

Введение в химию высоких энергий

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

О чем пойдет речь

- Энергетическая шкала в химии
- Термическая химия и *химия высоких энергий*
- Электронное возбуждение и ионизация молекул: фотохимия и радиационная химия
- Энергетический выход: «КПД» химического использования излучения
- Временная шкала радиационно-химических и фотохимических процессов
- Первичные активные частицы: ион-радикалы, электроны и возбужденные состояния

Физические методы инициирования химических реакций

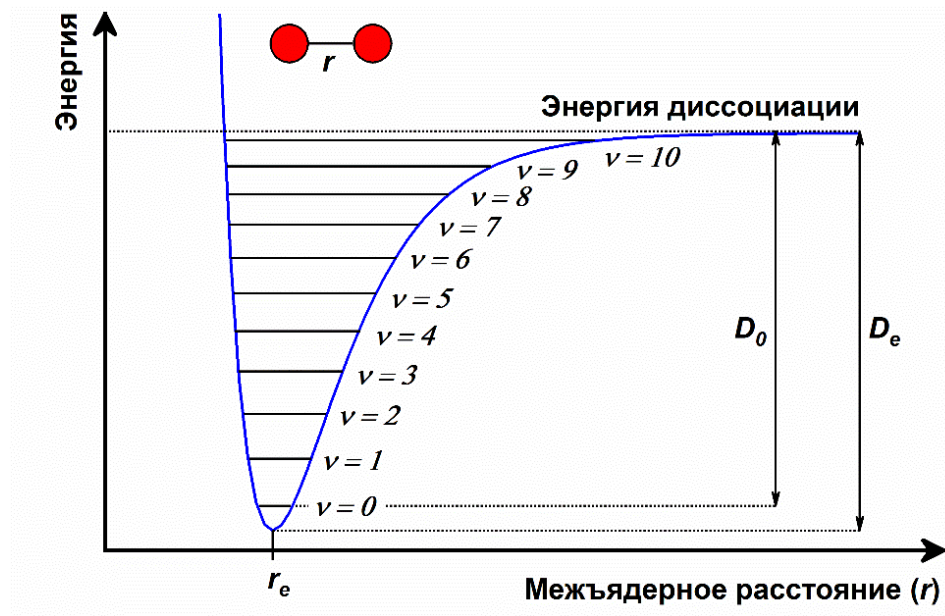
- **Нагревание («термическая химия»)**
- **Действие света в УФ и видимой области (фотохимия)**
- **- ионизирующего излучения (радиационная химия)**
- **- электрического разряда (плазмохимия)**
- **- мощного ИК-излучения (ИК-лазерохимия)**
- **- ультразвука (сонохимия)**
- **- механические воздействия (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

Диссоциация двухатомных молекул: роль колебательной энергии



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)

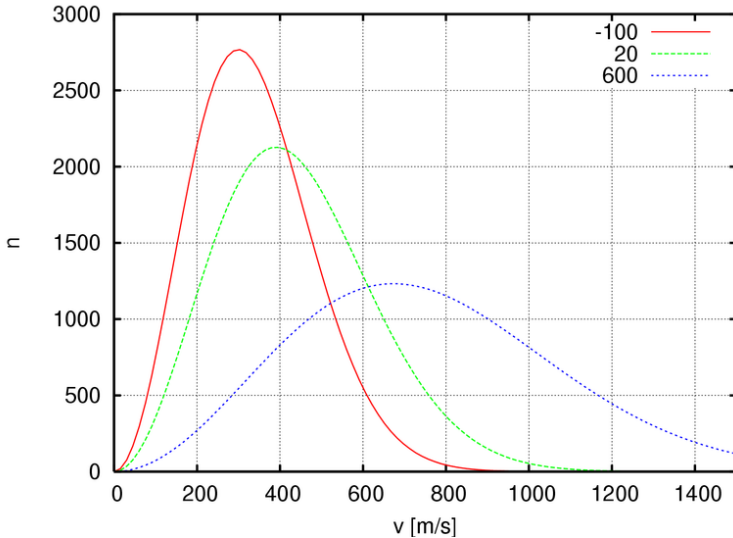
Подсистемы:

- 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.



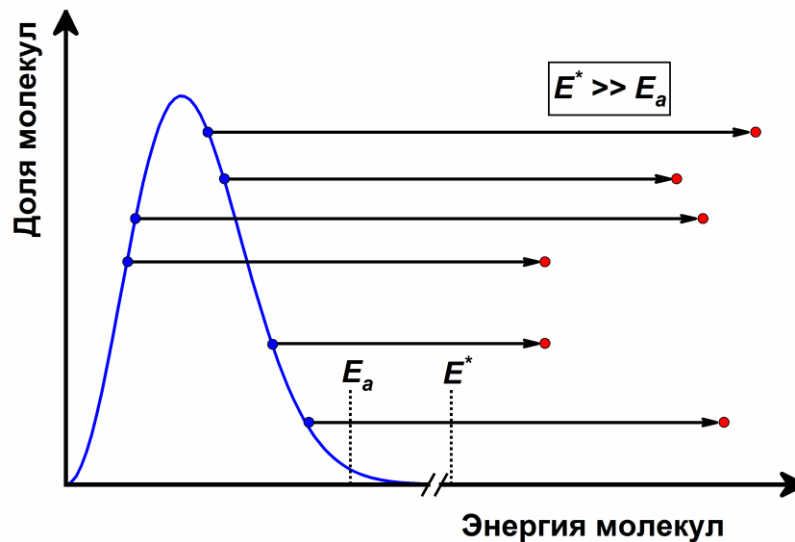
Температура – мера средней кинетической энергии молекул макроскопической системы
(определена только при $t \gg \tau_{rel}$)

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

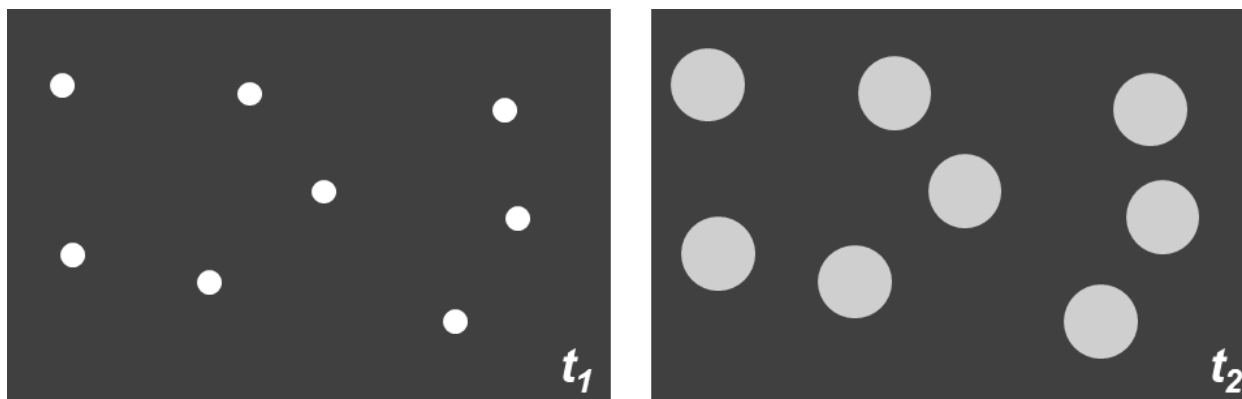
Температура подсистемы – мера энергии, переданной подсистеме X за время $t < \tau_{rel}^X$

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

Активация молекул в химии высоких энергий. «Горячие пятна»



Схематическое изображение активации молекул в химии высоких энергий



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

«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**
$$T_{rel} \ll \tau_{chem}$$
- Аррениусовская кинетика:
$$k = A \cdot \exp(-E_A/RT)$$
- «Термическая селективность»: отбор каналов реакций по минимальной E_A
- Для «активации» часто требуются высокие T

- **Химия высоких энергий:**
энергия прицельно передается большими порциями отдельным молекулам и затем «разменивается» (*энергетическая схема «сверху – вниз»*):
$$M \rightarrow M^* (E^* \gg k_B T)$$
$$T^* = E^* / k_B \gg T$$

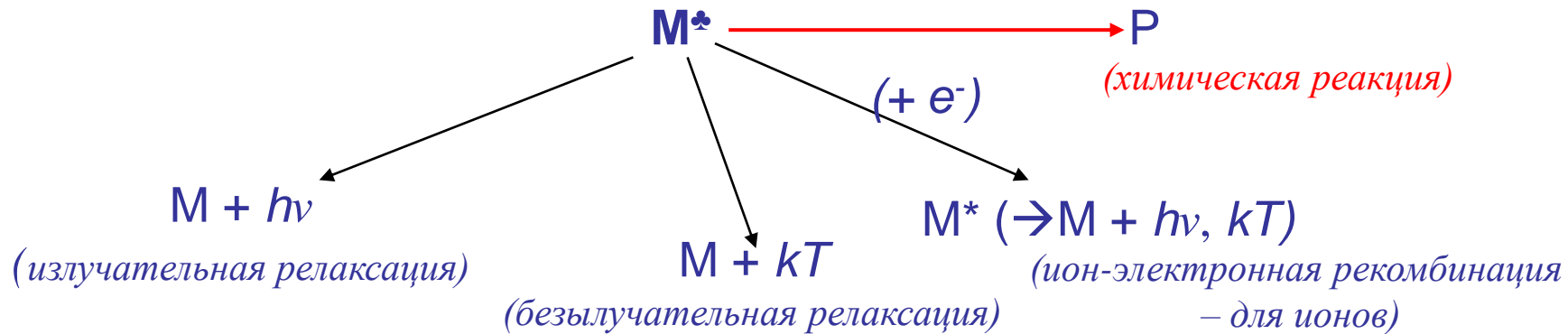
(*«горячие» частицы в холодной среде*)
- Существенно неравновесный режим
- Распределение Максвелла-Больцмана **не сохраняется**
$$T_{rel} \sim \tau_{chem}$$
- **Неаррениусовская** кинетика (в пределе k_{eff} не коррелирует с T)
- **Правила отбора ??? – «дубинка» ?**
- Возможна диссоциация молекул при очень низких T (например, при $T < 10$ К в матрице твердого Ar), т. к. обычно $E^* > D_0$

Химическая реакция как один из конкурирующих каналов релаксации

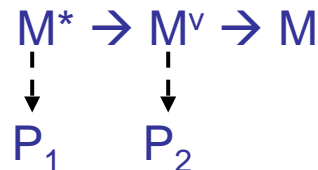


• M^* - электронно-возбужденная молекула (M^*), колебательно-возбужденная молекула (M^v), молекулярный ион ($M^{+\bullet}$)...

• Формальная схема:



Многоступенчатый характер безызлучательной релаксации, например:

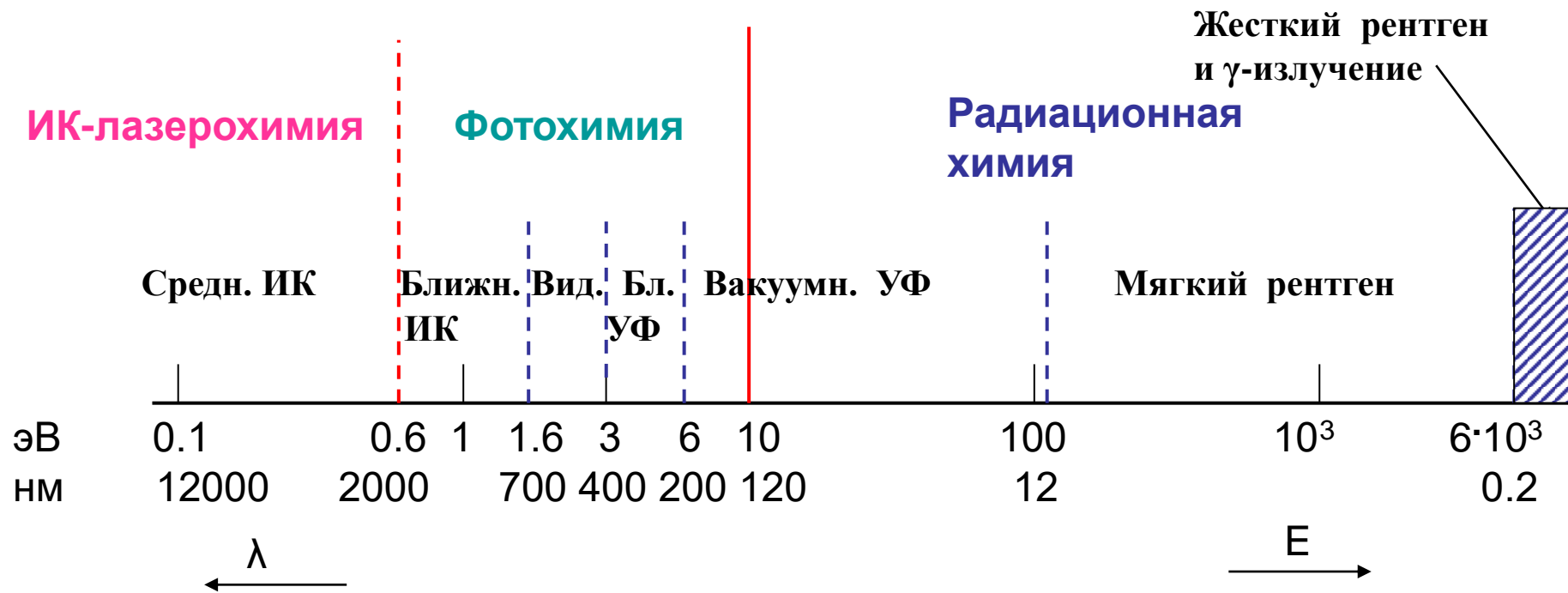


+ «запрещенные» процессы с изменением спиновой мультиплетности (полная картина для электронно-возбужденных состояний: диаграмма Яблонского)

Особенности релаксационных процессов в химии высоких энергий

- Диапазон времен релаксации: $\tau_{\text{rel}} \sim 10^{-14} - 10^{-9}$ с
- Роль «смешивающих взаимодействий» (электрон-фононное, вибронное, спин-орбитальное), обеспечивающих **обмен энергией между различными подсистемами** → необходимость выхода за пределы адиабатического приближения
- Необходимость учета конкретных релаксационных мод молекулы и среды
- Возможность образования «горячих» (трансляционно-возбужденных) частиц
- *Многоканальность химических реакций*

Энергетическая шкала в химии II: химия и излучения



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)

Ионизация и электронное возбуждение молекул: радиационная химия и фотохимия

радиационная химия и фотохимия - методы химии высоких энергий, основанные на «накачке» *электронной подсистемы* молекул

- **Радиационная химия**



(ионизация и возбуждение – фотоны, электроны, ионы)

- Неизбирательность первичного поглощения энергии
- Образование ион-электронных пар (ионизация - > 80% в конденсированных средах)
- Широкий энергетический спектр «действующих частиц» (более 80% - электроны с энергией 10 – 100 эВ, независимо от E и вида излучения)
- Возможность заселения оптически недостижимых (запрещенных) возбужденных состояний
- Неоднородность пространственного распределения первичных актов: кластеры

- **Фотохимия**



(электронное возбуждение - фотоны)

- Селективность первичного поглощения (возможность резонансного возбуждения)
- Заселяются оптически достижимые («разрешенные») состояния
- Пространственное распределение: изолированные частицы или пары

(может рассматриваться как «частный случай» радиационной химии)

Энергетический выход в радиационной химии и фотохимии

• Радиационная химия

- **Поглощенная доза** – энергия, поглощенная в ед. массы вещества:
$$dD = dE/dm$$

($D = E/m$ при однородном облучении)
(для всех разделов химии высоких энергий)
1 Гр (Грэй) = 1Дж/ кг = $6.24 \cdot 10^{18}$ эВ/кг
- **Мощность поглощенной дозы**
$$I = dD/dt \text{ (Гр/с)}$$
- **Радиационно-химический выход** – число образовавшихся или претерпевших превращение молекул на единицу поглощенной энергии:
$$G = dN/dE = N_A(dn/dE) = dC_m/dD$$

($dC_m = dn/dm$)
- «Молекулы» - обобщенное понятие (включая радикалы, ионы и др. частицы)
- G имеет смысл **обобщенного энергетического выхода**
При $I = \text{const}$: $G = (dC_m/dt)/I = v/I$

• Фотохимия

- **Квантовый выход** – отношение числа актов превращения («событий») данного типа к числу поглощенных квантов:
$$\varphi_i = N_i/N_{\text{phot}}$$

«Событие» - химическая реакция, люминесценция, безызлучательная конверсия
- $M + h\nu \rightarrow M^*$ $\varphi = 1$
 $M^* \rightarrow X_i (+ h\nu, kT)$ k_i, φ_i
$$\sum \varphi_i = 1 \quad \varphi_i = \frac{k_i}{\sum k_i}$$
- φ характеризует **вероятность реализации данного канала**
- **Энергетический выход фотохимической реакции** (по аналогии с G):
$$G'_i = \frac{\varphi_i}{h\nu}$$

Способы выражения энергетического выхода. «КПД» химического использования излучения

- Начальный (истинный) радиационно-химический выход продукта X

$$G^0(X) = \left[\frac{dC_m(X)}{dD} \right]_{D=0}$$

(характеристика радиационно-химического процесса, не зависит от D)

- Эффективный выход:

$$G_{eff}(X) = \frac{C_m(X)}{D} \quad \text{в общем случае } G_{eff} = f(D)$$

- Выход расходования исходного вещества [$\Delta C_m = C_m^0 - C_m(D)$]

$$G^0(-M) = - \left[\frac{dC_m(M)}{dD} \right]_{D=0} \quad G_{eff}(-M) = \frac{\Delta C_m(M)}{D}$$

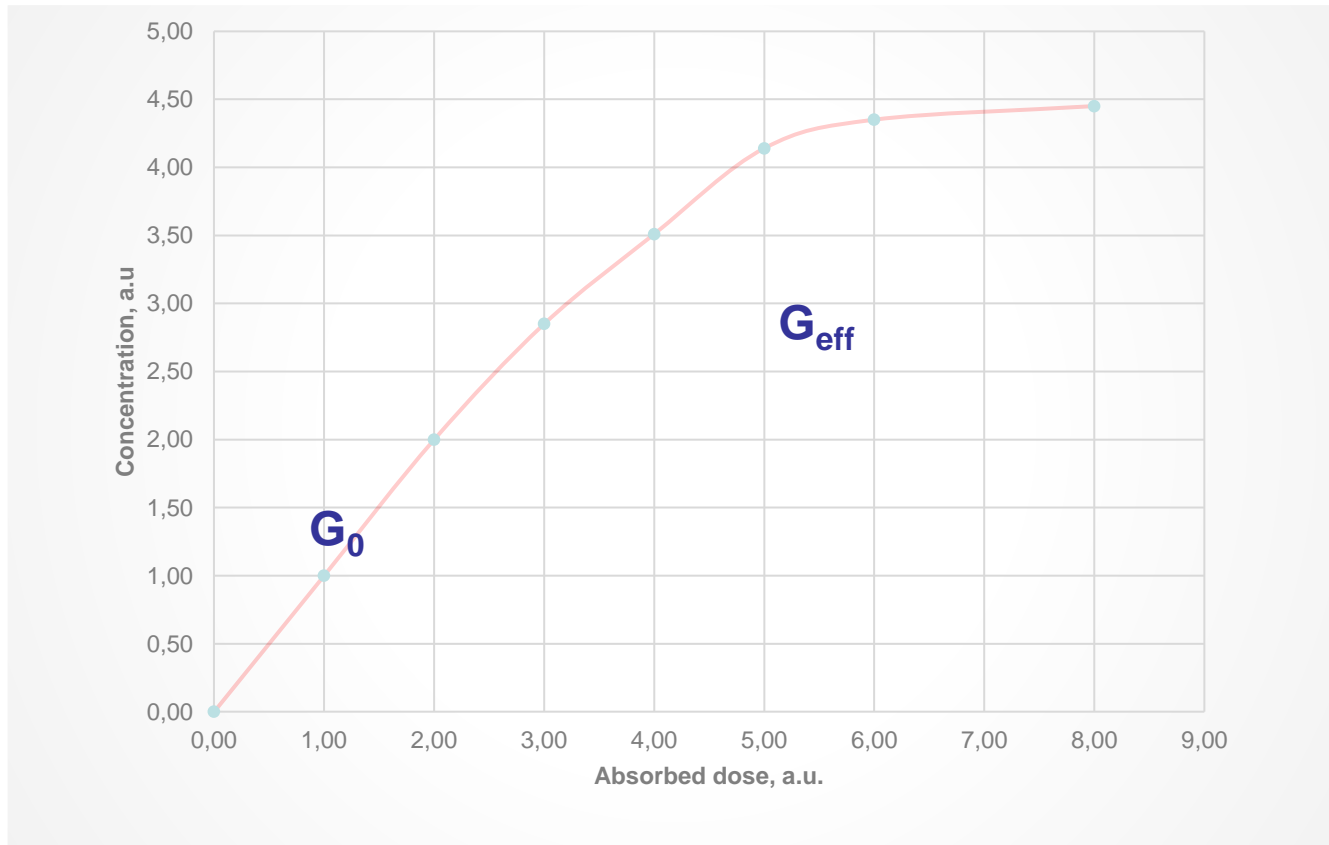
$$G(\text{частиц} / 100 \text{ эВ}) = 9.65 \cdot 10^6 \frac{C}{\rho D}$$

$$(1 \text{ част}/100 \text{ эВ} \approx 1.04 \cdot 10^{-7} \text{ моль/Дж})$$

C - концентрация, моль/литр; **ρ** – плотность, г/см³ (кг/дм³), **D** – доза, Гр

Максимальная доля поглощенной энергии излучения, затраченной на диссоциацию молекул может достигать 40 – 50% (при G ~ 10)

Типичный вид и анализ кривых накопления продуктов



Временная шкала радиационно-химических и фотохимических процессов

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

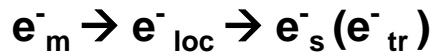
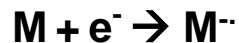
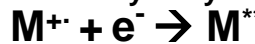


Излучение не приводит непосредственно к разрыву химических связей (сначала работает только «быстрая» электронная подсистема: $\tau < \tau_v$)!

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

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

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



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



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

-
- Внутримол. колебания (τ_v):
 $\sim 10^{-14} - 10^{-13}$ с (10 - 100 фс)
 - Межмол. колебания
 $\sim 10^{-11} - 10^{-13}$ с (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)
 - Спиновая релаксация
 $\sim 10^{-9} - 10^{-7}$ с (1 - 100 нс)

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

Первичные активные частицы.

1. Катион-радикалы

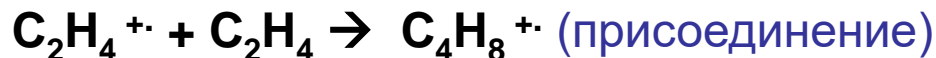
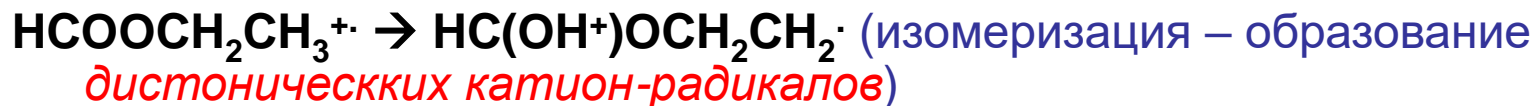
- Физические характеристики:

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

- Общие химические свойства:

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

- Основные типы реакций:



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

Первичные активные частицы. 2. Электроны

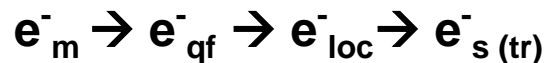
- Физические характеристики:

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

высокая подвижность;

время термализации $\sim 10^{-13}$ с

возможность локализации и сольватации в конденсированных средах



- Общие химические свойства:

очень сильный восстановитель; реакционная способность зависит от степени сольватации

- Основные типы реакций:



- *Подробнее процессы сольватации электрона, физические и химические свойства e^-_s будут рассмотрены в лекции 31.03.2015*

Первичные активные частицы.

3. Возбужденные молекулы

- Возбужденные состояния, образующиеся в фотохимии и радиационной химии могут различаться по **спиновой мультиплетности** ($2S + 1$ - число подсостояний с различным M_S для данного состояния):
- $^1M^*$ (**S**) - синглетные ($S = 0$)
- $^3M^*$ (**T**) - триплетные ($S = 1$)
- Для каждого случая - набор состояний различной энергии: $S_1, \dots, S_n, T_1, \dots, T_n$
- Физические и химические процессы (упрощенная схема):



ФЛ – флуоресценция (*fluorescence, f*); **ФС** – фосфоресценция (*phosphorescence, p*);

ИКК – интеркомбинационная конверсия (*intersystem crossing, ISC*); **БК** – внутренняя конверсия (*internal conversion, IC*); **КР** – колебательная релаксация (*vibrational relaxation, VR*).

Специфика электронно-возбужденных состояний в радиационной химии и фотохимии

• Радиационная химия

- В результате процессов ион-электронной рекомбинации могут заселяться как синглетные, так и триплетные состояния (в пределе $T/S = 3 : 1$)
- Образуется широкий энергетический спектр возбужденных состояний (как синглетных, так и триплетных)
- Велика вероятность заселения высших колебательных состояний

• Фотохимия

- При поглощении света первично заселяются только синглетные возбужденные состояния (спиновый запрет)
- Как правило, образуются низшие синглетные возбужденные состояния (S_1) («оптически достижимые»)