

С. Я. ИШЕЖЕЦКИЙ, А. А. ОВЧИННИКОВ, Л. П. ТРАХТЕНБЕРГ

О ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ ФОТОРАДИАЦИОННОГО ЭФФЕКТА

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 9 IX 1975)

В работах (¹⁻³) изложены данные о фоторадиационных процессах образования и превращения свободных радикалов и описаны некоторые особенности комбинированного действия ионизирующей радиации и света.

В работе (¹) дано решение уравнений, описывающих кинетику фоторадиационных процессов в условиях, когда отсутствует рождение радикалов под действием света. Было показано, что для высокомолекулярных веществ, в согласии с опытом, концентрация стабилизированных радикалов при различных режимах облучения соответствует следующей последовательности:

$$R_e > R_{e+h\nu} > R_{e,h\nu}, \quad (1)$$

где R_e , $R_{e+h\nu}$, $R_{e,h\nu}$ — концентрации стабилизированных радикалов при облучении быстрыми электронами, при одновременном действии ионизирующего излучения и света и при последовательном облучении этими видами излучения. Однако в ряде случаев (^{2, 3}) наблюдались соотношения

$$R_{e+h\nu} > R_e, R_{e,h\nu}. \quad (2)$$

Этот результат не мог быть объяснен действием света только на стабилизированные радикалы (рекомбинация радикалов под действием света). Очевидно, следует учесть образование радикалов при воздействии света на другие нестабильные частицы, которые образуются при облучении. В настоящее время отсутствуют данные, позволяющие точно выяснить все возможные механизмы таких процессов. Однако в одном случае удалось выяснить такой механизм, состоящий в образовании радикалов под воздействием света на электроны, захваченные в ловушках в γ -облученных замороженных спиртах (⁴). В статье (³) этот механизм привлекается для объяснения соотношения (2). Согласно этому механизму, эффект одновременного действия проявляется в том, что после того, как электроны, захваченные в ловушках, возбуждаются светом и реагируют с молекулами, на их место в ловушки захватываются новые электроны и т. д. Такой процесс происходит непрерывно в течение всего времени одновременного облучения. При последовательном облучении, ввиду отсутствия свободных электронов во время облучения светом, возможен только однократный процесс. Из приведенных (^{2, 3}) данных следует, что максимальная экспериментально полученная величина отношения $R_{e+h\nu}/R_e \approx 2$.

В настоящей работе рассмотрен еще один возможный механизм образования радикалов, обусловленный действием света на короткоживущие частицы, образующиеся при облучении вещества ионизирующим излучением. В отличие от предыдущего, рассматриваемый механизм может привести к значительно большим величинам отношения $R_{e+h\nu}/R_e$, которое может достигать значений $\sim 10-10^3$. Рассматривается процесс диссоциации или реакции под действием света молекул, возбуждаемых электронным ударом, на метастабильный триплетный уровень. Данные о возбуждении молекул на нижний триплетный уровень под действием ионизирующего излучения представлены в обзоре (⁵). Как известно (⁶), эти молекулы мо-

гут вступать в реакцию, только находясь на верхних возбужденных уровнях, на которые они попадают в результате ступенчатого поглощения двух квантов.

Можно предположить, что в случае фоторадиационного процесса имеет место также ступенчатое возбуждение высшего триплетного уровня, причем первый метастабильный уровень заселяется при действии ионизирующей радиации ⁽⁵⁾, а высший — при последующем поглощении кванта света. Выясним, какое увеличение концентрации радикалов можно ожидать при одновременном облучении относительно облучения только ионизирующим излучением. Уравнения, описывающие кинетику накопления радикалов при одновременном облучении, следующие:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= k_1 I + (A_{21} + B_{21} j) n_2 - (A_{10} + A_{10}^e + B_{21} j) n_1, \\ \frac{dn_2}{dt} &= k_2 I + B_{21} j n_1 - (A_{21} + B_{21} j + k_3) n_2 - (A_{21}^e) n_2, \\ \frac{dR_{e+h\nu}}{dt} &= k_3 n_2, \end{aligned} \quad (3)$$

здесь n_1 и n_2 — населенности нижнего и верхнего триплетных уровней молекул; k_1 и k_2 — константы скорости заселения этих уровней под действием ионизирующего излучения; A_{10} и A_{21} — вероятности (в единицу времени) переходов $1 \rightarrow 0$ и $2 \rightarrow 1$; B_{21} — коэффициент экстинкции нижнего триплетного уровня (T -поглощение ⁽¹⁾); A_{10}^e , A_{21}^e — скорость дезактивации нижнего и верхнего триплетного уровня тепловыми электронами; k_3 — константа скорости химической реакции; I , j — интенсивности ионизирующего излучения и света.

Учитывая, что через время $t \sim 1/(A_{10} + A_{10}^e)$ n_1 и n_2 приобретут стационарные значения (время жизни триплетного состояния в твердой фазе ~ 1 сек.), получаем для концентрации радикалов на линейном участке кривой накопления

$$R_{e+h\nu} = k_3 \frac{[(k_1 + k_2) I B_{21} j + k_2 I (A_{10} + A_{10}^e)] t}{(A_{21} + B_{21} j + A_{21}^e + k_3) (A_{10} + A_{10}^e) + B_{21} j k_3}. \quad (4)$$

При облучении только ионизирующим излучением, концентрация радикалов равна

$$R_e = k_3 \frac{k_2 I t}{A_{21} + A_{21}^e + k_3}. \quad (5)$$

Поделив выражение (4) на (5) и учитывая, что $B_{21} j$, $A_{21}^e \ll A_{21}$, находим

$$R_{e+h\nu}/R_e \simeq 1 + \frac{1 + (k_1/k_2) - \Phi}{(A_{10} + A_{10}^e)/(B_{21} j) + \Phi}, \quad \Phi \simeq \frac{k_3}{A_{21} + k_3}, \quad (6)$$

здесь Φ — квантовый выход химической реакции образования радикалов.

Из выражения (6) следует, что отношение $R_{e+h\nu}/R_e$ зависит от соотношения интенсивностей I и j ($A_{10}^e = \langle \sigma_{10} n_e v_e \rangle$; σ_{10} — сечение неупругого столкновения электрона с возбужденной молекулой; $n_e(I)$, v_e — концентрация и скорость тепловых электронов, опустошающих нижний триплетный уровень).

Таким образом, изменяя интенсивности или вводя акцепторы электронов, можно изменять величину отношения (6). Если величина $(A_{10} + A_{10}^e)/B_{21} j$ не превышает Φ , то можно ожидать увеличения концентрации радикалов приблизительно в $1/\Phi$ раз, так как $k_1/k_2 \approx 1$ и $1/\Phi \gg 1$. Если же эта величина будет значительно больше Φ , то выражение (6) преобразуется в

$$R_{e+h\nu}/R_e \simeq 1 + \frac{B_{21} j}{A_{10} + A_{10}^e} \left(1 + \frac{k_1}{k_2} \right). \quad (7)$$

Оценим величину $R_{e+h\nu}/R_e$ при значениях интенсивности $I = 2 \cdot 10^4$ рад/сек и мощности лампы 500 вт. Полагая $\sigma_{10} \simeq 10^{-18}$ см², $v_e \simeq 10^7$ см/сек,

$n_e \simeq 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $B_{21} \simeq 4 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$, $k_1 \simeq k_2$ и подставляя эти значения в выражение (7), получаем $R_{e+h\nu}/R_e \simeq 10$.

Если в облучаемом веществе содержатся акцепторы электронов с сечением захвата $\sigma \simeq 10^{-15} \text{ см}^2$ и концентрацией 0,1% ($n_a \simeq 10^{19} \text{ см}^{-3}$), то через возбужденные триплетные состояния может быть достигнуто максимальное увеличение концентрации радикалов в $1/\Phi$ раз, т. е. $R_{e+h\nu}/R_e \simeq 10-10^3$ *.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
2 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. K. Milinchuk, G. S. Zhdanov, S. Ja. Pshezhetskii, Proc. Third Tihany Symp. Rad. Chem., Budapest, 1972, p. 1077. ² С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов и др., Intern. J. Radiat. Phys. Chem., v. 6, 159 (1974). ³ С. Я. Пшежецкий, Журн. Всесоюзн. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, т. 20, № 1, 84 (1975). ⁴ В. С. Червоненко, Канд. дисс., М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973. ⁵ A. Singh, Rad. Res. Rev., v. 4, № 1 (1972). ⁶ X. С. Багдасарьян, Э. А. Силицына, В. И. Муромцев, ДАН, т. 153, 374 (1963). ⁷ Ю. Н. Кирюхин, Канд. дисс., М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1972.

* Величины Φ порядка $10^{-1}-10^{-3}$ были получены в работе (7) при исследовании фотохимических реакций со ступенчатым поглощением двух квантов.