

# ЭТРОПИЙНАЯ АКТИВАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Петросян В.И.

**Аннотация.** Обсуждаются нетрадиционные пути активации химических реакций на основе управления спиновыми состояниями магнитными и резонансными электромагнитными полями.

**Введение в проблему.** В процессе химических реакций происходит преобразование веществ. Химические реакции – процессы энергоемкие. Чтобы их осуществлять – необходимо покрыть энергетический дефицит. На рис. 1 изображен энергетический путь химической реакции, где исходные вещества и продукты реакции ( $A+B$ ) и ( $AB$ ) разделены потенциальным энергетическим барьером ( $\Delta E$ ). На вершине барьера находится в метастабильном, переходном состоянии «активированный комплекс» ( $AK$ ) –  $(A-B)^*$ , который с квантовой частотой  $\nu = k_B T/h$  способен перейти в одну из потенциальных ям –  $A + B$  или  $AB$  (см. ниже).

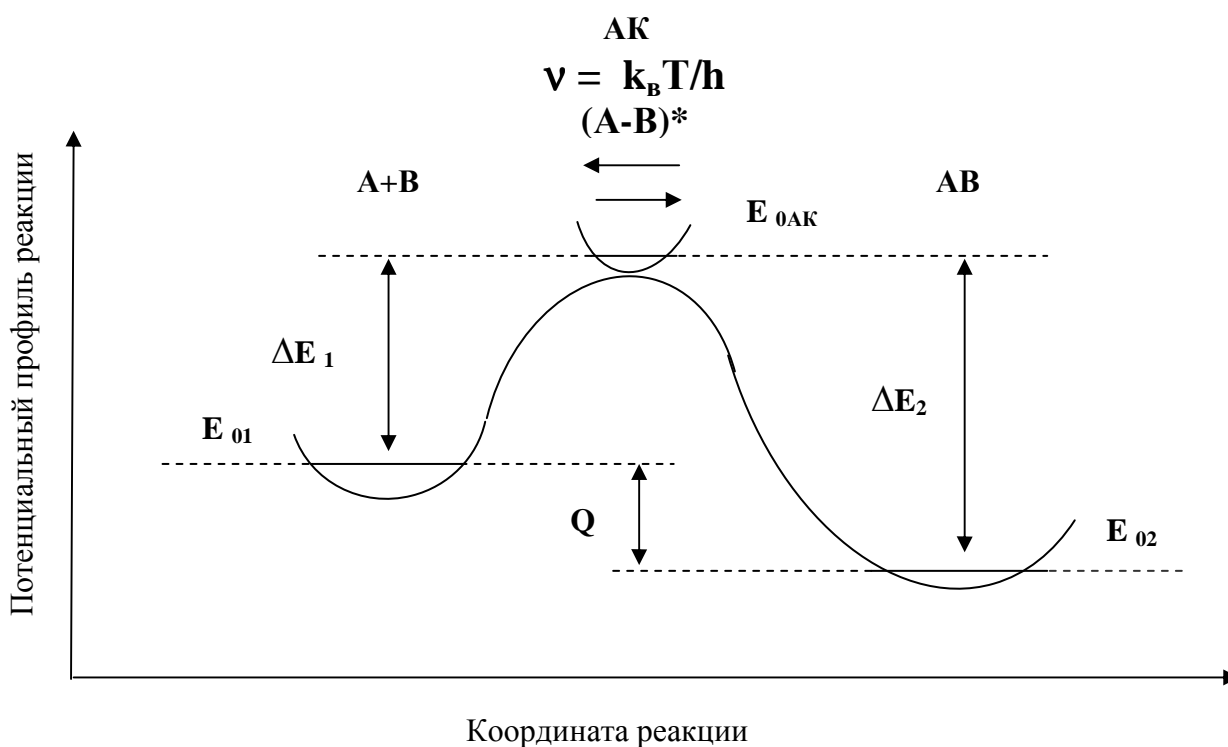


Рис. 1. Энергетическая схема химических реакций  $A+B \leftrightarrow AB$ :  $E_1, E_2$  – энергии активации прямой и обратной реакций,  $AK$  – активированный комплекс  $(A-B)^*$  (переходное состояние),  $E_{01}, E_{02}, E_{0AK}$  – нулевые уровни энергии,  $Q$  – тепловой эффект реакций,  $\nu = k_B T/h$  – частота квантовых колебаний активированного комплекса.

Для преодоления барьера необходимы высокие температуры, что требует больших энергозатрат. Чтобы их снизить, применяют различные способы активации

реакций, которые используются, например, в радиационной, фото-, лазеро-, плазменной и радиационной химии. К экономии энергии приводят также приемы снижения энергии активации путем, например, сольватации, комплексообразования, катализа, инициирования реакций молекулярными активаторами и адсорбцией.

**Энтропийный фактор.** Но существует еще дополнительные, принципиально иные, фактически, «беззатратные» возможности управления химическими процессами. Это - влияние магнитных полей и СВЧ электромагнитных полей [1], а в более общем подходе – использование роли энтропийного фактора. В энтропию, как меру информации о порядке молекулярной системы, вкладывается не только пространственная, но и временная компонента. Далее будут обсуждаться именно эти вопросы. Чтобы подойти к ним, воспользуемся положениями химической кинетики, и, в частности, теорией абсолютных скоростей реакций [2]. Для демонстрации энтропийных принципов достаточно рассмотреть простейшие реакции.

Например, в бимолекулярных реакциях синтеза из реагентов А и В образуется новое вещество АВ:



а в мономолекулярных реакциях разложения, наоборот, вещество АВ диссоциирует на компоненты А и В:



По теории абсолютных скоростей реакций скорости химических реакций определяются свободной энергией превращения Гельмгольца

$$\Delta F = - \Delta E - T\Delta S, \quad (3)$$

частотой прохождения потенциального барьера

$$v = \kappa T/h \quad (4)$$

и концентрациями исходных веществ -

для бимолекулярных реакций произведением концентраций [А][В]:

$$V = (T\kappa_B/h) \exp(-\Delta F/k_B T)[A][B] = (\kappa_B T/h) \exp(\Delta S/k_B) \exp(-\Delta E/kT)[A][B] \quad (5)$$

и для мономолекулярных реакций исходной концентрацией [А]:

$$V = (\kappa_B T/h) \exp(-\Delta F/kT)[A] = (\kappa_B T/h) \exp(\Delta S/k_B) \exp(-\Delta E/k_B T)[A]. \quad (6)$$

Здесь  $\Delta E$  – энергия активации,  $\Delta S$  – энтропия активации,  $k_B$  – тепловая константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура в  $K$ ,  $h$  – квантовая постоянная Планка.

Из уравнений (1), (2) хорошо просматривается влияние, о чем упоминалось вначале, энергетического фактора на ускорение химических реакций. Это или повышение температуры ( $T$ ) процесса, или энергетическая активация различными способами ( $\Delta E - \epsilon$ ), которые определяются множителем:

$$\exp(-\Delta E/k_B T). \quad (7)$$

Энтропийный фактор – это не требующий энергетических затрат ориентационный и синхронизирующий эффекты, выражаемые множителем:

$$\exp(\Delta S/k_B). \quad (8)$$

Энтропию можно представить из двух компонент порядка – пространственного  $\Delta S(x, y, z)$  и временного  $\Delta S(t)$ :

$$\Delta S(r, t) = \Delta S(x, y, z) + \Delta S(t), \quad (9)$$

определяемые формулой Больцмана-Планка:

$$\Delta S = k_B \ln W_s, \quad (10)$$

где  $W_s$  - статистическая вероятность состояний молекулярной системы (число значимых перестановок), которая для двухкомпонентной системы  $A, B$  преобразуется к виду:

$$W_s = (N_A + N_B)!/N_A!N_B!. \quad (11)$$

где  $N_A, N_B$  – концентрации реагентов.

Вначале рассмотрим пространственную часть и, конкретно, какое действие на реакционную способность оказывает внешнее магнитное поле.

**Спиновая эволюция в магнитном поле.** Кардинальным процессом в химических реакциях является спиновое взаимодействие валентных электронов реагентов. Если спины электронов параллельны ( $\Sigma s = 1$ ), то реакция не состоится, так как такое спиновое состояние несвязывающее. Для успешного осуществления реакции необходимо антипараллельное расположение спинов ( $\Sigma s = 0$ ), так как только в этом случае возможно появление связывающей спиновой пары электронов с образованием продуктов химической реакции. На рис. 2 эти спиновые состояния отображены.

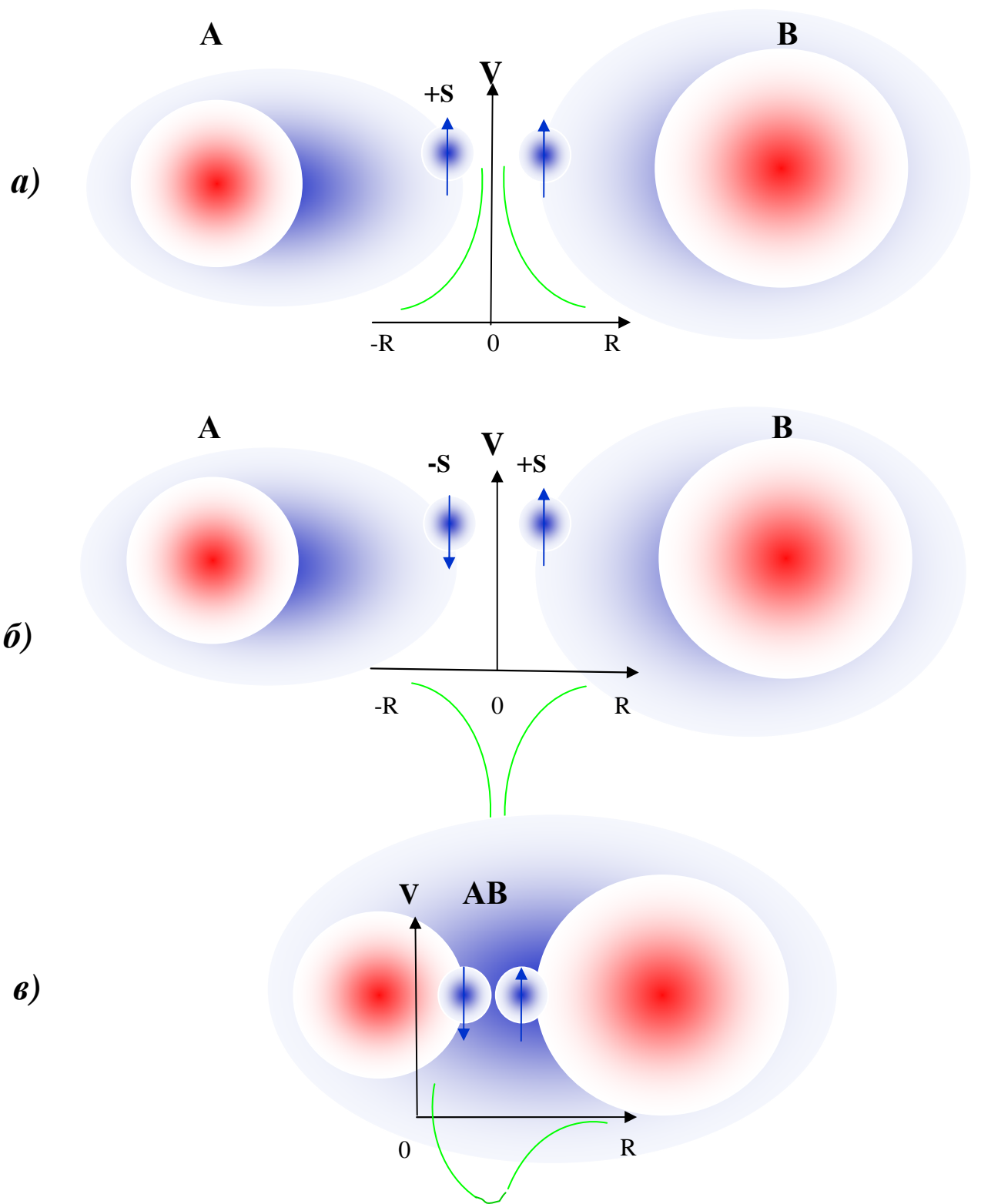


Рис. 2. Химическое взаимодействие атомов **A** и **B** при различной ориентации спинов (**s**) электронов: *a*) параллельная ориентация - потенциал  $V(R)$  отталкивающий (антисвязывающий), *б*) антипараллельная ориентация - потенциал  $V(R)$  притягивающий (связывающий), *в*) химическое соединение **AB** - потенциальная яма  $V(R)$ .

Без магнитного поля пространственная ориентация электронных спинов реагентов хаотична. Соответственно, случайными будут также элементарные акты реакций. В этом состоянии энтропия максимальна :

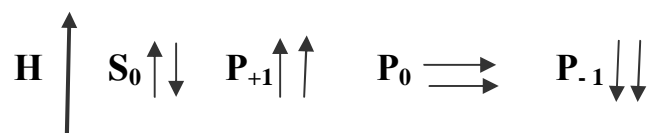
$$\Delta S_0 = k_B \ln[(N_A + N_B)! / (1!)^{N_A} (1!)^{N_B}] = k_B \ln(N_A + N_B)! \quad (11)$$

В магнитном поле ситуация коренным образом меняется. Теперь по принципу Паули возможны только две ориентации спинов – по полю и против поля. В результате такой пространственной анизотропии спинов энтропия молекулярной системы падает и вероятность реакционных актов реагентов с разнонаправленными спинами скачком увеличивается:

$$\Delta S_H = k_B \ln[(N_A + N_B)! / (\uparrow N_A!) (\downarrow N_B!) (\downarrow N_A!) (\uparrow N_B!)] \ll \Delta S_0, \quad (12)$$

где стрелки показывают направление спинов реагентов.

С этого момента вступает в активный процесс активированный комплекс. Именно в переходном состоянии, хотя время жизни активированного комплекса крайне мало -  $\tau \sim 10^{-9} - 10^{-10}$  сек, возникают синглет-триплетные состояния, «фильтрующие» элементарные химические акты. Возникают четыре спиновых состояния активированного комплекса относительно направления магнитного поля  $\mathbf{H}$  – синглетное  $S_0$  ( $\Sigma s = 0$ ) и триплетное  $P_{+1,0,-1}$  ( $\Sigma s = +1, 0, -1$ ) – рис. 3:



Без магнитного поля все четыре состояния энергетически неразличимы.

В магнитном поле вырождение снимается и уровни расщепляются согласно эффекту Зеемана.

Состояния  $S_0$  и  $P_0$  от магнитного поля не зависят, и их энергия совпадает и не меняется, а зеемановские энергетические уровни  $E_Z(P_{+1})$  и  $E_Z(P_{-1})$  расходятся в разные стороны от уровня  $E_Z(S_0)$ ,  $E_Z(P_0)$  по линейному закону:

$$E_Z(P_{+1}) = + \mu_B H, \quad (13)$$

$$E_Z(P_{-1}) = - \mu_B H,$$

где  $-\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл}$  – магнетон Бора,  $H$  – напряженность внешнего магнитного поля (Тл). На рис. 4 данная ситуация отражена.

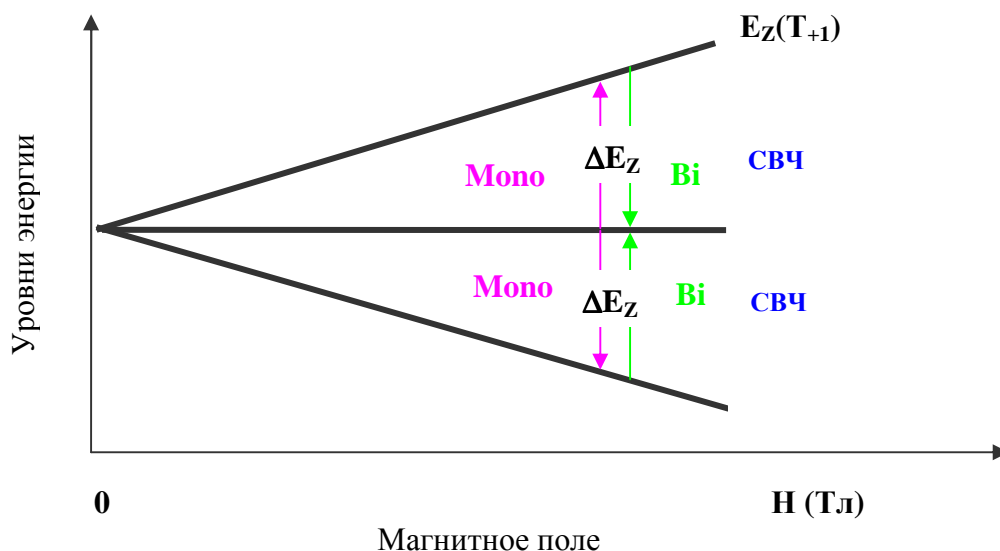


Рис. 4. Зеемановское расщепление энергетических уровней в магнитном поле и влияние СВЧ электромагнитного поля на триплет-синглетные переходы (см. [1]), **Bi** – переходы в бимолекулярных реакциях, **Моно** – переходы в ономолекулярных реакциях.

В магнитном поле происходит спонтанная «триплет-синглетная эволюция» [1]



переводящая активированный комплекс из нереакционного состояния в реакционное, ускоряющее реакцию. В то же время триплетные состояния  $T_{+1}$  и  $T_{-1}$  из «триплет-синглетной эволюции» выключены.

**Резонансное СВЧ поле.** Теперь настал момент применения резонансного электромагнитного поля:

Индукировать зеемановские переходы из неактивных состояний  $T_{+1}$  и  $T_{-1}$  в реакционно-способное  $S_0$



можно воздействием на реакционную систему резонансным электромагнитным полем.

Судя по малым временам жизни активированного комплекса ( $10^{-9} - 10^{-10}$  сек),

резонансные частоты должны находиться при заданном магнитном поле в диапазоне крайне высокой частоты (КВЧ)  $\sim 10^9 - 10^{10}$  ГГц.

Действительно, резонансная частота зеемановского расщепления энергетических уровней определяется известной формулой:

$$\nu_R = \Delta E_Z / h = \mu_B H / h = 1.4 \cdot 10^{10} \text{ Н Гц}. \quad (16)$$

Здесь  $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  Дж/Гц – постоянная Планка,  $H$  – напряженность магнитного поля ( $Tл = 10^4$  Э).

Оценки по формуле (16) дают значения: при  $H \sim 0.1 - 1$  Тл частота электромагнитного поля  $\nu_R \sim 10^9 - 10^{10}$  Гц, что по периоду колебаний сравнимо с временем жизни активированного комплекса. Для большей эффективности стимуляции реакций желательно перейти в более высокочастотный диапазон (КВЧ  $\nu_R \sim 10^{10} - 10^{11}$  Гц), но для этого потребуются и более сильные магнитные поля ( $H \sim 1 - 10$  Тл), что технически более сложно.

Предшествующее обсуждение роли магнитных полей в химии относилось к **бимолекулярным реакциям**. В результате получен вывод, что магнитное поле способно ускорить химический процесс по двум путям: с одной стороны, магнитное поле снижает общую энтропия молекулярной системы, а с другой стороны, совместно с СВЧ электромагнитным полем стимулирует «триплет-синглетную эволюцию», то есть переход из нереакционного состояния с параллельными спиновыми парами в реакционное с антипараллельными спиновыми парами реагентов.

**В мономолекулярных реакциях** к спиновым парам требование прямо противоположное. Теперь для ускорения реакции нужно возбудить переход по месту разрыва молекул из антипараллельного (связывающего) состояния спиновой пары в параллельное (несвязывающее) (см. рис. 2). Только в этом случае произойдет распад молекулы. Параметры полей при этом остаются прежними (см. рис. 3).

**Синхронизация процесса.** Обращает на себя внимание еще один аспект - влияние на скорость реакций временной компоненты энтропии  $\Delta S(t)$ . Главным здесь может выступить эффект частотно-фазовой синхронизации спиновых состояний молекулярной системы.

В работах [3, 4] показана роль этого эффекта. Частотно-фазовая синхронизация естественным образом достигается в резонансном состоянии. Нет необходимости объяснять, что резонанс состояний может привести к коллективности химического процесса и, соответственно, к увеличению выхода продукта. Резонансное состояние системы – это особая термодинамическая фаза с минимальной энтропией, и переход в нее представляется фазовым переходом второго рода.

Чтобы возбудить резонансное состояние, достаточно воздействовать на систему монохроматическими, линейно поляризованными относительно магнитного поля резонансными электромагнитными волнами.

Временна́я часть энтропии легко находится по общим формулам (10), (11), где компонентами являются резонирующая ( $N_R$ ) и нерезонирующая ( $N - N_R$ ) доли системы ( $N$ ):

$$\Delta S(t)_R = k_B \ln(N)! / N_R!(N - N_R)! \quad (17)$$

и легко видеть, что при полном резонансе ( $N = N_R$ ) всей системы временна́я часть энтропии минимальна. В сравнении с энтропией нерезонирующей системы:

$$\Delta S(t)_0 = k_B \ln(N)! \quad (18)$$

энтропия резонирующей системы значительно ниже:

$$\Delta S(t)_R \ll \Delta S(t)_0 \quad (19)$$

**Заключение.** Обращаясь к исходным формулам (5), (6) скоростей реакций и их зависимости от величины энтропии, можно констатировать, что дополнительно к энергетическим существуют энтропийные способы управления химическими реакциями. **Наиболее эффективными представляются селективные воздействия на спиновые состояния магнитными и резонансными электромагнитными волнами СВЧ и КВЧ диапазонов.**



## **Литература.**

1. Бучаченко А. Л. Магнитный сценарий химической реакции. – Наука и человечество. М.: Знание, 1990.
2. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. – Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ, 1948.
3. Петросян В.И., Гуляев Ю.В., Житенева Э.А., Елкин В.А., Сеницын Н.И. Резонанс молекулярной системы как термодинамическое фазовое состояние. - Радиотехника и электроника, 1998, т. 43, №7.
4. 19. Петросян В.И., Сеницын Н.И., Елкин В.А. Люминесцентная трактовка «СПЕ-эффекта». - Биомедицинские технологии и радиоэлектроника, 2002, №1.