

А. В. ВАННИКОВ, Е. И. МАЛЬЦЕВ, Н. А. БАХ

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ТОКИ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ РАДИОЛИЗЕ КЕТОНОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 3 VI 1970)

Для понимания механизма радиационно-химических процессов, протекающих при облучении органических жидкостей, наряду со скоростной абсорбционной спектроскопией, большое значение имеет измерение релаксационных токов при импульсном облучении, а также сочетание этих двух методов. Исследование такого рода было проведено на примере кетонов, главным образом метилэтилкетона (МЭК), относительно которых имеются данные о значительном участии ионов в радиационных процессах (¹).

МЭК марки хроматографически чистый перед измерениями многократно переконденсировался в высоком вакууме. Измерения проводились в различных ячейках, одна из которых показана на рис. 1. Электрическое поле, пучок быстрых электронов и луч света, проходивший сквозь рабочий объем ячейки через окна из оптического кварца, располагались во взаимно перпендикулярных направлениях. Импульс электронов (4 Мэв) имел длительность 2,5 мсек. Короткоживущее оптическое поглощение регистрировалось на установке, описанной ранее (²). Измерения релаксационных токов проводились при приложении к ячейке постоянной разности потенциалов. В отдельных опытах импульс напряжения прикладывается к ячейке одновременно или с задержкой по отношению к возбуждающему импульсу электронов. После катодного повторителя электрический сигнал усиливался и фотографировался с экрана осциллографа. Если для неполярных жидкостей метод измерения релаксационных токов хорошо известен, то в случае полярных жидкостей,

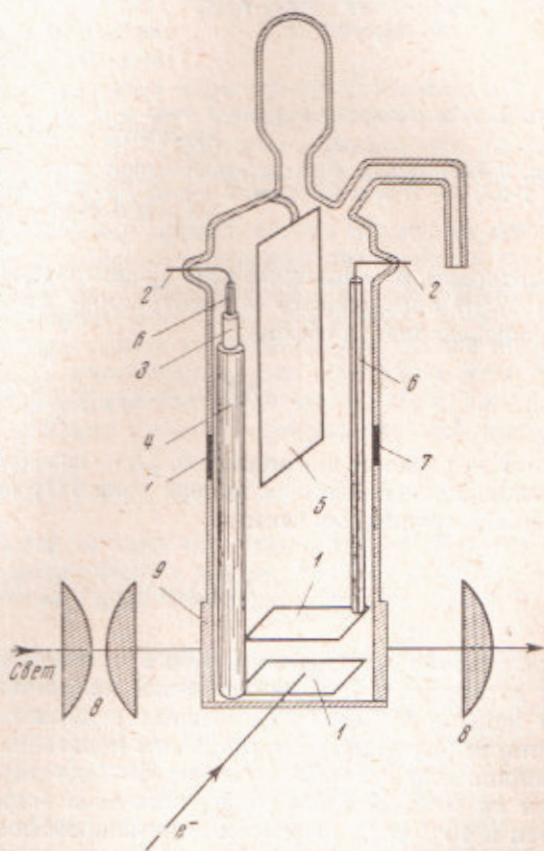


Рис. 1. Измерительная ячейка. 1 — платиновые электроды, 2 — выводы, 3, 4, 6 — экранировка измерительного вывода, 5 — экран между высоковольтным и измерительным выводами, 7 — переход кварц — стекло, 8 — оптические линзы, 9 — оптические кварцевые окна

обладающих значительным темновым зарядом, для его применения необходимо специальное обоснование. Это было сделано в работе (3), в которой показано, что, с точностью до члена $(1 + 2 \frac{d}{L} \frac{\epsilon_0}{\epsilon_1})$ (ϵ_0 и ϵ_1 — диэлектрические проницаемости плотной части двойного слоя и жидкости, L — расстояние между плоскостями наибольшего приближения ионов к

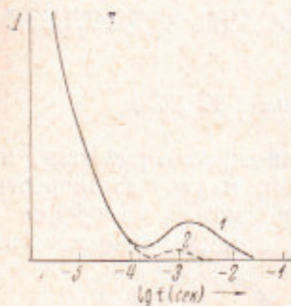


Рис. 2

Рис. 2. Релаксационная кривая тока в МЭК: 1 — деаэрированный образец, 2 — в присутствии кислорода

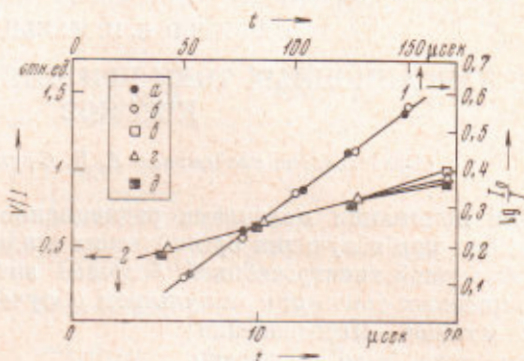


Рис. 3

Рис. 3. Начальный спад релаксационной кривой. 1 — доза $3,5 \cdot 10^{15}$ эв/см², а — $E = 1 \cdot 10^3$, б — $E = 2 \cdot 10^3$ в/см, 2 — доза $8,1 \cdot 10^{16}$ эв/см², в — $E = 1 \cdot 10^3$, г — $E = 1,5 \cdot 10^3$, д — $E = 2 \cdot 10^3$ в/см

электродам, d — толщина слоя Гельмгольца), ток в нулевой момент времени $\Delta I(0)$ определяется концентрацией заряженных частиц C_{k0} , томогенно распределенных в объеме:

$$\Delta I(0) = \frac{e^2 V}{k T L} \sum_{k=1}^N Z_k^2 D_k C_{k0}, \quad (1)$$

где V — разность потенциалов, D_k — коэффициент диффузии, заряд ионов k -типа. Релаксационная кривая тока $I(t)$ определяется текущей концентрацией заряженных частиц:

$$\Delta I(t) = \frac{e^2 V}{k T L} \sum_{k=1}^N Z_k^2 D_k C_k(t) \quad (2)$$

при условии, что толщина слоя Гуи значительно меньше расстояния между электродами и что характерное время самой медленной реакции t_0 много меньше времени образования двойного слоя. Импульсные измерения темновой проводимости жидкости показали, что при наложении импульсов напряжения длительностью от 10^{-6} до 10^{-1} сек. ток уменьшается менее чем на 10%. Так как релаксация тока (см. рис. 2) полностью заканчивается к 10^{-1} сек., то условие применимости уравнения (2) выполняется и вид релаксационной кривой не связан с приэлектродными эффектами, а определяется реакциями заряженных частиц в объеме. Из импульсных измерений концентрация темновых зарядов в жидкости составляла $\sim 10^{16}$ см⁻³. Релаксационная кривая имеет сложный вид, при этом, как видно из рис. 3, при дозах $< 10^{16}$ эв/см² за импульс исчезновение зарядов на начальном участке идет по первому порядку, а при дозах $\sim 10^{17}$ — по второму.

Константа рекомбинации заряженных частиц, имеющих длину свободного пробега значительно меньшую кулоновского радиуса, выражается как

$$K_2 = 4\pi (D_+ + D_-) e^2 / \epsilon_1 k T, \quad (3)$$

где α — константа, характеризует эффективность соударений. Подставляя в (3) $D_+ + D_- = 3,8 \cdot 10^{-5}$ см²/сек., рассчитанные из величин подвижности (4), и принимая $\alpha = 1$, получаем $K_2 = 0,9 \cdot 10^{11}$ л/моль·сек., что близко к экспериментально найденному значению $1,8 \pm 0,5 \cdot 10^{11}$, полученному из релаксационной кривой с использованием выхода свободных зарядов в МЭК 0,84 на 100 эв (4). Если доза в импульсе невелика, то концентрация, например, отрицательно заряженных частиц Δn_- , возникших при прохождении импульса электронов, мала по сравнению с темновой $n_+ = n_- = n$ (при дозе $< 10^{16}$ эв/см³, $\Delta n < 10^{14}$, $n \approx 10^{15}$ см⁻³). Принимая во внимание, что $D/\mu = kT/e$ и $\sigma = ne(\mu_+ + \mu_-)$ (σ — проводимость, μ — подвижность):

$$-d\Delta n_- / dt = K_2 \Delta n_- (\Delta n_+ + n_+) \approx K_2 \Delta n_- n_+ = K_1 \Delta n_-, \quad (4)$$

где $K_1 = K_2 n_+ = \alpha \sigma 4\pi / \epsilon_1$. Значение константы рекомбинации K_1 , рассчитанное из измерений электропроводности МЭК при $\alpha = 1$, равно $8 \cdot 10^4$ сек⁻¹. Релаксационные токи пропорциональны приложенной разности потенциалов на любом участке релаксационной кривой. Для начального спада это видно из рис. 3. Другими словами, при данных условиях эксперимента электрическое поле не оказывает влияние на протекание радиационно-химических процессов.

Возрастание тока на релаксационной кривой можно объяснить дополнительным образованием свободных ионов, например при распаде комплексов, постулированных в работе (4). Рекомбинация вторично образовавшихся ионов приведет к прохождению тока через максимум с последующим падением до нуля. Экспериментальная релаксационная кривая может иметь вид, приведенный на рис. 2, в том случае, если константы рекомбинации на начальном участке и после максимума различны. Константа рекомбинации, рассчитанная по второму спаду на релаксационной кривой по уравнению (3):

$$K_2' \approx e^2 V (D_+ + D_-) / I(t) k T L t, \quad (5)$$

равна $3 \cdot 10^9$ л/моль·сек., т. е. на порядок меньше, чем константа, определенная по начальному спаду. Это может быть в случае, если заряженные частицы, образующиеся под действием излучения и при распаде комплекса, имеют различную природу.

Действительно, методом импульсного радиолиза с оптической регистрацией в МЭК было обнаружено короткоживущее поглощение с максимумом при 900 мμ, соответствующее начальному участку релаксационной кривой, спектр которого приведен на рис. 4. В атмосфере кислорода поглощение исчезает. Добавление в систему антрацена акцептора электронов приводит к исчезновению поглощения с $\lambda_{\max} = 900$ мμ и появление нового поглощения в более коротковолновой области ($\lambda_{\max} 730$ мμ), характерного для антраценд-иона. При совместном присутствии в жидкости антрацена и кислорода никакого поглощения не обнаружено. Длинноволновое поглощение не было обнаружено в симметричных кетонах — ацетоне и диметилкетоне. Результаты исследования позволяют предположить, что приведенный на рис. 4 спектр принадлежит сольватированному электрону. При выходе свободных зарядов в МЭК 0,84 величина коэффициента экстинкции оказывается равной $\sim 9 \cdot 10^3$ л/моль·см. Сольватированный электрон гибнет при рекомбинации с положительным ионом, так как его исчезновение по оптическим измерениям происходит по реакции второго порядка, и константа рекомбинации равна $1,2 \cdot 10^{11}$ л/моль·сек., что полностью совпадает с константой, полученной из электрических измерений. Рассмотр-

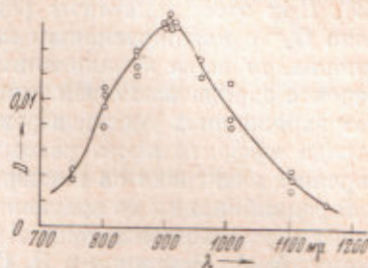


Рис. 4. Спектр короткоживущего оптического поглощения в дезаэрированном МЭК

ренное выше различие в константах рекомбинации невозможно объяснить уменьшением коэффициента диффузии ионизированных молекул кетона по сравнению с сольватированным электроном, так как это величины одного порядка, о чем говорит совпадение начального участка релаксационной кривой в присутствии кислорода и в вакууме (рис. 4). По-видимому, различие в константах рекомбинации связано с уменьшением α в формуле (3). При этом константы рекомбинации сольватированного электрона и иона O_2^- с положительным ионом близки. Когда рекомбинируют ион-радикалы, то из-за локализации заряда на определенных участках молекул перенос заряда возможен лишь при благоприятном взаимном расположении заряженных участков рекомбинирующих молекул. В присутствии кислорода эффективность рекомбинации ионов увеличивается либо за счет переноса электрона на кислород, либо за счет облегчения внутрикомплексной рекомбинации по сравнению с распадом комплекса на ионы, что и приводит к уменьшению тока. Авторы выражают благодарность А. М. Бродскому, А. А. Черненко и Э. Г. Винклеру за полезное обсуждение результатов.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Ревина, Г. Л. Борисенко и др., ДАН, 191, 845 (1970). ² В. Н. Шубин, В. А. Жигунов и др., ДАН, 174, 416 (1967). ³ А. А. Черненко, Э. Г. Винклер, ДАН, 195, № 3 (1970). ⁴ А. В. Ванников, Е. И. Мальцев, Хим. высоких энергий, 5, № 2 (1971).