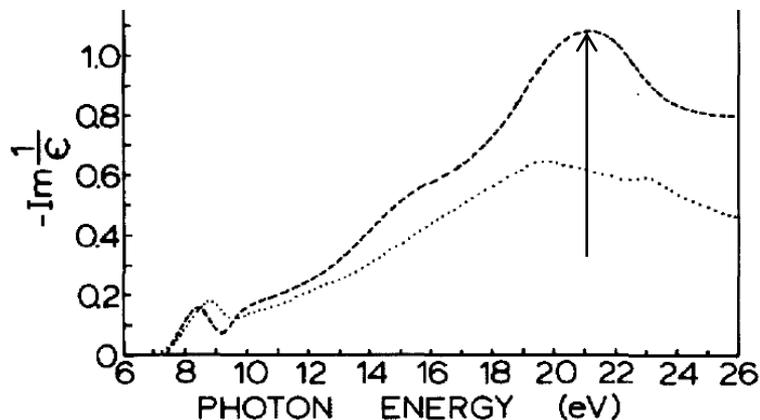
Диаметр трека растет с ростом LET

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

Ионизация и возбуждение в газе и молекулярных конденсированных средах



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



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

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

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

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

Временная шкала радиационно-химических процессов

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

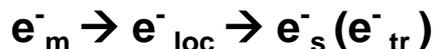
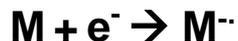
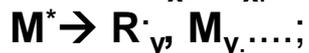


Излучение не приводит непосредственно к разрыву химических связей (сначала работает только «быстрая» электронная подсистема: $\tau < \tau_v$!)

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

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

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



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

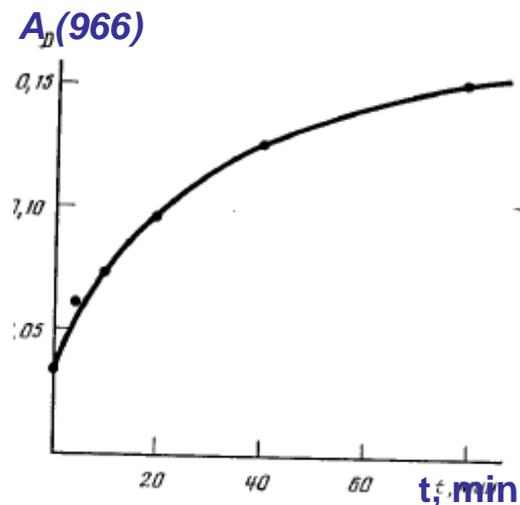
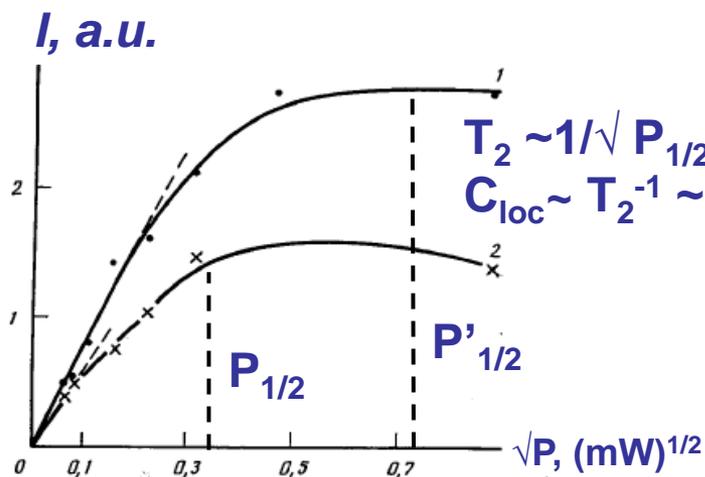


- Взаимодействие быстрого электрона с молекулой :
 $\sim 10^{-18} - 10^{-17}$ с (1 - 10 ас)
- Электронное возбуждение и электронная релаксация:
 $\sim 10^{-16} - 10^{-14}$ с (100 ас – 10 фс)

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

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

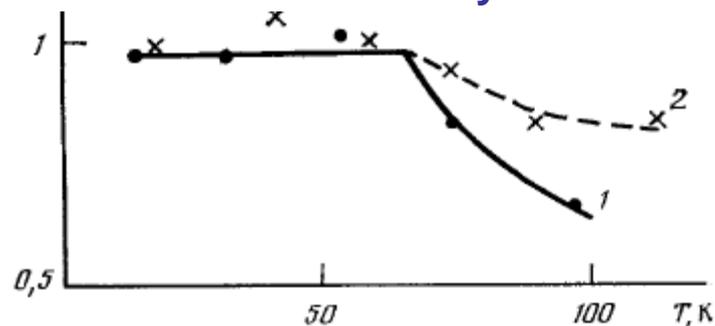
Визуализация и контроль пространственного распределения радикалов при низких температурах



Effect of post-irradiation UV photolysis:

average concentration of radicals is almost unchanged

local concentration decreases substantially



V.I. Feldman et. al., 1987-1990

The low-temperature decay **becomes less efficient** after photolysis

Радиационно-индуцированные первичные наноструктуры: резюме

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