

УДК 541.

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ. ОПЫТ СИСТЕМНОГО АНАЛИЗА

Л. Т. Бугаенко

(кафедра электрохимии, лаборатория радиационной химии; e-mail: bugaenko@rc.chem.msu.ru)

В дискуссионной статье излагаются представления о сформировавшемся в последние десятилетия весьма широком разделе химии – химии высоких энергий (ХВЭ), изучающем химические процессы, вызванные нетепловыми энергетическими агентами – ионизирующим излучением, светом, электрическим полем и т.д. Внешним проявлением ХВЭ служит образование ионов и возбужденных состояний при температурах порядка комнатных, при которых эти частицы не могут возникнуть за счет равновесных процессов. Систематизированы нетепловые энергетические агенты, а также химические дисциплины, возникшие благодаря этим энергетическим агентам. Показано, что есть две группы энергетических агентов: такие, которые передают в одном акте взаимодействия энергию, существенно превышающую kT (ионизирующее излучение, свет и др.), и такие, которые передают в одном акте взаимодействия энергию, намного меньшую kT , но поток этого вида агента настолько велик, что в веществе наблюдается образование ионов и электронно-возбужденных состояний. Показано, что процессы химии высоких энергий состоят из трех стадий: 1) взаимодействие энергетических агентов со средой с образованием первичных промежуточных частиц; 2) превращение первичных промежуточных частиц за времена порядка пикосекунд–наносекунд во вторичные и третичные (стадия «горячих пятен», поскольку распределение энергии в среде неомогенное, на этой стадии важную роль играют необычные для тепловой химии промежуточные частицы); 3) химическая, протекающая за времена, превышающие микросекунды, в которой принимают участие возбужденные состояния, ионы и радикалы, привычные для тепловой химии (отличие этой стадии от тепловой состоит в том, что концентрация промежуточных частиц на много порядков превышает равновесную в смысле Максвелла–Больцмана). Рассмотрены отдельные вопросы ХВЭ.

Начну с тривиальной фразы – наука не стоит на месте. Со все возрастающей скоростью происходит увеличение объема информации, например, только в 1996 г. реферативный журнал *Chemical Abstracts* зарегистрировал более 640 тыс. документов (статьи, доклады, обзоры, патенты) по химии, появляются все новые и новые области знания. Однако никакая область знаний не может развиваться, сохраняя свои границы – неминуемо «здание» должно рассыпаться на ряд более мелких, пусть и остающихся в одном комплексе. Но не может процесс развития науки идти только в одну сторону – деление, дробление. Должен быть и другой процесс – синтез, объединение в подразделение более высокого ранга. Посмотрим на химию с этих позиций.

Сначала была просто единая химия. Всех это устраивало. Затем пошло дробление (переполнение информации). В XIX в. из химии выделились неорганическая, органическая и аналитическая химия, а в конце века – физическая. В XX в. появились химическая физика, элементарорганическая химия, из физической химии выделилась коллоидная химия, с развитием квантовой теории появилась квантовая химия и т.д. Процесс этот шел не всегда гладко и появление новых химических дисциплин часто встречало сопротивление. В 1950 г. я сам слышал высказывание такого знаменитого химика, как академик Н.Д. Зелинский: «Ну к физической химии я потихоньку привык, а вот что такое химическая физика – до сих пор не понимаю». Процесс деления химии на новые крупные составляющие, естественно, идет и будет

идти, независимо от того, что об этом думает каждый из нас, химиков. Выше были перечислены далеко не все разделы химии, связанные с процессами, вызываемыми теплом как источником энергии для проведения химических реакций (равновесные процессы). Но ведь не только тепло может вызывать химические процессы в веществе. Еще в XVIII в. появились электрохимические процессы (процессы, вызванные наложением электрического поля), в XIX в. возникла фотохимия (процессы, происходящие при поглощении света), газовая электрохимия, позднее получившая название плазмохимия (химические процессы в электрическом разряде), после открытия радиоактивности появились сразу две новые химические дисциплины – радиохимия (химия меченых атомов) и радиационная химия – химия процессов, происходящих при поглощении энергии ионизирующего излучения. В XX в. появилось еще больше видов нетепловых процессов – возникла химия ультразвука (процессы, вызываемые поглощением ультразвуковой энергии), с изобретением лазеров сформировалась лазерная химия, расширилось применение механической энергии (размол, сжатие, прокат) – появилась механохимия, все не перечислить. Все эти разделы возникали в рамках физической химии как обобщенного раздела химии. Есть ли у химических процессов этой группы (нетепловые процессы) нечто общее? Ведь только общие закономерности могут быть основой объединения различных химических дисциплин в единое целое. Да, у этих разнородных, как кажется на первый взгляд, процессов есть нечто общее – наличие не-

равновесной стадии, отсутствующей у привычной нам тепловой химии. Настало время рассматривать эти химические, но «нетепловые» дисциплины как единую группу химических дисциплин – часть химии. Причем как часть химии в целом, а не как, скажем, часть физической химии или химической физики. От объединения выигрывает каждый из объединяющихся разделов, не теряя впрочем своей определенной самостоятельности.

И вот, во второй половине XX в. начала формироваться новая обобщенная химическая дисциплина – химия высоких энергий (ХВЭ). Этому направлению химии посвящен весь номер журнала, в том числе и предлагаемая статья. Но поскольку тема чрезвычайно обширна, мы можем дать здесь только общую, основанную на системном анализе, характеристику, позволяющую создать развернутое представление о ХВЭ в целом.

Возникновение химии высоких энергий

Обобщенная дисциплина «Химия высоких энергий» – совсем молодой раздел химии. В 1963 г. при Президиуме АН СССР по инициативе Отделения общей и технической химии АН СССР был организован новый Научный Совет, которому, по предложению В.И. Гольданского, (в ту пору члена-корреспондента АН СССР) было дано название «Научный совет по химии высоких энергий». Научный совет состоял из трех секций: радиационная химия (председатель секции проф. Н.А. Бах), фотохимия (председатель секции акад. А.Х. Багдасарьян) и плазмохимия (председатель секции проф. Л.С. Полак). Через четыре года (1967 г.) начал выходить академический журнал «Химия высоких энергий», в котором публиковались работы сначала по радиационной химии, фотохимии и плазмохимии, а затем появились работы по лазерной химии, химии «новых» атомов, ядерной химии и т. д.

За последние годы Международный журнал радиационной физики и химии (*Radiation Physics and Chemistry*), издаваемый в Великобритании, стал, по существу, журналом по химии высоких энергий, так как в нем публикуются работы не только по радиационной химии или физике, но и по фотохимии, плазмохимии, химии позитрония и другим дисциплинам химии высоких энергий. В 1988 г. вышла первая монография по химии высоких энергий, где была сделана попытка объединить три основные дисциплины (радиационную химию, фотохимию и плазмохимию) в единую обобщенную дисциплину – ХВЭ [1].

Химия высоких энергий является не только молодым, но даже еще не строго установившимся по своему содержанию и проблематике разделом химии. Поэтому данная статья носит в определенной степени дискуссионный характер.

Целесообразно, хотя бы вкратце, рассмотреть основные особенности этой обобщенной дисциплины. Начну с названия. Обычно под предметом химии высоких энергий понимают химические процессы, вызванные в веществе энергетическим воздействием, отличным от теплового («нетеп-

ловая», «надтепловая» химия [1], химия «экстремальных» воздействий [2], химия, в которой процесс стимулируется физическим воздействием [3]). Не вступая в дискуссию по поводу названия, я буду пользоваться термином «химия высоких энергий».

Внешний критерий принадлежности к химии высоких энергий

Какие же общие особенности процессов ХВЭ обусловили создание этой дисциплины? Начнем с самого простого внешнего критерия – во всех процессах ХВЭ наблюдается свечение (люминесценция электронно-возбужденных состояний) и ионизация (появление ионов). Согласно теории Максвелла–Больцмана, при не слишком высоких температурах мы не можем получить ни возбужденных состояний, ни ионов за счет равновесных процессов. На рис. 1 представлены результаты расчетов по формуле Саха [4] степени ионной диссоциации водорода и гелия и доли образования электронно-возбужденных состояний кислорода (при условии, что процессы ионизации и возбуждения едины). Как видно, заметная степень процесса ионизации или количество возбужденных молекул имеет место только при температурах, заметно превышающих 1000 К. Значит, при $T < 1000$ К за счет равновесных процессов не происходит ни ионизации среды, ни люминесценции, следовательно,

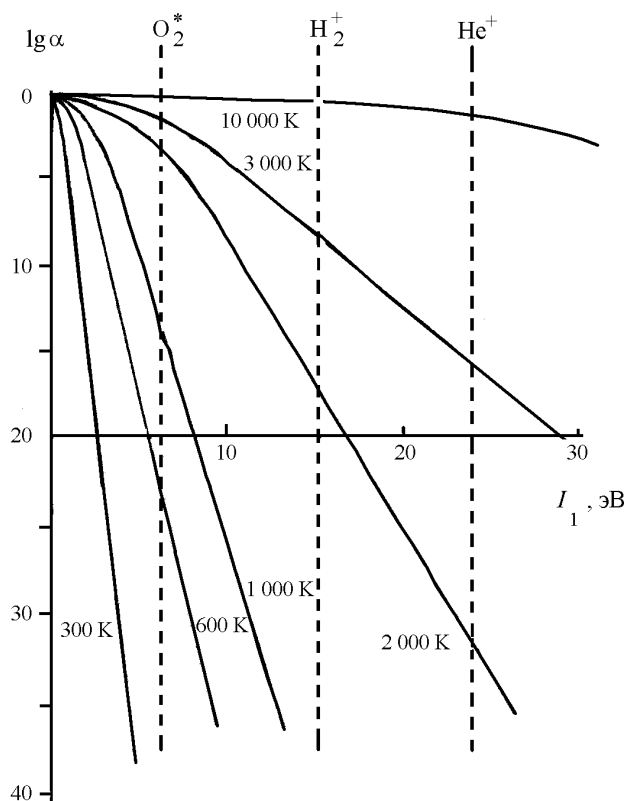


Рис. 1. Зависимость степени термической ионизации газа при различных температурах от потенциала ионизации. Вертикальные линии – потенциалы ионизации водорода и гелия и потенциал возбуждения кислорода (давление 0,1 Па)

они происходят за счет неравновесных процессов. Эти эффекты указывают на принадлежность процесса к ХВЭ, поскольку только для этой дисциплины характерна равновесная стадия.

Таким образом, предложенные нами критерии могут быть положены в основу отделения относительно низкотемпературных процессов ХВЭ от тепловых процессов. В то же время для тепловых процессов, при которых развивается температура порядка 2000 К и выше, критерий ни по люминесценции, ни по ионизации не годится, ибо не дает однозначного ответа. Так, электрическая лампочка светится за счет равновесного процесса нагревания вольфрамовой нити электрическим током. Солнечный свет, по-видимому, также результат равновесного процесса в газовом облаке с температурой около 6000 К.

Рассмотрим несколько примеров низкотемпературных процессов. Эбонитовая палочка при трении заряжается. Что такое трение? Это механическое воздействие, предмет механохимии. Следовательно, при механо-химическом воздействии происходит ионизация, и механохимия с точки зрения выдвинутого выше критерия является разделом ХВЭ. В качестве другого примера возьмем люминофоры. После освещения (воздействие света) они некоторое время светятся. Значит, при фотохимическом воздействии (освещении) в них возникают долгоживущие электронно-возбужденные состояния, следовательно, фотохимия с точки зрения этого критерия также является разделом ХВЭ. Третий пример – электрохимия. Окислительно-восстановительные реакции в растворах – типично равновесные реакции. Электродные реакции частично являются равновесными. Но большинство из них идут с перенапряжением и являются неравновесными. Электролюминесценция возникает при повышенных напряжениях на электродах. Следовательно, электродная электрохимия при высоких приложенных напряжениях относится к ХВЭ, а при низких – к равновесной химии. Рассмотрим горение. Высокотемпературное горение процесс, несомненно, равновесный, хотя свечение весьма интенсивно. Но некоторые процессы горения, например, горение фтора в водороде, используются для накачки лазеров, что возможно только в неравновесном процессе. Следовательно, хотя бы частично, химия пламен относится к химии высоких энергий. В некоторых случаях, весьма редких, свечение при комнатной температуре может быть следствием и равновесных процессов, например, свечение люминола при его реакции с перекисью водорода или свечение рекомбинации перекисных радикалов. Рассмотрим химию ультразвука. Уж на что малы ультразвуковые кванты, но люминесценция, называемая сонолюминесценцией или звуколюминесценцией, весьма яркая даже в случае одиночного долгоживущего кавитационного пузырька [6].

Таким образом, мы можем пройти по всем разделам «нетепловой» химии и отобрать те дисциплины, которые либо полностью основаны на неравновесных процессах (непосредственно относятся к ХВЭ), либо включают неравновесные стадии. Такой подход удобен для первичного отбора.

В дальнейшем, конечно, нужны более весомые доказательства наличия неравновесной стадии.

Есть, правда, еще одно явление, сопровождающее многие процессы ХВЭ – звуковая эмиссия (следствие возникновения ударной волны). Она встречается достаточно часто, но пока нельзя утверждать, что звуковая эмиссия всегда сопровождает только процессы ХВЭ и не возникает в чисто тепловых процессах.

Энергетические агенты (факторы)

Теперь мы можем перейти к тем энергетическим действующим силам, которые вызывают процессы ХВЭ. Назовем их энергетическими факторами или энергетическими агентами. Под ними мы понимаем либо частицы, обладающие большой кинетической или потенциальной энергией, существенно превосходящей тепловую, либо поля, способные произвести ионизацию вещества или создать высоковозбужденные молекулы (электронно-возбужденные). Можно представить следующий перечень основных энергетических факторов (в круглых скобках, там где это возможно, приведены энергии, имеющие данный фактор, в квадратных скобках – главные механизмы взаимодействия этих факторов со средой, при которых происходит передача энергии – подробное рассмотрение этих механизмов в данной статье невозможно) [7].

1. Ускоренные ионы (энергия до 10 ГэВ), α -частицы (энергия до 7 МэВ), галактическое и солнечное космическое излучение (энергия до 10^{19} эВ), осколки деления ядра (80–120 МэВ), ядра отдачи при радиоактивном распаде (до 2 МэВ) [неупругие соударения].

2. Ускоренные электроны (энергия до 10 ГэВ), β -частицы (энергия до 3 МэВ) [неупругие соударения].

3. Нейтроны (энергия от 0 до 14 МэВ); [ядерные реакции для медленных и неупругие соударения для быстрых нейтронов].

4. Позитрон, мюоны, пионы (несколько МэВ) [неупругие соударения].

5. Фотоны: γ -фотоны (энергия ≤ 3 МэВ) и рентгеновское излучение (энергия сверху неограничена), жесткий ультрафиолет (энергия 6–120 эВ), синхротронное излучение (энергия 10–1000 эВ) [поглощение, неупругое рассеяние].

6. Ультрафиолет (энергия 3–6 эВ), видимый свет (энергия 1,67–3,1 эВ) [поглощение].

7. Когерентное оптическое излучение (энергия квантов 0,1–3 эВ) [одно- и многофотонное поглощение].

8. Электрический разряд (энергия ионов до МэВ) [взаимодействие ионов и электронов с молекулами среды].

9. «Горячие атомы» (энергия до 1 МэВ) [неупругие соударения].

10. Ионы и электронно-возбужденные молекулы (энергия составляет несколько эВ) [передача заряда, передача энергии].

11. Химически запасенная через дефекты структуры и примесные атомы энергия в твердом веществе (энергия

составляет несколько эВ) [передача энергии и заряда при растворении или фазовом переходе].

12. Атомы и молекулы со сверхзвуковыми скоростями (энергия – несколько эВ) [неупругие соударения].

13. Электрическое поле (напряженность поля до 10 ГВ/см) [ускорение и торможение ионов и электронов, переориентация диполей и заряженных частиц, кумуляция энергии на электроны или ионе].

14. Магнитное поле (напряженность поля до Мэрстед/см) [переориентация спинов электронов и атомов].

15. Звуковое поле (энергия звуковых колебаний 10^{-6} – 10^{-3} эВ) [поглощение и неупругое рассеяние, кумуляция через образование кавитации].

16. Механическая энергия, возникающая при сдвиге, ударе, разломе, растяжении, сжатии, скручивании, изгибе, трении (энергия механических колебаний составляет малые доли эВ) [поглощение и неупругое рассеяние, кумуляция, механизм которой неясен].

17. Инфракрасное излучение (энергия кванта 0,0006–1,7 эВ); радиоволны СВЧ (энергия кванта 0,000002–0,0004 эВ) и ВЧ (энергия кванта 0,00000001–0,000002 эВ) [многоквантовое поглощение, кумуляция].

18. Сверхбыстрая термическая реакция (энергия молекул порядка kT) [неравновесное перераспределение тепловой энергии между молекулами среды, кумуляция].

19. Фазовый переход (энергия перехода от сотых до десятых долей эВ, но выше kT) [неравновесное перераспределение тепловой энергии между молекулами среды, кумуляция].

Из вышесказанного видно, что набор энергетических агентов достаточно широк. Конечно, порядок их расположения по убыванию энергии не очень строг.

Два класса процессов химии высоких энергий

Каждый вид энергетических факторов обладает отличными от других свойствами, но у них есть и общие особенности. Самая главная характеристика – величина передаваемой в единичном акте взаимодействия энергии [7]. Таблица энергетических факторов горизонтальной чертой разделена на две части. В верхней перечислены энергетические агенты, которые в единичном акте могут передать молекуле среды энергию, превышающую kT (первые 9 энергетических агентов). В нижней – передаваемая в единичном акте энергия ниже или порядка kT (последние 10 энергетических агентов). Химические процессы, вызываемые энергетическими агентами, расположенными в верхней части, относятся, безусловно, к ХВЭ. Что же касается процессов, вызываемых факторами, находящимися в нижней части списка, то для того, чтобы вызвать процесс ХВЭ нужно, чтобы энергия агента превышала некоторое пороговое значение.

Поскольку все процессы ХВЭ происходят на тепловом фоне, рассмотрим схему, представленную на рис. 2. На ней изображено максвелловское распределение молекул по кинетической энергии при некоторой температуре (сплош-

ная линия). Пунктиром показано энергетическое возмущение системы в момент воздействия какого-либо энергетического агента. В правой части схемы энергия агента существенно превышает kT . В левой она существенно меньше. Из рис. 2 можно сделать вывод о том, что существуют две разные ветви химии высоких энергий. Это так и есть, хотя с точки зрения выбранных нами выше критериев (ионизации и возбуждения) в системах, подвергнутых действию энергетических агентов обоих видов, этого различия не существует. В соответствии со схемой на рис. 2 будем первую группу агентов называть высокоэнергетическими, вторую – низкоэнергетическими.

Взаимодействие энергетических агентов со средой

Важной характеристикой энергетического агента является способ его взаимодействия со средой. Способы весьма разнообразны, но их можно свести к нескольким основным группам: поглощение частиц молекулами и атомами (поглощаются, например электромагнитные кванты, нейтроны, фононы), неупругое соударение с молекулами среды, в результате которого последние получают некоторую долю энергии, а энергетический агент рассеивается (атомы, нейтроны, ускоренные ионы, сверхзвуковые атомы, электромагнитные кванты, фононы). Особняком стоят электрическое и магнитное поля: в них заряженные и магнитные частицы ускоряются или тормозятся, деформируются. При этом среде передается энергия.

Наконец, способ, характерный только для низкоэнергетических агентов – кумуляция энергии, т.е. передача энергии молекулам среды таким хитрым способом, когда малые энергии, передаваемые энергетическим агентом, концентрируются на одной молекуле и возникает электронно-возбужденная молекула или даже происходит ее ионизация (сколько нужно набрать фононов с энергией порядка 0,00001 эВ, чтобы создать одну электронно-возбужденную молекулу, обеспечивающую люминесценцию при действии ультразвука!). Все эти процессы рассматриваются в физике. Но процессы кумуляции энергии пока недостаточно исследованы.

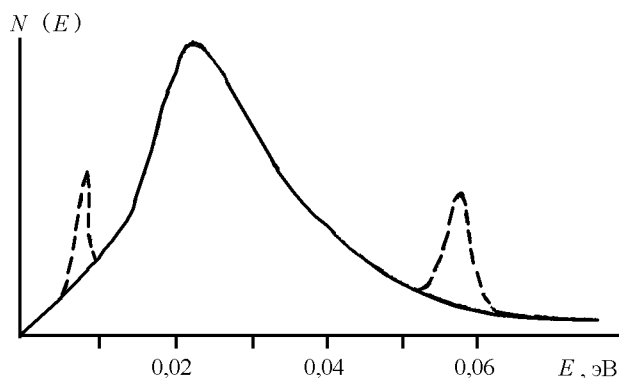


Рис. 2. Максвеллова зависимость числа атомов от их энергии (сплошная линия). Пунктиром показано введение энергии «высокого» (справа от максимума) и «низкого» (слева от максимума) качества

Химические дисциплины, относящиеся к ХВЭ

Теперь, когда перечислены все энергетические агенты, можно перечислить химические дисциплины, являющиеся разделами ХВЭ [1, 7]. Получается немалый список. Разделим его на две группы. В первую группу включим те химические дисциплины, в которых процессы вызываются высокоэнергетическими агентами (эта группа дисциплин однозначно входит в ХВЭ), во вторую – те разделы, в которых процессы вызываются низкоэнергетическими агентами (в этой группе дисциплин процессы при низких потоках энергии могут протекать равновесно и тогда они относятся, если при этом воздействии наблюдаются химические эффекты, к обычной тепловой химии, а при превышении некоторого энергетического порога процессы становятся неравновесными и тогда они относятся к ХВЭ). В скобках перечислены энергетические агенты, вызывающие эффекты, изучаемые этой дисциплиной.

I. Химические дисциплины, возникновение которых обусловлено группой высокоэнергетичных агентов:

- 1) радиационная химия (1–3, 5);
- 2) фотохимия (6);
- 3) плазмохимия (1, 2, 8, 10, 13);
- 4) лазерная химия (7);
- 5) фотоэлектрохимия (6, 13);
- 6) космохимия (1–3, 5, 6);
- 7) химия планетных атмосфер (1–3, 5, 6, 8);
- 8) химия «новых» атомов (4);
- 9) некоторые разделы ядерной химии: химия ядер отдачи, химия ядерного легирования, химические последствия эффекта Оже, эффекта Мёссбауэра и т.п. (1, 2, 3);
- 10) химические эффекты при получении ионных пучков и пучков атомов и молекул с энергией порядка 10 эВ (13);
- 11) химические эффекты при энергетической накачке лазеров (1–3, 5, 8, 18);
- 12) фоторадиационная химия (1–3, 5, 6, 7);
- 13) химия процессов в плазменных ускорителях и МГД-генераторах (1, 2, 13, 14);
- 14) химия электрического разряда в жидкостях и в твердых телах (8);
- 15) химия «горячих» атомов (9);
- 16) химические эффекты в электронной (1), нейтронной (3), фотоэлектронной (2, 5), рентгеновской (5) и лазерной (7) спектроскопии, наблюдаемые при длительном воздействии;
- 17) химические эффекты при ионной имплантации (1);
- 18) химические эффекты при ионной очистке поверхности (1, 2, 8).
- 19) химические эффекты при растворении активированных (содержащих дефекты структуры) твердых тел (11);
- 20) химические эффекты при термоэмиссии электронов и ионов – экзоэлектронная и экзоионная эмиссия (11);

II. Химические дисциплины, возникновение которых обусловлено группой низкоэнергетичных агентов:

- 1) механохимия (16);
- 2) химия ультразвука – сонохимия, звукохимия (15);
- 3) химия ударных волн (16);
- 4) химия взрыва, детонации (18);

- 5) химия пламен (18);
- 6) химические эффекты при фазовых превращениях, криохимия (19);
- 7) магнетохимия (14);
- 8) вулканохимия, химические эффекты при землетрясениях (11, 16, 18);
- 9) химические эффекты при высоких и сверхвысоких давлениях (16);
- 10) химические эффекты при диспергировании жидкостей (16);
- 11) химия молекулярных пучков (12);
- 12) химия сверхзвуковых пучков (12);
- 13) химия ИК-излучения (17);
- 14) химия ВЧ- и СВЧ-излучения (17);
- 15) электродная электрохимия (13).

Вторая группа дисциплин относится и к тепловой химии, и к ХВЭ (если превышен энергетический порог, характерный для каждого вида энергетических агентов).

Как видим, получился внушительный список химических дисциплин, которые мы на основании наличия ионизации и свечения отнесли к ХВЭ. Если сопоставить перечни энергетических агентов и химических дисциплин ХВЭ, то окажется, что почти каждый энергетический фактор явился причиной возникновения самостоятельной дисциплины, а в ряде случаев химическая дисциплина возникла при одновременном или последовательном действии сразу нескольких энергетических факторов (фотоэлектрохимия и фоторадиационная химия). Конечно, формирование этих дисциплин еще далеко не завершено. Как легко отметить, в перечне только часть дисциплин имеет собственные названия, тогда как для ряда других лишь указан вызываемый химический эффект. Предполагается, что их объединение в ХВЭ даст дополнительный толчок к развитию каждой из них.

Три стадии процессов химии высоких энергий

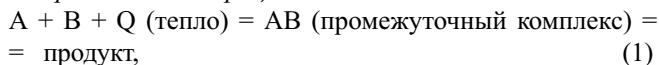
Процессы ХВЭ по временному признаку делят на три стадии: физическую, физико-химическую и химическую. Физическая стадия – процесс взаимодействия энергетического агента со средой. Время ее протекания чрезвычайно мало. Так, взаимодействие электромагнитного кванта с молекулой происходит в течение аттосекунд (10^{-18} с), электрон с энергией 10 эВ проскакивает мимо молекулы за 10^{-16} с, наблюдать такие процессы пока еще невозможно. Физико-химическая стадия также является неравновесной. Первичные активные частицы (дырки, свободные электроны, первичные возбужденные состояния, квазичастицы) теряют свою энергию (кинетическую и потенциальную) в локальной области и порождают вторичные активные частицы (радикалы, сольватированные электроны, вторичные возбужденные состояния, вторичные ионы). Причем пространственное распределение частиц в момент образования негомогенное. Длительность этой стадии определяется не только характером энергетического агента (состав и пространственное распределение первичных активных частиц), но также характером и фазовым состоянием среды. В жидкой воде, например, облучаемой ускоренными электронами, эта стадия протекает за сотни наносекунд. Для этой стадии уже существуют методы наблюдения (см. «основные методы исследования в ХВЭ»).

Кинетическая энергия быстро (десятки столкновений, происходящие за доли пикосекунд) принимает значения, соответствующие равновесным. Что же касается потенциальной энергии, запасенной в виде энергии ионизации и энергии электронного, колебательного и вращательного возбуждения, то она сохраняется намного дольше. Время жизни этих частиц определяется их собственными свойствами и пространственным распределением в среде. Таким образом, в течение этой стадии, примерно, за пикосекунду, все частицы приходят в состояние теплового равновесия со средой, но процессы в ней протекают и за более короткие времена. Например, образование гидратированного электрона в воде происходит за 250 фемтосекунд. В большинстве жидких систем эта стадия заканчивается за микросекунду. В твердом теле, особенно в замороженном состоянии, эта стадия может продолжаться весьма долго. Замораживание системы задерживает процесс. На этом основан один из методов исследования в ХВЭ.

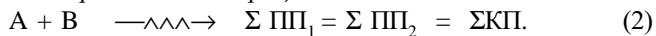
После этого начинается химическая стадия, уже определяемая свойствами самого вещества, на которое производится энергетическое воздействие. На этой стадии протекают «обычные» химические процессы тепловой химии. Все частицы уже находятся в тепловом равновесии со средой. Различие же состоит в том, что концентрация активных частиц второго, а иногда и последующих поколений (радикалов, сольватированных электронов, вторичных возбужденных состояний, вторичных ионов) на много порядков превышает равновесную. В газовой фазе неомогенность распределения частиц в пространстве не проявляется, так что физико-химическая и химическая стадии становятся неразличимыми во времени.

Можно отобразить различие тепловых (равновесных) процессов и процессов ХВЭ следующими уравнениями:

для равновесных процессов



для неравновесных процессов ХВЭ



Здесь змейка обозначает воздействие энергетического фактора, ПП_1 и ПП_2 – промежуточные продукты первого и последующих поколений, а КП – конечные продукты. В фотохимии вместо змейки для обозначения воздействия квантов света используется значок $\xrightarrow{\text{hv}}$, в звукохимии для обозначения воздействия звукового поля значок $\xrightarrow{\text{)))}}$.

«Горячие пятна»

Все основные особенности процессов ХВЭ проявляются за короткие времена на физико-химической стадии. В силу высокой локальной концентрации энергии начальные процессы протекают в небольшой пространственной области, которую можно назвать «горячим пятном» [5], выделяя из основного объема объекта, не подвергающегося действию энергетического агента. Геометрическая форма «горячих пятен» может быть разной. Так, для конденсированной фазы можно выделить следующие формы:

1) сферы (шпоры и бобы при действии ионизирующего излучения, зоны с неомогенным распределением зарядов при двухквантовом воздействии жесткого лазерного излучения);

2) цилиндры (в случае коротких треков замедляющихся электронов и треков ускоренных ионов);

3) клинья («тепловые клинья» в твердых телах при ядерных превращениях и при замедлении тяжелых ускоренных ионов, «тепловые клинья» при механическом ударе);

4) кратеры при механическом ударе;

5) микротрещины при механическом воздействии (удар, сгибание);

6) полые пузырьки (ультразвуковая и механическая кавитация, микроразряд на вентильных анодах, ионизация в пузырьковой камере, кипение, позитрониевые пузырьки);

7) полые цилиндры (треки осколков деления, разряд на цилиндрическом электроде, электрический разряд через диэлектрик);

8) плоскость (поверхность электрода под напряжением, поверхность скола, сдвига, разлома, поверхность ударной волны).

Даже в газовой фазе можно в некоторых случаях выделить образования типа «горячих пятен» (электрический канал при «оптическом пробое» в дуге, при искре, в молнии, схлопывающийся с громким звуком кавитационный пузырь при резкой остановке процесса горения газа или при взрыве, при превышении самолетом скорости звука, шаровая молния).

Стадия «горячих пятен» (физико-химическая) – наиболее интересная и непредсказуемая область ХВЭ.

В качестве «горячего пятна» можно было бы рассматривать отдельную молекулу, «накачанную» энергией («горячую точку»). Однако динамика поведения отдельной молекулы в условиях химической реакции – это предмет химической физики. Поэтому, например, процессы генерации ионов в масс-спектрометре, где используются и высокоэнергетические, и низкоэнергетические агенты, относятся к химической физике.

Промежуточные частицы первого и второго поколений

Ниже приведен перечень частиц, участвующих в процессах высоких энергий и имеющих избыточную потенциальную энергию. Частицы расположены, примерно, в порядке уменьшения потенциальной энергии [1]:

- 1) сверхвозбужденные состояния; плазмоны;
- 2) возбужденные ионы; дырки;
- 3) молекулярные ионы (катион-радикалы);
- 4) электронно-возбужденные молекулы; экситоны и другие формы возбуждения в конденсированной среде;
- 5) осколочные ионы;
- 6) неионизирующие, невозбуждающие (надтепловые) электроны;
- 7) свободные атомы;
- 8) свободные радикалы;

- 9) кластеры в газовой фазе;
- 10) колебательно-возбужденные молекулы;
- 11) фоновое поле в конденсированном состоянии;
- 12) тепловые электроны;
- 13) вращательно-возбужденные частицы.

Порядок расположения перечисленных типов частиц, конечно, условный, так как в различных веществах энергетические уровни молекул и образующихся из них частиц, а именно, потенциалы ионизации и возбуждения, а также их соотношения, энергии связи атомов в различных молекулах, кинетические энергии надтепловых электронов, свободных атомов и другие характеристики неодинаковы, но позволяют представить некоторую иерархию промежуточных частиц по принадлежащей им потенциальной энергии. Для одного вещества это расположение является более строгим.

Основные характеристики процессов ХВЭ

Ниже приведены основные характеристики системы при использовании высокоэнергетического агента [1]:

- 1) система открытая;
- 2) функция распределения энергии немаксвелловская;
- 3) заселенность электронных уровней невольмановская;
- 4) характер переходов диабатический и адиабатический;
- 5) негомогенное первичное распределение энергии между молекулами;
- 6) Высокая локальная плотность энергии;
- 7) Сближение и перекрывание характеристических времен физических, физико-химических и химических процессов;
- 8) Ведущая роль высокорекреационноспособных частиц (электроны, ионы, возбужденные состояния, радикалы, квазичастицы в случае конденсированной фазы). Их концентрация на много порядков превышает равновесную;
- 9) многоканальность процессов в реагирующей системе;
- 10) слабая зависимость эффекта от температуры (для случая, когда энергетический агент несет малую энергию, влияние температуры значительно, так что пункт 10 должен быть заменен на 10а);
- 10а) поток энергии на систему должен превышать некоторый порог, зависящий от вида подводимой энергии, ниже которого процесс протекает как обычный тепловой.

Это связано с тем, что малые кванты таких воздействий (например, при действии инфракрасного излучения, кванты которого составляют десятые доли электронвольт), должны «объединиться на одной молекуле» (а не перераспределиться по молекулярным и межмолекулярным связям!), чтобы обеспечить появление высокоэнергетических состояний молекул (ионов и возбужденных состояний). Можно рассматривать две достаточно независимые ветви ХВЭ – высокоэнергетическую и низкоэнергетическую, у которых на первой, физической, стадии взаимодействия энергетического агента с веществом различие весьма существенно. Из-за

наличия порога при низкоэнергетическом агенте в систему должна локально вводиться достаточно высокая энергия, так что термин низкоэнергетическая относится не к общей введенной энергии (так, в случае действия ультразвука вводимая энергия должна быть порядка Вт/см³ [6], чтобы вызвать процесс, относящийся к ХВЭ), а к характеристике энергетического агента. Подобный подход к рассмотрению ранних стадий механо-химии изложен в [8].

Структура дисциплин ХВЭ

Каждая отдельная дисциплина ХВЭ состоит из нескольких больших разделов, которые можно представить в следующем виде (без детализации):

1. Физические характеристики энергетического агента, породившего данную дисциплину. Процессы взаимодействия данного энергетического агента с веществом.

2. Механизмы первичных и вторичных процессов на негомогенной стадии («химия горячих пятен»).

3. Разделы по химическому составу и фазовому состоянию – соответствующая химия газов, твердого тела, гетерогенных систем, неорганических, органических, элементоорганических и высокомолекулярных соединений.

4. Биологические аспекты использования данного энергетического агента.

5. Аппараты для генерации данного энергетического агента. Аппараты для использования данного энергетического агента в химических процессах. Эргометрия (определение количества введенной в вещество энергии и скорости ее введения).

6. Химическая технология, основанная на использовании данного энергетического агента, включая технологию, направленную на решение проблем охраны окружающей среды.

7. Роль данного вида энергии в природе.

Первые три пункта представляют собственно ХВЭ, поскольку именно в этих стадиях проявляются все ее особенности, основанные на неравновесности. В то же время третий пункт содержит и общехимический материал, поскольку третья стадия, как упоминалось выше, содержит только тепловые реакции за исключением некоторых редких случаев «долгоживучести» промежуточных частиц (триплетно возбужденные молекулы или радикалы в замороженных системах). Четвертый пункт – неизбежная дань химии проблемам биологии вообще и здоровью человека, в частности. Действие больших доз многих проникающих энергетических агентов отрицательно сказывается на живом организме, а малых доз – очень часто положительно. Но что считать малыми дозами. Например, в очень малых дозах ионизирующее излучение является относительно нейтральным (естественный радиоактивный фон «дарит» нам ежегодно около 0,000001 Дж/г), в больших дозах (400 рад или 0,004 Дж/г) – смертельным. При дозах 10–40 рад = 0,0001–0,0004 Дж/г излучение не смертельно, но создает в организмах дефекты, отрицательно сказывающиеся с возрастом. В то же время ионизирующее излучение, используемое локально,

даже в дозах 1000 рад = 0,01 Дж/г дает положительный терапевтический эффект при лечении раковых заболеваний. Не следует думать, что смертельная доза (400 рад) является маленькой энергией. Ее действие на организм (средний вес 70 кг) составляет примерно 0,28 кДж или 31 кГм (падение двухпудовой гири с высоты 1 м). Пятый и шестой пункты – технологические. Ведь каждый энергетический агент требует использования определенных аппаратов, и нужно стремиться, чтобы они были мощными и дешевыми. Нужно уметь определять энергию, передаваемую данным аппаратом своему энергетическому агенту. Нужно знать глубину проникновения данного энергетического агента в вещество. Седьмой пункт, надеюсь, не вызывает вопросов.

Понятие энергетического выхода

В тепловой химии наблюдаемый эффект превращения вещества характеризуется величиной выхода химической реакции, т.е. степенью превращения вещества (%) по наблюдаемому каналу. Таким образом, в тепловой химии характеристикой процесса является массовый выход вещества. В ХВЭ химический процесс редко доводится до полного превращения вещества, поэтому массовый выход получаемого продукта превращения не является удобной единицей сравнения процессов. Поскольку процессы ХВЭ происходят за счет действия энергетического агента, оказалось удобным проводить сравнение разных процессов через энергетический выход превращения вещества. Энергетический выход – число превратившихся (распавшихся, образовавшихся, видоизменившихся) молекул или других частиц (ионов, радикалов, возбужденных частиц и т.п.) на 100 эВ поглощенной энергии. Почему в качестве единицы энергии выбран электроновольт, единица не вошедшая в систему СИ, хотя и не запрещенная для использования в ряде разделов физики и химии? Да потому, что она наиболее удобна для тех характеристик молекул и промежуточных частиц, которые важны для ХВЭ (потенциалы ионизации, возбуждения, энергии связи). Для них используются именно электроновольты. Отнесение к 100 эВ используют для того, чтобы порядок величин выходов составлял единицы (иметь дело с единицами удобнее, чем с мелкими дробями). Так, например, выход разрушения молекул воды под действием γ -излучения составляет 4,5 молек/100 эВ или 0,045 молек/1 эВ. При отнесении к 100 эВ сокращается число цифр и уменьшается количество ошибок при пересчетах. Величина энергетического выхода обозначается прописной латинской буквой *G*. Величины энергетических выходов в разных системах при действии разных энергетических агентов весьма разнообразны – они могут составлять от миллионных долей молекулы на 100 эВ, например, при превращениях в твердых телах, до миллионов молекул на 100 эВ в цепных процессах. Обычно запись энергетического выхода делается следующим образом: выход разрушения молекул воды при действии γ -излучения составляет $G(-H_2O) = 4,5$ молек/100 эВ. Наличие общей энергетической единицы для всех разделов ХВЭ позволяет сравнивать энергетику

процессов при воздействии различных энергетических агентов. Эта же единица, в принципе, может быть использована и для сравнения процессов ХВЭ и тепловых.

Основные методы исследования ХВЭ

Конечно, ХВЭ использует весь существующий в химии арсенал методов исследования как химических, так и физико-химических. Но, кроме того, в ХВЭ разработаны три собственных метода исследований: метод акцептора, метод замораживания и импульсный метод. Как уже было упомянуто выше, при воздействии энергетического агента на вещество в нем возникает одновременно несколько типов промежуточных высокоактивных частиц (см. стр. 225). При обычных тепловых процессах скорость их образования низка, а высокая активность резко понижает концентрацию этих частиц ниже порога чувствительности обычных аналитических методов, включая и физико-химические. Для того чтобы получить информацию о такой частице, нужно изучать состав конечных продуктов. Но балансовые уравнения, связывающие конечные продукты с промежуточными, дают информацию только о химическом составе промежуточных частиц, а не об их конкретной форме (один и тот же конечный продукт можно получить из разных химических частиц). Поэтому был использован метод возмущения системы. В нее вводилось вещество, дающее другие продукты, нежели сама исходная система, что позволяет судить о свойствах предшественников конечных продуктов превращения данной системы. Такое вещество назвали акцептором. Их может быть несколько типов. Акцепторы часто используют при определении выходов промежуточных частиц. Для этого изучают зависимость выхода превращения акцептора от его концентрации. Наиболее распространены конкурирующие акцепторы, позволяющие получить методом стационарных концентраций относительную константу скорости реакции какой-либо промежуточной частицы с двумя различными акцепторами (само исходное вещество в этом случае может быть одним из акцепторов данной промежуточной частицы). Для получения относительной реакционной способности исследуют зависимость выхода превращения акцептора от соотношения концентраций двух акцепторов. Используют и специфические акцепторы, реагирующие только с теми или иными промежуточными частицами (так в фотохимии можно выбрать акцепторы, реагирующие только с синглетными возбужденными состояниями или только с триплетно-возбужденными молекулами). Большинство акцепторов нехарактеристичны, т.е. не дают информации («не помнят») о том, с какой именно частицей эти акцепторы реагировали, кроме сведений о классе частицы (радикал, электронно-возбужденная молекула, ион). Но есть один класс акцепторов (спиновые ловушки), присоединяющих к себе радикал и сохраняющих информацию о присоединенном радикале, которую можно получить методом ЭПР. Конечно, если присоединенный радикал не очень длинен (не более 5–6 атомов). Метод акцептора, в принципе, может быть использован и в равновесной химии, если

предполагается, что процесс протекает через промежуточные высокорекционноспособные частицы. Для изучения нестабильных промежуточных частиц использовали также метод замораживания, который, к сожалению, не может быть использован в тепловой химии. Некоторые из энергетических агентов являются достаточно проникающими частицами. Физическая и физико-химическая стадии процесса ХВЭ протекают при любой температуре. Тогда охлажденное до низкой температуры (сейчас работают уже при нескольких градусах Кельвина) вещество подвергают воздействию энергетического агента с высокой проникающей способностью и создают в нем достаточно высокую (достаточную для данного физического метода измерения) концентрацию некоторой стабильной при низкой температуре, но нестойкой (быстро реагирующей) при повышенных температурах частицей. Далее этот объект может быть изучен различными физико-химическими методами (ЭПР, спин-эховариантом ЭПР, оптической спектроскопией и др.). Можно изучать также воздействие некоторых факторов (тепла, света, электрического и магнитного полей и т.д.) на эти промежуточные частицы.

Венцом исследовательских методов ХВЭ является импульсная техника [9]. Основана она на том, что, используя такие энергетические агенты, как электроны, ускоренные ионы, свет, механическая энергия, мы можем вводить в вещество высокую удельную энергетическую мощность, создавая в веществе такие высокие концентрации промежуточных частиц, что с помощью скоростных физико-химических методов исследования их удается наблюдать. Создание микросекундной техники импульсного радиолитиза со спектроскопической регистрацией короткоживущих частиц позволило снова открыть сольватированный электрон, обнаруженный Краусом в начале прошлого века стационарными методами исследования в растворах щелочных металлов в аммиаке и аминах [10]. Тогда посчитали, что это слишком «специальная» частица, встречающаяся в очень редких системах. Однако мнение изменилось в результате исследований радиационной химии воды и водных растворов. Предположение об образовании сольватированного электрона было выдвинуто сначала при радиолитизе водных растворов на основании изучения химических свойств одного из восстановителей (в этих исследованиях и был использован метод акцептора), а после работы Боага и Харта [11] изучение электрона как химической частицы (сольватированный электрон, квазисвободный электрон, F-центр в ионных кристаллах, стабилизированный электрон, надтепловой электрон) началось очень интенсивно. Было показано, что эта частица возникает при действии самых разнообразных энергетических агентов на жидкие, твердые и газообразные системы [12, 13]. Практически одновременно с импульсным радиолитизом (так называют действие ионизирующего излучения) появился и метод импульсного фотолиза [14].

Развитие техники ускорителей электронов позволило перейти к нано- и пикосекундному диапазонам с использованием в качестве методов регистрации оптической спектро-

скопии, люминесценции, светорассеяния, электропроводности, ЭПР. В пикосекундном диапазоне получена информация о предсольватированном электроне, наблюдать который не представляется возможным [15]. Этими методами удалось установить свойства многих промежуточных частиц.

Дальнейшим шагом в развитии импульсной техники стало использование лазеров. Лазеры на красителях позволили достичь времени разрешения 100 фс – 0,1 пс и наблюдать такие сверхбыстрые процессы, как образование сольватированного электрона (период его образования ≈ 250 фс [16]). Несомненно, что импульсная техника даст еще очень много для понимания неравновесных стадий ХВЭ – физической и физико-химической.

Разработка техники импульсного радиолитиза позволила приступить к систематическому определению кинетических и других физико-химических характеристик нестабильных частиц, а также к созданию соответствующих банков констант. Без преувеличения можно сказать, что большинство имеющихся констант скорости реакций высокорекционноспособных радикалов в конденсированной фазе получено методом импульсного радиолитиза. Величины констант скоростей реакций гидратированного электрона, радикала OH и атома H приведены в [17], перекисных радикалов HO_2 , O_2^- , RO_2^- – в [18], неорганических радикалов – в [19], ионов металлов в необычном валентном состоянии – в [20].

Можно было бы привести много примеров из других разделов ХВЭ, но размеры статьи не позволяют этого. Я бы хотел только обратить внимание на необходимость развития ультразвуковой и микроволновой спектроскопии. Вещество «пищит» в этих полях при физических и химических превращениях [21, 22], т.е. сообщает информацию о протекающих процессах, нужно только понять, о чем и почему оно «пищит».

«Взаимопомощь» различных разделов ХВЭ

Сопоставление эффектов при различных энергетических воздействиях дает дополнительную информацию (о характере физико-химических процессов, протекающих при этих воздействиях, а также о свойствах вещества, приобретаемых за короткое время нахождения в энергетическом поле), которую нельзя получить другими способами. К сожалению, сопоставлению различных видов энергетического воздействия уделяется пока недостаточно внимания, так как процессы ХВЭ весьма сложны. Могу привести только три примера взаимного обогащения составляющих ХВЭ.

Известно, что при попадании позитрона в среду возникает «новый» атом – атом позитрония. Обычная модель исходит из того, что он возникает за счет отрыва замедляющимся позитроном электрона от молекул среды [23]. Сопоставление влияния разных акцепторов на процессы образования позитрона и молекулярного водорода при радиолитизе показало, что позитрон [24], как и молекулярный водород [25], образуется в реакции рекомбинации «дырки» и предсольватированного квазисвободного электрона (в качестве «дырки» выступает сам позитрон). Предсольватированный

квазисвободный электрон принимает также участие в образовании мюония [24] и восстановлении продуктов распада мессбауэровских атомов [26].

Следующий пример касается механохимии. В ней стали использовать представления об образовании при механическом воздействии междоузельных атомов, разработанные в радиационной физике и химии ионных кристаллов [27].

Последний пример – сходство процессов, протекающих в кавитационных пузырьках, возникающих под действием ультразвука [28] и микроразряда на вентильном аноде [29] в водных растворах метанола. В обоих случаях имеет место плазмохимический распад спирта в зоне кавитационного пузырька за счет высокой температуры в нем, кроме того, из пузырька в пристеночный объем раствора выходят радикалы. В пристеночном слое имеют место реакции, аналогичные протекающим при воздействии ионизирующего излучения [30]. Такое сходство свойств удивительно, поскольку размеры парогазового пузырька при действии ультразвука порядка микрометров, а в случае микроразряда – порядка миллиметров, так что условия охлаждения и перехода молекул из жидкой фазы количественно сильно отличаются. По-видимому, переход растворенного вещества (в данном случае метанола) в паровую фазу, в силу его большей, чем у воды теплоемкости, обуславливает подъем температуры в пузырьке. При комнатной температуре в чистом метаноле не возникает ультразвуковая кавитация и не происходит разряд на вентильном электроде. Но если понизить температуру, то ультразвуковая кавитация может быть наблюдаема и в чистом метаноле [31].

Химия высоких энергий в природе

Несколько слов нужно уделить химии высоких энергий в природе. В ней активно действуют сразу несколько энергетических факторов. Наш основной источник энергии – Солнце. Оно посылает мощный поток солнечных лучей, солнечное космическое излучение и солнечный ветер. Общий поток энергии от Солнца, обеспечивающий жизнь на Земле, составляет 0,136 Вт/см²·с, а суммарная, приносимая на Землю энергия составляет 2·10¹¹ МВт. Такого потока энергии достаточно, чтобы обеспечить жизнь от Южного полюса до Северного. Жесткая компонента солнечного излучения (ионизирующая) задерживается в ионосфере и в озоновом слое нижней атмосферы (жесткий ультрафиолет). Мягкий ультрафиолет и видимый свет обеспечивают не только тепло на поверхности Земли, но и существование флоры за счет усвоения хлорофиллом красной компоненты солнечного света. Этот процесс обеспечивает планету кислородом и убирает «лишний» углекислый газ. Ну, а раз обеспечена флора, то обеспечена и фауна, сиречь и мы с вами.

Галактическое (ГКИ) и солнечное (СКИ) космические излучения представляют собой преимущественно ядра атомов водорода с небольшой примесью ядер других элементов. Частицы ГКИ имеют гигантскую энергию (до 10¹⁰ ГэВ), так что с легкостью пронзают всю атмосферу и даже толстый слой Земли. Но это излучение слабое (4 частицы·см⁻²·с),

так что от ГКИ могут возникнуть только тонкие эффекты. СКИ имеет меньшую энергию, чем ГКИ, и полностью поглощается атмосферой Земли вместе с солнечным ветром, возникающим от вспышек на Солнце. Суммарная доза ионизирующего излучения на поверхности Земли за счет ГКИ и природной радиоактивности составляет 0,1 рад/год или 0,000001 Дж/год. Это та доза, в условиях постоянного действия которой развилась жизнь на Земле. Но есть еще одна зона вокруг Земли – радиационные пояса. Они находятся в плоскости эклиптики на расстоянии порядка тысячи километров. Эта зона содержит электроны с энергией 0,04–1,00 МэВ и протоны с энергией 10–700 МэВ, движущиеся по круговым орбитам. Эта зона недоступна для человека, поэтому полеты в околоземном пространстве в настоящее время возможны только на низких земных орбитах (до 500 км). Есть еще один важный энергетический фактор в атмосфере – микрометеориты. Они бомбардируют поверхность космических аппаратов, разрушая ее.

По всеобщему мнению, ионизирующее излучение вместе с ультрафиолетом и электрическим разрядом – один из факторов, приведший к возникновению жизни на Земле. Очень простые опыты показывают, что при воздействии любого из этих факторов на водный раствор аммиака, воздуха, сероводорода или их газовую смесь всегда возникают не только аминокислоты, но и более сложные органические биологически важные вещества типа пептидов. Более того, проникающее ионизирующее излучение и ультрафиолет являются мутагенным фактором, т.е. фактором, вызывающим наряду с некоторыми химическими веществами, появление новых видов растений и животных.

Кроме света и ионизирующего излучения, важным фактором являются атмосферные разряды (молнии), представляющие собой безэлектродные внутриоблачные (линейные) и наземные (линейные и шаровые) электрические разряды. Температура канала линейной наземной молнии может достигать 25 000 К, сила тока достигает величины тысяч ампер. Естественно, что плазма этих электрических разрядов существенно влияет на химический состав атмосферы, вызывая процессы окисления и восстановления, синтеза и деструкции различных молекул. Но не только в атмосфере имеется влияние ионизирующего излучения, света и электрического разряда. На поверхности Земли и в ее недрах природная радиоактивность вызывает радиолитиз подземных вод (казалось бы доза от природной радиоактивности мала, но как продолжительно ее действие!), радиационную коррозию различных минералов, участвует в генезисе нефти, газа и угля. Достаточно строгая модель, построенная на основании анализа большого материала, привела к следующему выражению для степени метаморфизма угля:

$$\ln \left(\frac{1 - C_0}{C_0} \right) \cdot \left(\frac{C}{1 - C} \right) = [1,85 U^{1/6} t^{1/2} + 8] \exp(-1400/T),$$

где C и C_0 – концентрация углерода в угле и исходном органическом веществе, t – время в млн лет, T – абсолютная температура. Модель учитывает вклад термической (T)

и радиационной составляющей. Мощность дозы выражена в количестве мкг урана на 1 грамм вещества (все углы содержат некоторое количество урана). Расчеты показывают, что без участия ионизирующего излучения добываемый уголь не мог бы достигнуть наблюдаемой степени метаморфизма.

Имеются еще два важных энергетических фактора, действующих на Земле, – землетрясения и вулканическая деятельность. К сожалению, влияние этих факторов отрицательно. Но ничего не поделаешь – «у природы нет плохой погоды». Приходится за ними наблюдать.

Интересно отметить, что подвижки подземных масс сопровождаются эмиссией в ультразвуковом и радиоволновом диапазонах. Так что за подвижками можно следить. Но для

этого нужно понять, о чем свидетельствует эта эмиссия.

В настоящей статье изложены представления об обобщенной химической дисциплине «Химия высоких энергий», которые были положены в основу факультативного курса, читаемого для студентов третьего курса химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Эти представления являются развитием представлений, изложенных в монографии [1].

Не исключено, что некоторые из развиваемых здесь положений будут подвергнуты критике, и это хорошо, так как развитие представлений о содержании научной дисциплины требует всестороннего обсуждения. Автор будет благодарен всем, кто выскажется по поводу изложенного в данной статье материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 00-03-32147).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий. М., 1988.
2. Химия экстремальных воздействий // Жур. РХО им. Д.И. Менделеева. 1990. **35**. С. 531.
3. Физические методы стимулирования химических реакций // Жур. РХО им. Д.И. Менделеева. 1973. **18**. С. 2.
4. Капцов Н.А. Электрические явления в газах и вакууме. М., 1950. С. 387.
5. Бугаенко Л.Т. // Жур. РХО им. Д.И. Менделеева. 2000. **44**. С. 40.
6. Маргулис М.А. // Усп. физ. наук. 2000. **170**. С. 263.
7. Бугаенко Л.Т. // Жур. РХО им. Д.И. Менделеева. 1990. **35**. С. 532.
8. Хайнике Г. Трибохимия. М., 1987.
9. Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е., Еришов Б.Г. Импульсный радиолит. М., 1980.
10. Kraus C.A. // J. Am. Chem. Soc. 1908. **30**. P. 1197.
11. Hart E.J., Boag J.W. // J. Am. Chem. Soc. 1962. **84**. P. 4090.
12. Пикаев А.К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М., 1969.
13. Харт Э., Анбар М. Гидратированный электрон. М., 1973.
14. Porter G. / Technique of Organic Chemistry. N.Y., 1963. P. 1055.
15. Hunt J.W., Bensasson R.V. // J. Chem. Phys. 1967. **46**. P. 4147.
16. Пикаев А.К. // Жур. РХО им. Д.И. Менделеева. 1990. **35**. С. 534.
17. Пикаев А.К., Кабакчи С.А. Реакционная способность первичных продуктов радиолитиза воды. Справочник. 1982.
18. Neta P., Huie R.E., Ross A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1990. **19**. P. 413.
19. Neta P., Huie R.E., Ross A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. **17**. P. 1027.
20. Buxton G.V., Sellers R.M. Complication of Rate Constants for the reactions of Metal Ions in Unusual Valency States. NBS. 1978.
21. Бырин В.Н., Котов А.А., Целемезкий В.А. // ЖФХ. 1980. **54**. С. 1545.
22. Силицын Н.И., Петросян В.И., Елкин В.А., Девятков Н.Д., Гуляев Ю.В., Бецкий О.В. // Биомедицинская радиоэлектроника. 1998. № 3. С. 5.
23. Гольданский В.И. Физическая химия позитрона и позитрония. М., 1968.
24. Vyakov V.M., Stepanov S.V. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1996. **210**. P. 371.
25. Борисова Е.Н., Бугаенко Л.Т., Бяков В.М., Поволоцкая О.С. // Хим. высок. энерг. 1981. **15**. С. 405.
26. Perfiliev Yu.D., Kulikov L.A., Bugaenko L.T., Babeshkin A.M., Afanasyov M.I. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. **38**. P. 2145.
27. Butyagin P.Yu. / Advances in Mechanochemistry: Physical and Chemical Processes under Deformation. Chemistry Reviews. 1998. **23**. P. 89.
28. Rassokhin D.N., Bugaenko L.T., Kovalev G.V. // Radiat. Phys. Chem. 1995. **45**. P. 251.
29. Бугаенко Л.Т., Вольф Е.Г., Калязин Е.П., Ковалев Г.В., Сизиков А.М. // Хим. высок. энерг. 1995. **29**. С. 456.
30. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. Новосибирск., 1991.
31. D.N. Rassokhin, G.V. Kovalev, L.T. Bugaenko. // J. Am. Chem. Soc. 1995. **117**. P. 344.

Поступила в редакцию 05.04.01