

# Введение в химию высоких энергий

Вопросы и консультации:  
[feldman@rc.chem.msu.ru](mailto:feldman@rc.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

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

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

# 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)

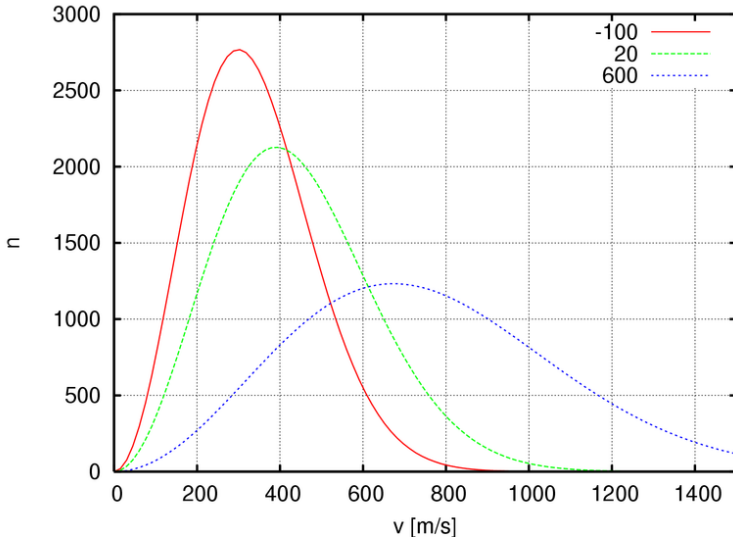
## Подсистемы:

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

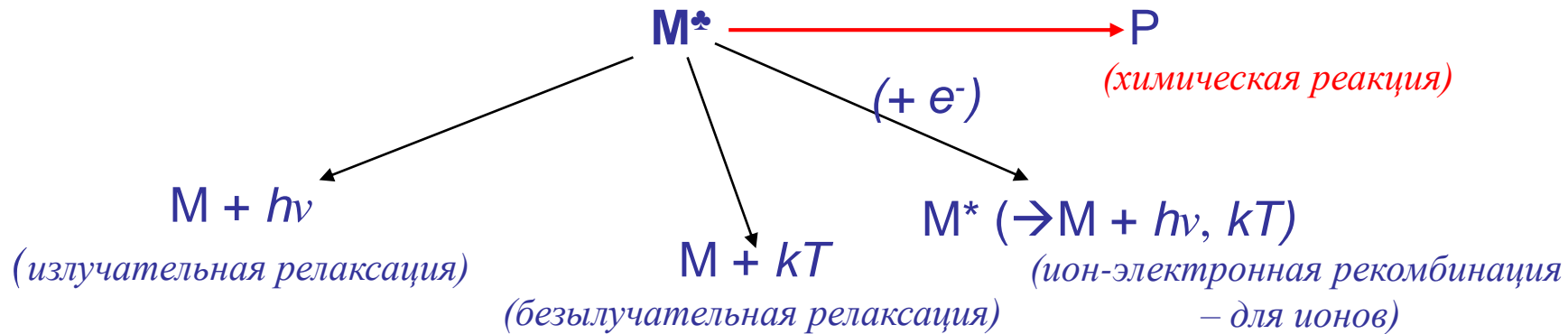
- **Химия высоких энергий:**  
энергия прицельно передается большими порциями отдельным молекулам и затем «разменивается» (*энергетическая схема «сверху – вниз»*):  
$$M \rightarrow M^* (E^* \gg k_B T)$$
  
$$T^* = E^* / k_B \gg T$$
  
(*«горячие» частицы в холодной среде*)
- Существенно неравновесный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

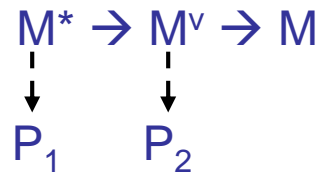


•  $M^*$  - электронно-возбужденная молекула ( $M^*$ ), колебательно-возбужденная молекула ( $M^v$ ), молекулярный ион ( $M^{+\bullet}$ )...

• Формальная схема:



Многоступенчатый характер безызлучательной релаксации, например:



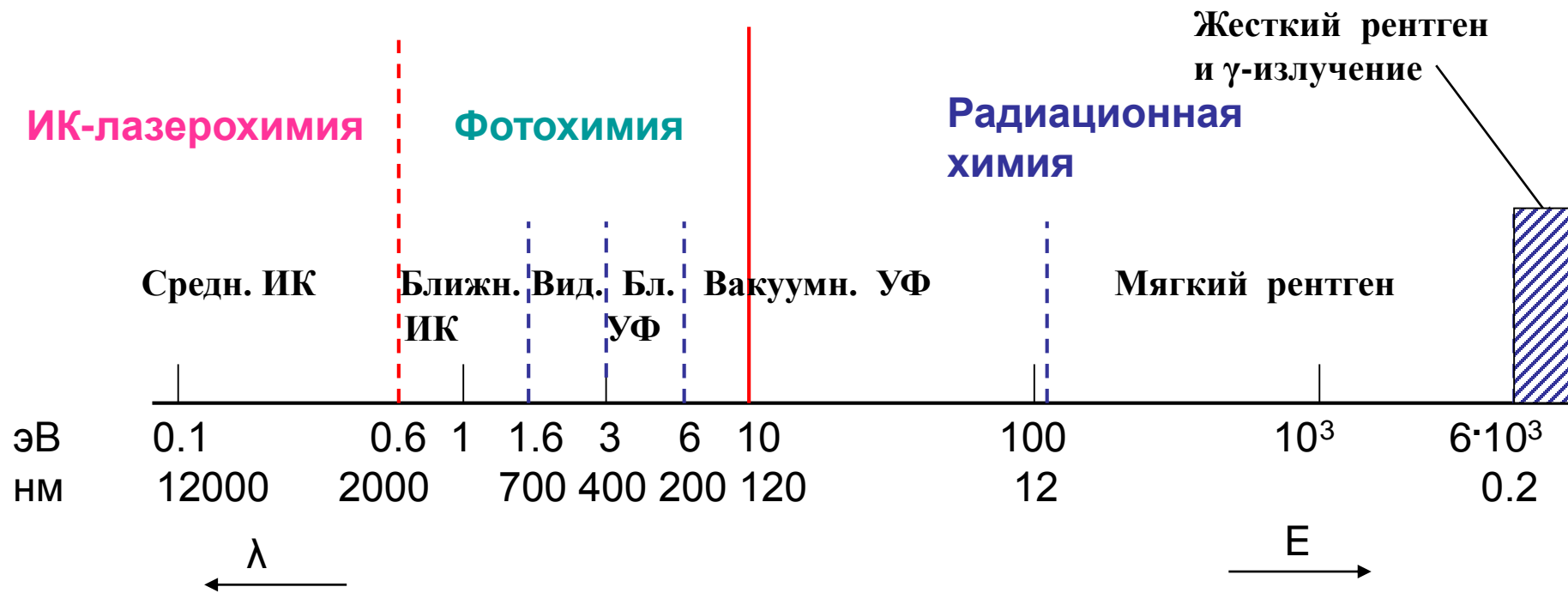
+ «запрещенные» процессы с изменением спиновой мультиплетности (полная картина для электронно-возбужденных состояний: диаграмма Яблонского)



# 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 фотохимии и радиационной химии

## • Радиационная химия

- **Поглощенная доза** – энергия, поглощенная в ед. массы вещества:

$$D = dE/dm$$

(для всех разделов химии высоких энергий)

$$1 \text{ Гр (Грэй)} = 1 \text{ Дж/кг} = 6.24 \cdot 10^{18} \text{ эВ/кг}$$

- **Мощность поглощенной дозы**

$$I = dD/dt \text{ (Гр/с)}$$

- **Радиационно-химический выход** – число образовавшихся или претерпевших превращение молекул на единицу поглощенной энергии:

Молекулярная шкала:

$$G = dN/dE = N_A(dn/dE) = N_A(dC_m/dD)$$

Лабораторная шкала (СИ):  $G = dC_m/dD$

( $C_m = n/m$ , число молей в ед. массы вещества)

- «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



$$\sum \varphi_i = 1 \quad \varphi_i = \frac{k_i}{\sum k_i}$$

- $\varphi$  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/см<sup>3</sup> (кг/дм<sup>3</sup>), **D** – доза, Гр

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