

# УСПЕХИ ХИМИИ

т. XXXI

1962 г.

Вып. 2

## МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ПРИ РАДИОЛИЗЕ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

B. A. Кронгауз

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Перенос энергии при радиолизе жидких смесей . . . . .	222
2. Перенос энергии при радиолизе разбавленных растворов . . . . .	231

### 1. ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ

Химическое действие ионизирующего излучения на вещества состоит в том, что при поглощении энергии излучения образуются ионы и возбужденные молекулы, способные к дальнейшим химическим превращениям. Распад или какое-нибудь иное превращение ионов и возбужденных молекул, происходящее с разрывом или образованием новой химической связи, называют «первичным» радиационно-химическим процессом, а образующиеся продукты (например, ионы, свободные радикалы или валентнонасыщенные молекулы) — первичными продуктами радиолиза. Первичные продукты радиолиза могут взаимодействовать друг с другом или с другими молекулами, давая вторичные продукты.

В отличие от света, ионизирующее излучение поглощается веществами неизбирательно, так как поглощающая способность веществ по отношению к излучению определяется их электронной плотностью, т. е. количеством электронов в единице объема. Поэтому обычно принимают, что при действии ионизирующего излучения на многокомпонентные системы энергия излучения, поглощаемая каждым компонентом, пропорциональна его электронной доле в смеси. Электронная доля данного компонента ( $\epsilon_i$ ) определяется выражением:

$$\epsilon_i = \frac{n_i e_i}{\sum_i n_i e_i} \quad (1)$$

где  $n_i$  — молярная доля  $i$ -го компонента в смеси,  $e_i$  — количество электронов в молекуле этого компонента.

В соответствии с этим для радиолиза многокомпонентных смесей можно сформулировать правило аддитивности (усреднения), согласно которому выход первичных продуктов радиационно-химического превращения каждого из компонентов смеси должен быть пропорционален электронной доле компонента.

Правило аддитивности было подтверждено при изучении радиолиза бинарных смесей некоторых органических жидкостей (бензол — толуол<sup>1</sup>, метилметакрилат — этилацетат<sup>2</sup>, метилметакрилат — стирол<sup>3</sup>, циклопентан — циклогексан<sup>4</sup> и т. д.).

Мучини и Шулер<sup>4</sup>, исследовавшие радиолиз смесей циклопентан — циклогексан, показали, что в присутствии йода, взаимодействующего с циклогексильным и циклопентильным радикалами, образующимися при радиолизе, выходы циклопентилийодида и циклогексилийодида пропорциональны электронным долям соответствующих углеводородов. При боль-

шой мощности дозы ( $\sim 2 \cdot 10^5$  рад/сек) выходы циклопентилцикlopентана, циклогексилцикlopентана и циклогексилциклогексана соответствуют правилу аддитивности, если предположить, что при этой мощности дозы рекомбинация первично образующихся радикалов протекает быстрее, чем их взаимодействие с молекулами углеводородов.

В то же время было обнаружено, что при радиолизе многих бинарных смесей правило аддитивности не соблюдается. Так, Манион и Бартон<sup>1</sup>, исследуя зависимость радиационного выхода \* водорода  $G(H_2)$ , от состава смеси циклогексан — бензол, установили, что  $G(H_2)$  резко снижается с увеличением доли бензола в растворе. Если принять, что водород, выделяющийся при радиолизе смеси циклогексан — бензол, образуется либо в результате первичного распада возбужденных молекул, например,



либо при взаимодействии атомарного водорода, образующегося при первичном распаде с молекулами углеводородов, то выход водорода равен выходу возбужденных молекул углеводородов, распадающихся с выделением  $H_2$  и  $H$ . Следовательно, согласно правилу аддитивности, следует ожидать, что  $G(H_2)$  должен линейно уменьшаться с увеличением электронной доли более радиационно устойчивого компонента — бензола. Более быстрое уменьшение  $G(H_2)$ , чем это следует из аддитивной схемы, было объяснено авторами тем, что энергия излучения, первично поглощаемая циклогексаном, передается затем бензолу, молекулы которого дезактивируются с большей вероятностью.

Вообще говоря, перенос энергии от менее радиационно устойчивого компонента к более стабильному обычно приводит к повышению радиационной стойкости всей системы — так называемая «защита по типу губки». При этом зависимость выхода первичных продуктов радиолиза от состава смеси должна описываться кривой типа III на рис. 1. Кривая III соответствует переносу энергии от более устойчивого к излучению компонента к менее устойчивому А. Иногда при этом, кроме сенсибилизации распада А, происходит также уменьшение выхода разложения В — «жертвенная защита»<sup>1</sup>.

Так как при радиолизе образуются ионы и возбужденные молекулы, то передача энергии может осуществляться как за счет переноса заряда, так и за счет переноса энергии электронного возбуждения от молекул одного компонента к молекулам другого по схеме:



Обычно считают, что необходимым условием передачи энергии является  $E_A \geq E_B$ , где  $E_A$  и  $E_B$  — низшие уровни электронного возбуждения молекул донора и акцептора энергии. Перенос заряда может происходить лишь при соблюдении соответствующего неравенства потенциалов ионизации.

\* Радиационным выходом называется количество молекул вещества, образовавшихся или разложившихся при поглощении исходным веществом 100 eV энергии.

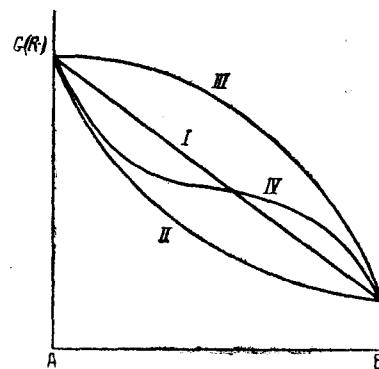


Рис. 1. Типичные кривые зависимости выхода первичных продуктов радиолиза от состава бинарных смесей

Ввиду того, что на выход водорода, образующегося при радиолизе смесей циклогексан — бензол, могут влиять различные вторичные реакции, в частности, реакция



интерпретация полученных в работе данных в значительной степени неоднозначна. Для выяснения роли вторичных химических процессов в уменьшении выхода водорода Бартон и Патрик<sup>6,7</sup> исследовали радиолиз смесей бензол — бензол — D<sub>6</sub>. Было показано, что даже если учсть реакцию (4), характер зависимости  $G(\text{H}_2)$  от состава смеси циклогексан — бензол существенно не изменится.

В работе Фримэна<sup>8</sup>, кроме водорода, определялись выходы циклогексана, дициклогексила, циклогексилциклогексадиена и других продуктов радиолиза смеси циклогексан — бензол. Выходы всех определявшихся продуктов, за исключением циклогексилциклогексадиена, снижались с увеличением электронной доли бензола гораздо быстрее, чем следует из линейного закона. Рассматривая возможные реакции образования этих продуктов из первичных продуктов радиолиза, Фримэн также приходит к выводу, что возбужденные молекулы циклогексана могут дезактивироваться, передавая энергию бензолу. Однако часть возбужденных молекул циклогексана, которые распадаются на радикалы, дающие затем циклогексилциклогексадиен, по-видимому, не дезактивируются бензолом, так как для этого продукта соблюдается линейная зависимость от состава смеси. Таким образом, автор приходит к выводу о существовании двух видов возбужденных молекул циклогексана. Это предположение подтверждается, по-видимому, и данными Геймана<sup>9</sup>, который обнаружил, что при увеличении электронной доли бензола в смеси от 0,1 до 1 выход фенилциклогексана уменьшается линейно от 0,2 до 0.

Следует отметить, что в некоторых других смесях также обнаружено соблюдение правила аддитивности для одних продуктов и несоблюдение его для других. Так, в смеси толуол — бензол<sup>1</sup> найдена линейная зависимость выхода от состава для H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, а для ацетилена и этилена правило аддитивности не соблюдается. Марион и Бартон, исследовавшие эту смесь, объясняют это тем, что первые два вещества образуются в результате распада возбужденных молекул, а два вторых — при разложении ионизированных молекул. По-видимому, при радиолизе происходит перенос заряда от бензола к толуолу, а переноса энергии возбуждения не происходит.

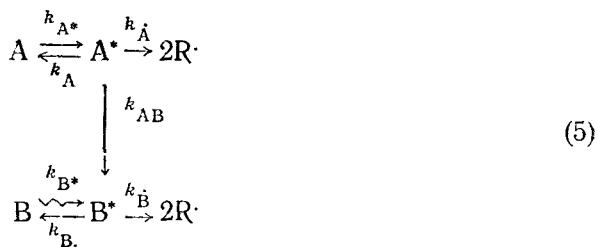
Аналогичные результаты получены в той же работе для системы циклогексан — бензол. В смесях пропионовый альдегид — бензол D<sub>6</sub><sup>6</sup> линейная зависимость соблюдается для таких продуктов, как CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, но не соблюдается для C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Шулер и сотрудники<sup>10</sup> определили выходы первичных свободных радикалов из смеси циклогексан — бензол. В качестве акцептора радикалов был использован йод. Выход радикалов определяли по расходу йода, взаимодействующего с радикалами по схеме R· + J<sub>2</sub> → RJ + J.

Для выхода свободных радикалов Шулер и сотрудники получили кривую типа II в соответствии с данными Бартона.

Интересно оценить эффективность переноса энергии от циклогексана к бензолу. Рассмотрим следующую кинетическую схему образования радикалов или других первичных продуктов при радиолизе двухкомпонентной смеси\*

\* В предложенной схеме сделаны некоторые упрощающие предположения. В частности, принимается, что возбужденные молекулы, образующиеся при переносе энергии от A к B и при прямом действии излучения, кинетически идентичны. Для процессов, включающих перенос заряда, применимо аналогичное рассмотрение.



Исходя из условия стационарности для протекающих при радиолизе процессов, можно написать

$$\begin{aligned}
 I k_{A^*} \epsilon_A &= k_A [A^*] + k_{\dot{A}} [A^*] + k_{AB} [A^*][B] \\
 I k_{B^*} \epsilon_B &= k_B [B^*] + k_{\dot{B}} [B^*] - k_{AB} [A^*][B]
 \end{aligned} \quad (6)$$

Левые части уравнений (6) выражают скорости образования возбужденных молекул  $A^*$  и  $B^*$  (в мол/л сек), при прямом действии излучения с мощностью дозы  $I$  eV/l сек. В правых частях уравнений суммированы скорости элементарных реакций, в которых эти возбужденные молекулы принимают участие.

Отсюда нетрудно получить

$$\frac{G_a(A)}{G_a(A) + G_a(B) - G(R\cdot)} = \frac{1}{1-\nu} \left( 1 + \frac{k_A + k_{\dot{A}}}{k_{AB}} \frac{1}{[B]} \right), \quad (7)$$

где  $G_a(A) = \frac{100 k_{A^*} \epsilon_A N}{k_A + k_{\dot{A}}}$  и  $G_a(B) = \frac{100 k_{B^*} \epsilon_B N}{k_B + k_{\dot{B}}}$  — радиационные выходы радикалов при радиолитическом распаде компонентов  $A$  и  $B$ , рассчитанные, исходя из правила аддитивности ( $N$  — число Авогадро);  $G(R\cdot)$  — выход радикалов, определенный из опыта;

$$\nu = \frac{k_{\dot{B}}}{k_{\dot{B}} + k_B} / \frac{k_{\dot{A}}}{k_{\dot{A}} + k_A}$$

— отношение вероятности распада возбужденных молекул  $B$  к соответствующей величине для возбужденных молекул  $A$ .

Таким образом, величина, определяемая левой частью уравнения (7), должна линейно зависеть от  $1/B$ .

На рис. 2 показаны соответствующие линейные зависимости, построенные по выходу свободных радикалов<sup>10</sup> и по выходу водорода<sup>6</sup> из смеси бензол — циклогексана.

Определяемые графически отношения  $k_{AB}/(k_{\dot{A}} + k_A)$  и  $\nu$  характеризуют эффективность передачи энергии от возбужденных молекул циклогексана к бензолу и относительную вероятность распада возбужденных молекул бензола по сравнению с циклогексаном.

Из данных Шулера и сотрудников следует, что  $k_{AB}/k_{\dot{A}} + k_A = 1$  л/моль, а  $\nu = 0,3$ ; из данных Бартона и Патрика  $k_{AB}/k_{\dot{A}} + k_A = 2$  л/моль,  $\nu = 0,3$ . В работе Фримэна<sup>8</sup> получено  $k_{AB}/k_{\dot{A}} + k_A = 0,78$ .

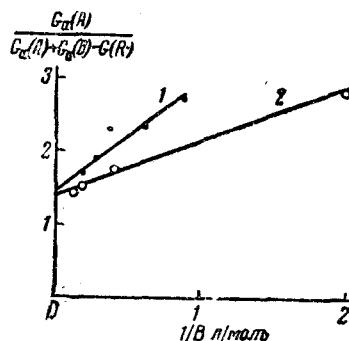


Рис. 2. Зависимость функции радиационно-химических выходов от обратной концентрации бензола в смеси бензол — циклогексан

Важно отметить, что часть водорода, выделяющегося при радиолизе циклогексана, образуется, минуя радикальную стадию, например по реакции (2) <sup>11, 12</sup>. С другой стороны, распад возбужденных молекул на радикалы по связи C—C, как правило, не приводит затем к образованию водорода. Близость значений  $v$  и  $k_{AB}/k_A + k_A$ , определенных двумя различными путями (по выходу радикалов и по выходу H<sub>2</sub>), вероятно, указывает на то, что молекулы циклогексана, находящиеся в одном и том же возбужденном состоянии, могут распадаться как с образованием радикалов, так и нерадикальным путем.

Несмотря на то, что смесь циклогексан — бензол изучена наиболее подробно и является «классическим» примером системы, в которой протекает защита по типу губки, существует неясность даже в вопросе о применимости правила аддитивности к этой системе. Недавно Лэмборн и Своллоу <sup>13</sup> высказали предположение, что поглощение энергии быстрых электронов и  $\delta$ -электронов, образующихся в результате комптоновского рассеяния  $\gamma$ -лучей, зависит от структуры углеводородов. Авторы считают, что поперечное сечение возбуждения  $\pi$ -электронов бензола приблизительно в 10 раз больше, чем  $\sigma$ -электронов в бензоле и циклогексане. Таким образом, защитное действие бензола объясняется большей вероятностью первичного поглощения энергии излучения молекулами бензола.

Определение радиационного выхода первичных свободных радикалов является, по-видимому, одним из наиболее удобных и однозначных методов изучения переноса энергии при радиолизе жидкых смесей.

Выходы радикалов при радиолизе жидкостей определяют обычно по расходу растворенных в них веществ, реагирующих со свободными радикалами <sup>14</sup>.

В качестве акцепторов свободных радикалов, кроме йода, используют  $\alpha\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразил (ДФПГ) <sup>15, 16</sup>, хлорное железо <sup>17, 18</sup>, бензохинон <sup>18, 19</sup>, а также другие вещества <sup>20, 21</sup>, эффективно взаимодействующие со свободными радикалами. При этом концентрация таких акцепторов должна быть достаточной для того, чтобы все образующиеся при радиолизе жидкостей радикалы успевали прореагировать с акцептором до рекомбинации друг с другом. Однако эта концентрация должна оставаться достаточно малой (обычно меньше 0,1 M) с тем, чтобы можно было пренебречь прямым действием излучения на акцепторы <sup>16</sup>.

Этим методом (в качестве акцептора радикалов использовали ДФПГ) был исследован ряд бинарных смесей <sup>2, 22, 23</sup> и, в частности, системы, в которых одним или обоими компонентами являлись хлорзамещенные углеводороды <sup>22, 23</sup>. Выходы первичных свободных радикалов из всех исследованных смесей, содержащих галоидозамещенные углеводороды, отклоняются от аддитивных значений (табл. 1) \*.

Как правило, уже при прибавлении небольших количеств хлоралкилов к углеводородам и сложным эфирам наблюдается заметное положительное отклонение от правила аддитивности (зависимость типа III, рис. 1), однако в некоторых случаях при более высоких концентрациях хлоралкилов кривые  $G(R\cdot)$  — состав имеют перегиб (кривая IV на рис. 1). Из табл. 1 видно, что такая S-образная зависимость характерна для смесей галоидных алкилов с ароматическими углеводородами.

\* Анализ продуктов радиолиза разбавленных растворов ДФПГ в CCl<sub>4</sub> и CHCl<sub>3</sub>, проведенный в работе Шапиро и сотрудников <sup>29</sup>, показал, что эти продукты очень разнообразны и имеют сложный состав. По-видимому, ДФПГ взаимодействует не только с первичными, но и с вторичными промежуточными продуктами. Тем не менее, авторы считают, что расход ДФПГ при радиолизе дает однозначный ответ о выходе свободных радикалов. Дейnton, Коллинсон и сотрудники <sup>30</sup> на основании изучения кинетики обесцвечивания растворов ДФПГ в CCl<sub>4</sub> и CHCl<sub>3</sub> при действии  $\gamma$ -лучей высказали предположение, что ДФПГ реагирует не только со свободными радикалами, но и с возбужденными молекулами.

ТАБЛИЦА 1  
Характер зависимости выхода первичных продуктов радиолиза от состава смеси для различных бинарных смесей\*

Линейная зависимость	Положительное отклонение от линейной зависимости	Отрицательное отклонение от линейной зависимости	S-образная зависимость
Циклогексен — бензол		Циклогексан — циклогексен <sup>1,26</sup>	
Бензол — толуол <sup>1</sup>	Метилацетат — бензол <sup>22</sup>	Циклогексан — бензол <sup>1,6,7,8</sup>	CCl <sub>4</sub> — бензол <sup>24,25</sup>
Пропионовый альдегид — бензол — D <sub>6</sub> <sup>6</sup>	Винилацетат — бензол <sup>2</sup>		
Метилметакрилат — этилацетат <sup>2</sup>	CCl <sub>4</sub> — метилакрилат <sup>24,25</sup>	CHCl <sub>5</sub> — хлорбензол <sup>23</sup>	CCl <sub>4</sub> — стирол <sup>2</sup>
Метилметакрилат — стирол <sup>3</sup>	CCl <sub>4</sub> — метилметакрилат <sup>2</sup> CHCl <sub>3</sub> — метилацетат <sup>22</sup> CCl <sub>4</sub> — винилацетат <sup>24</sup> Хлорбензол — бензол <sup>23</sup>	Метилметакрилат — бензол <sup>23</sup> Октан — бензол <sup>27</sup> CHCl <sub>3</sub> — CCl <sub>4</sub> <sup>28</sup>	CCl <sub>4</sub> — стирол <sup>2</sup> CHCl <sub>3</sub> — бензол <sup>22</sup>

\* Над строкой указаны ссылки на литературу

Можно думать, что при большом содержании хлоралкилов в смеси преобладают процессы переноса энергии в направлении хлоралкил  $\rightarrow$  ароматический углеводород, а при малых концентрациях хлоралкилов передача энергии идет в противоположном направлении. Интересно, что хлорбензол по отношению к хлороформу оказывает защитное действие (кривая типа II), а в смеси с бензолом дает зависимость III.

Эффективность переноса энергии  $k_{AB}/k_A + k_B$  при радиолизе смесей, содержащих галоидные алкилы, рассчитанная по формуле (7), лежит в пределах  $\sim 1-5 \text{ л/моль}$ .

В тех случаях, когда один из компонентов смеси является мономером, способным к радикальной полимеризации, выход радикалов при радиолизе смеси может быть определен из кинетики полимеризации этого мономера<sup>31</sup>. Этим методом Шапиро<sup>32</sup>, а затем Никитина и Багдасарьян<sup>33</sup> исследовали радиолиз смесей CCl<sub>4</sub> — стирол, CCl<sub>4</sub> — метилметакрилат. Зависимости выхода радикалов, инициирующих полимеризацию, из первой смеси описываются S-образной кривой, а из второй — кривой типа III (Выход радикалов из чистого CCl<sub>4</sub>, а также при очень малых концентрациях мономера не может быть определен при помощи полимеризационной методики). Никитина и Багдасарьян впервые объяснили сенсибилизирующее действие CCl<sub>4</sub> на основе представлений о перераспределении первично поглощенной энергии между компонентами смеси. На основании этих представлений была предложена феноменологическая теория, позволившая количественно описать экспериментальные данные<sup>2, 33</sup>. Авторы предполагают, что скорость переноса энергии значительно больше скорости дезактивации и распада возбужденных молекул. Отсюда:

$$\frac{[B^*]}{[A^*]} = \alpha \frac{[B]}{[A]}, \quad (8)$$

где  $\alpha$  — некоторый коэффициент, характеризующий перераспределение поглощенной энергии.

Если  $\alpha > 1$ , то при равных концентрациях A и B энергия переходит от A к B; при  $\alpha < 1$  перенос энергии идет в обратном направлении.

Выражая  $[A^*]$  и  $[B^*]$  из уравнения (8) и принимая во внимание, что сумма  $[A^*]+[B^*]$  пропорциональна мощности дозы ( $I_{\text{погл}}$ ), а скорость инициирования

$$V_R = [A^*] \frac{k_A}{k_A + k_B} + [B^*] \frac{k_B}{k_B + k_A} \quad (9)$$

получают

$$G(R\cdot) = \frac{kV_R}{I_{\text{погл}}} = k \frac{k_A}{k_A + k_B} \frac{1 + \alpha [B]/[A]}{1 + \alpha [B]/[A]} \quad (10)$$

В табл. 2 приведены значения  $\alpha$  и  $\nu$  для смесей, изученных в работе<sup>2</sup>.

В табл. 3 приведены значения  $G(R\cdot)$ , вычисленные Никитиной и Багдасарьяном из предположения, что  $\nu = G_B(R\cdot)/G_A(R\cdot)$  и  $G(R\cdot)$  для бензола равно 0,7. Для сравнения в табл. 3 приведены значения  $G(R\cdot)$  для этих же жидкостей, определенные при помощи ДФПГ. Как видно из табл. 3, оба метода дают близкие величины.

ТАБЛИЦА 2

Значения  $\alpha$  и  $\nu$  для некоторых двухкомпонентных систем (А—мономер)

Система	$\alpha$	$\nu$
Метилметакрилат—этилацетат	1,0	1,0
Метилметакрилат—бензол	1,5	9,1
Метилметакрилат— $CCl_4$	45,0	0,42
Стирол— $CCl_4$	30,0	0,053

ТАБЛИЦА 3

Выходы радикалов для некоторых жидкостей

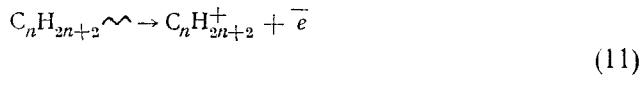
Вещество	По полимеризации <sup>2</sup>	При помощи ДФПГ
Бензол	0,7	0,7 <sup>34</sup>
Стирол	0,8	0,6 <sup>3</sup>
Метилметакрилат	6,3	5; 6,7 <sup>3,24</sup>
Этилацетат	6,3	7 <sup>34</sup>
Четыреххлористый углерод	15,4	19; 18; 3 <sup>24,25</sup>

Интересна идея использования защитного действия по типу губки для замедления радиолитического разложения веществ, которые могут быть использованы в качестве органических теплоносителей и замедлителей в ядерном реакторе. Коликман и Фиш<sup>35</sup> исследовали радиолиз различных терфенилов при 400—450°. Радиационная устойчивость изомеров сопоставлялась по выходу полимеров. Наибольшую устойчивость имеет *p*-терфенил. Снижение выхода полимера на 30% при добавке 4,5% *n*-терфенила к *m*-терфенилу авторы объясняют перераспределением поглощенной энергии между компонентами смеси.

Имеющиеся экспериментальные данные не дают прямого указания на механизм передачи энергии от одного компонента к другому. Согласно Бартону, Мэги и другим<sup>36—38</sup>, в смесях жидких углеводородов перенос заряда от одного компонента к другому маловероятен, так как вероятность образования отрицательных ионов в результате присоединения теплового электрона к нейтральной молекуле в этом случае мала, а нейтрализация первично образованных положительных ионов тепловыми электронами происходит за время  $<10^{-13}$  сек. Можно предполагать, что в смесях типа циклогексан—бензол происходит перенос энергии электронного возбуждения от циклогексана к бензолу. Некоторые возражения против такого предположения высказаны недавно Фримэном<sup>39</sup>.

В смесях, содержащих галоидозамещенные углеводороды, возможен захват тепловых электронов молекулами галоидозамещенных, ввиду значительного электронного сродства этих веществ. Образующиеся при

в этом отрицательные ионы могут распадаться, что приводит к увеличению выхода радикалов в таких смесях, например:



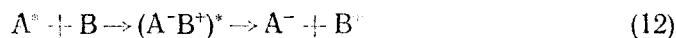
Такой процесс представляет собой, по существу, перенос заряда от углеводородов к галоидопроизводным. Так как последние менее устойчивы радиолитически, то общий выход радикалов в таких смесях выше, чем это следует из правила аддитивности.

S-образная зависимость, полученная для смесей галоидных алкилов с ароматическими углеводородами, может быть объяснена, если предположить, что возбужденные молекулы галоидных алкилов могут передавать энергию электронного возбуждения ароматическим углеводородам и в то же время являются акцепторами электронов в процессе переноса заряда от ароматических углеводородов. В этом случае при малых концентрациях ароматических углеводородов преобладают процессы переноса энергии возбуждения и общий выход радикалов уменьшается по сравнению с усредненной величиной. Наоборот, добавка галоидных алкилов к ароматическим углеводородам приводит к резкому возрастанию выхода радикалов в результате переноса заряда к молекулам добавки, которые радиационно менее устойчивы.

Однако приведенная схема не может объяснить тот факт, что добавка  $\text{CCl}_4$  к стиролу резко увеличивает скорость инициирования полимеризации не только под действием ионизирующего излучения, но и при действии ультрафиолетового света, поглощаемого в основном мономером<sup>35</sup>. При фотоинициировании ионизация не происходит и, следовательно, не должен происходить перенос заряда по схеме (11).

Шапиро и сотрудники<sup>23</sup> объясняют S-образную форму кривых тем, что в процессах переноса энергии участвуют возбужденные молекулы галоидопроизводных, находящиеся на двух разных электронных уровнях (например, синглетном и триплетном). При этом перенос энергии происходит в направлении галоидный алкил (синглетный уровень) → ароматический углеводород → галоидный алкил (триплетный уровень).

Более общим объяснением, охватывающим поведение смесей, содержащих галоидопроизводные углеводородов, под действием ионизирующего излучения и света, является предположение об образовании промежуточных комплексов возбужденных молекул — доноров электронов с молекулами акцепторов, с последующим распадом их на положительные и отрицательные ионы или радикалы.

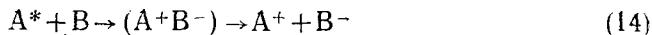


Подобный механизм переноса заряда рассмотрен Вайсом<sup>41, 42</sup> для объяснения тушения фотофлуоресценции красителей кислородом, ионами  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и т. д. Тушение флуоресценции этими веществами объясняется протеканием окислительно-восстановительных реакций типа (12), ведущих к безызлучательной дезактивации возбужденных молекул  $\text{A}^*$ . Реакция (12) может ити в том случае, если

$$E_A + h\nu \geq E_B + X, \quad (13)$$

где  $E_A$  и  $E_B$  — величины электронного сродства молекул  $\text{A}$  и  $\text{B}$ ;  $h\nu$  — энергия электронного возбуждения  $\text{A}$  и  $X$  — изменение потенциальной энергии компонентов в процессе переноса электрона, т. е. скорость

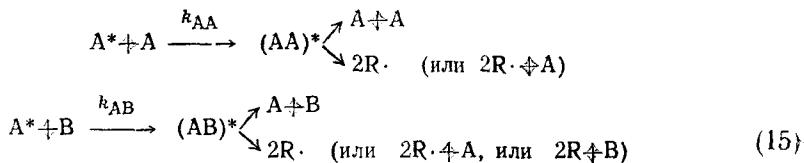
переноса энергии тем выше, чем больше электронное сродство люминофора и чем меньше оно у тушителя. Очевидно, что в случае реакции:



$E_A$  и  $E_B$  должны входить в уравнение (13) с обратными знаками.

Еще более общее объяснение отклонения бинарных смесей от правила аддитивности было дано Багдасарьяном<sup>43</sup>, который считает, что всегда необходимо учитывать взаимодействие возбужденных молекул с окружающими молекулами жидкости, независимо от того, являются ли жидкости индивидуальными или смесями. Формально такое взаимодействие можно рассматривать как образование бинарных комплексов за счет обменных и акцепторно-донорных сил. В чистой жидкости образуются комплексы типа  $(AA)^*$ , а в смесях также и комплексы  $(AB)^*$ . Если энергия возбужденных состояний  $A$  и  $B$  сильно различается, то обменное взаимодействие мало. Образования комплекса можно ожидать только в том случае, если имеются условия, благоприятствующие акцепторно-донорной связи  $(A^- B^+)^*$  или  $(A^+ B^-)^*$  (см., например, уравнение 13).

Таким образом, при радиолизе двухкомпонентной смеси протекают процессы образования, дезактивации и распада возбужденных комплексов на продукты радиолиза:



Аналогичные процессы протекают при взаимодействии  $B^*$  с  $A$  и с  $B$ . Если вероятность распада  $(AB)^*$  с образованием радикалов или других продуктов больше чем  $(AA)^*$ , то прибавление  $B$  к  $A$  приводит к положительному отклонению от аддитивности, если вероятность меньше, то — к отрицательному. С этой точки зрения соблюдение аддитивности является частным случаем, когда  $k_{AB}/k_{AA} = 0$  и  $k_{BA}/k_{BB} = 0$  или вероятности распада комплексов  $(AB)^*$  и  $(AA)^*$ ,  $(BA)^*$  и  $(BB)^*$  равны. Схема, предложенная Багдасарьяном, позволяет объяснить с единой точки зрения различные случаи несоблюдения аддитивности при радиолизе бинарных смесей.

Для оценки времени жизни ( $\tau$ ) возбужденных молекул донора энергии можно воспользоваться формулой Смолуховского для подсчета числа встреч ( $Z$ ) этих молекул с молекулами акцептора<sup>44</sup>:

$$Z = 4\pi DRN \quad (16)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $R$  — радиус взаимодействия,  $N$  — число Авогадро.

Принимая, что вероятность переноса энергии при сближении молекул на расстояние взаимодействия составляет 1, т. е.  $k_{AB} = 4\pi DRN$ , и учитывая, что  $1/k_A + k_A = \tau$ , имеем:

$$\frac{k_{AB}}{k_A + k_A} = 4\pi DRN\tau \quad (17)$$

Ввиду того, что для переноса энергии по механизмам, рассмотренным выше, необходимо перекрытие электронных орбит взаимодействующих молекул, т. е. сближение их на расстояние, не превышающее кинетические радиусы молекул, то  $R \sim 2-5 \text{ \AA}$ . Для таких жидкостей, как циклогексан, бензол  $CCl_4$ ,  $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}$ . Так как  $k_{AB}/k_A + k_A = 1$ , то выражения (17) получаем  $\tau = 5 \cdot 10^{-10} \text{ сек}$ .

## 2. ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ПРИ РАДИОЛИЗЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

*a. Жидкая фаза.* При радиолизе некоторых растворов, содержащих малые количества акцепторов ( $<0,1 M$ ), отклонение выходов продуктов радиолиза от значений, соответствующих правилу аддитивности, часто оказывается гораздо более резким, чем при высоких концентрациях акцепторов.

В 1957 г. Кронгауз и Багдасарьян<sup>45</sup> установили, что при радиолизе растворов перекиси бензоила в бензоле выход разложения перекиси бензоила при концентрациях  $<0,01 M$ , по крайней мере, на полтора порядка превосходит выход, соответствующий прямому действию излучения на растворенное вещество.

Исследование радиолиза растворов перекиси бензоила в присутствии ДФПГ показало, что высокий выход разложения не связан ни с взаимодействием с образующимися из растворителя радикалами, ни с цепным распадом перекиси. Было высказано предположение о том, что распад перекиси в разбавленных растворах вызван переносом энергии возбуждения от растворителя к растворенному веществу.

Впоследствии был исследован радиолиз растворов ряда других веществ, легко распадающихся на радикалы (перекиси, азосоединения, дисульфиды) в различных растворителях (толуол, циклогексан, этилацетат, стирол и т. д.). Было показано, что эффективная сенсибилизация разложения растворенных веществ происходит только в тех случаях, когда и растворитель и растворенное вещество являются ароматическими соединениями. При этом выход разложения акцепторов вначале резко возрастает с концентрацией, а затем, начиная с концентраций  $\sim 0,01 M$ , рост выхода замедляется и происходит по линейному закону (рис. 3).

В соответствии со схемой реакций (5) можно получить для выхода разложения растворенного вещества  $G(-B)$  следующую зависимость:

$$G(-B) = \frac{100N\epsilon_A k_{A^*} k_A k_B [B]}{(k_A + k_A + k_{AB}[B])(k_B + k_B)} + \frac{100N\epsilon_B k_{B^*} k_B}{k_B + k_B}, \quad (18)$$

где  $N$  — число Авогадро.

При малых концентрациях растворов прямое действие излучения на растворенные вещества мало и вторым слагаемым в уравнении (18) можно пренебречь. При этом  $1/G(-B)$  должно линейно зависеть от  $1/[B]$ . Действительно, для изученных бензольных растворов при концентрациях  $<0,01 M$  линейная зависимость хорошо соблюдается. Это дает возможность определить отношения  $k_{AB}/k_A + k_A$ , характеризующие эффективность переноса энергии от растворителя к растворенным веществам, и  $k_{A^*}k_B/k_B + k_B$ , характеризующие вероятность распада образующихся при этом возбужденных молекул акцептора.

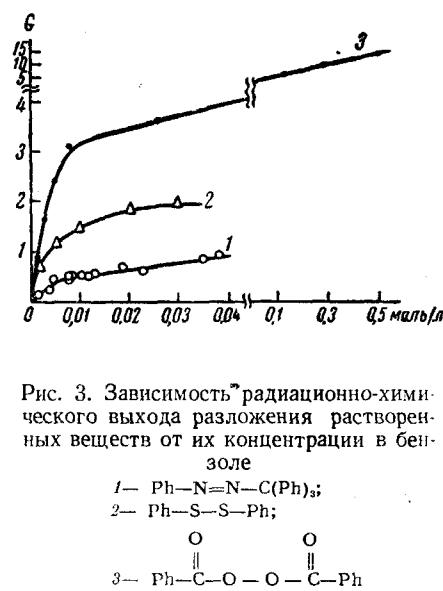


Рис. 3. Зависимость радиационно-химического выхода разложения растворенного вещества от их концентрации в бензоле

1 —  $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{Ph})_3$ ;

2 —  $\text{Ph}-\text{S}-\text{S}-\text{Ph}$ ;

3 —  $\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{Ph}$

В табл. 4 сопоставлены соответствующие значения для разбавленных растворов некоторых веществ в бензоле.

Из табл. 4 видно, что эффективность переноса энергии в разбавленных растворах перечисленных веществ приблизительно на два порядка выше, чем в бинарных системах, описанных в предыдущей главе. Как уже отмечалось, такая эффективность наблюдается только в том слу-

ТАБЛИЦА 4

Акцептор	$\frac{k_{AB}}{k_A + k_B}$ , л/моль	$\frac{100 k_A k_B}{k_B + k_B} N$
	$\frac{k_{AB}}{k_A + k_B}$	$N$
Перекись бензоила	380	3
Фенилазотрифенилметан	430	0,35
Дифенилдисульфид	370	1,4

чае, когда оба компонента являются ароматическими веществами. Различие в выходах разложения растворов веществ, перечисленных в табл. 4, связано главным образом с различной вероятностью распада возбужденных молекул. Интересно отметить, что вероятность распада возбужденных молекул этих соединений не имеет прямой связи с энергией диссоциации, которая для этих веществ приблизительно одинакова ( $\sim 30$  ккал/моль).

Можно предположить, что замедление роста  $G(-B)$  при концентрациях акцепторов  $> 0,01 M$  связано с тем, что все возбужденные молекулы бензола успевают передавать энергию молекулам акцептора до своей дезактивации и дальнейший рост  $G(-B)$  связан с прямым действием излучения. Однако более подробное рассмотрение<sup>34</sup> показывает, что при более высоких концентрациях растворенных веществ возможен также перенос энергии от другого вида возбужденных молекул, который происходит со значительно меньшей эффективностью.

Попытаемся оценить расстояние взаимодействия возбужденных молекул растворителя с молекулами акцептора  $R$ , считая, что при концентрациях раствора  $0,01 M$  все возбужденные молекулы успевают передавать энергию акцептору. Внутри сферы радиуса  $R$ , описанной около каждой возбужденной и участвующей в эффективной передаче энергии молекулы растворителя, находится, по крайней мере, одна молекула растворенного вещества. Так как среднее расстояние между молекулами растворенного вещества при концентрации  $0,01 M$  составляет

$$\left( \frac{3,2 \cdot 10^{-21}}{0,01} \right)^{1/3} \simeq 70 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

то  $R \approx 35 \text{ \AA}$ . Полученное таким образом значение  $R$  показывает, что перенос энергии осуществляется на расстояние, превышающее приблизительно на порядок кинетические радиусы молекул. Такое «даленодействие» при безызлучательном переносе энергии от одних молекул к другим было впервые обнаружено при исследовании люминесценции многокомпонентных систем.

Еще в 1922 г. Франк и Карио<sup>49</sup> показали, что при облучении смеси паров ртути и таллия светом, соответствующим резонансной линии ртути, испускается свет флуоресценции, спектр которого, кроме линии ртути, содержит линии, характерные для таллия. Авторы показали, что это явление нельзя объяснить тривиальной реабсорбией атомами таллия и света, испускаемого ртутью. Поэтому такая сенсибилизированная люминесценция была интерпретирована как результат безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от атомов ртути к атомам таллия.

Впоследствии сенсибилизированная флуоресценция была обнаружена также в растворах ряда органических красителей<sup>50, 51</sup>.

Исследования концентрационной зависимости выхода или интенсивности флуоресценции, а также флуорометрические измерения времени жизни возбужденных молекул позволили заключить, что при сенсибилизированной флуоресценции перенос энергии осуществляется на расстояния, значительно превышающие эффективные кинетические радиусы молекул. Для объяснения дальнодействия при переносе энергии возбуждения в растворах была развита теория, так называемого, резонансного переноса энергии возбуждения<sup>52</sup>. Рассматривая резонансный перенос энергии как результат диполь-дипольного взаимодействия возбужденной и невозбужденной молекул, Фёрстер<sup>52</sup> получил для вероятности переноса энергии ( $n$ ) от донора к акцептору следующую зависимость от расстояния между молекулами ( $R$ ):

$$n = \frac{1}{\tau} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (19)$$

где  $\tau$  — среднее время жизни возбужденных молекул донора энергии;  $R_0$  — критическое расстояние, на котором вероятность переноса энергии равна вероятности спонтанной дезактивации возбужденных молекул донора.

Теория позволяет вычислить  $R_0$ , которое тем больше, чем сильней перекрываются спектр флуоресценции донора и спектр поглощения акцептора энергии. Обычно для растворов  $R_0 = 20—80 \text{ \AA}$ .

Свечение жидких органических сцинтилляторов под действием ионизирующих излучений, очевидно, также связано с резонансным переносом энергии<sup>53</sup>. Эти сцинтилляторы представляют собой разбавленные растворы ароматических соединений с конденсированными ядрами (антрацен, *p*-терфенил, 2,5-дифенилоксазол и т. п.) в органических растворителях<sup>54</sup>. Падающее ионизирующее излучение поглощается почти полностью растворителем, который передает энергию молекулам растворенного вещества, являющегося эффективным люминофором. Фурст и Кальман<sup>55</sup> определили зависимость интенсивности флуоресценции различных жидких сцинтилляторов от концентрации растворов и оценили эффективность переноса энергии от растворителя к люминофору (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5  
Значения  $k_{AB}/k_A + k_A$  (в л/моль) для жидких растворов люминофоров

Люминофоры	Растворители				
	бензол	толуол	ксилол	кумол	<i>p</i> -диоксан
Антрацен	425	318	336	254	89
Антраниловая кислота	260	228	182	125	76
Дифенилбутадиен	550	443	330	166	102
Фенил- $\alpha$ -нафтиламин	550	447	365	115	54
<i>p</i> -Терфенил	380	280	384	190	41

Как видно из табл. 5, эффективность переноса энергии, определенная методом флуоресценции, имеет тот же порядок величины, что и эффективность переноса при радиолизе разбавленных растворов, рассмотренных выше (ср. табл. 4). Можно думать, что при сенсибилизированном радиолизе разбавленных растворов также происходит резонансный перенос энергии.

Как правило, наибольший выход свечения дают сцинтилляторы с растворителями ароматической природы<sup>56</sup>. Это связано, по-видимому, с тем, что в этом случае достигается наибольшее перекрывание спектров компонентов. Возможно, этим же объясняется тот факт, что эффективный перенос энергии при радиолитических реакциях наблюдается только в тех случаях, когда оба компонента раствора являются ароматическими.

Для подтверждения предположения о близости механизмов переноса энергии при возбуждаемой ионизирующим излучением флуоресценции и сенсибилизированном радиолизе разбавленных растворов был исследован радиолиз трехкомпонентных растворов бензол — перекись бензоила — люминофор<sup>57</sup>. Было показано, что небольшие добавки органических люминофоров (антрацена и фенантрена) защищают перекись бензоила от распада. Это указывает, по-видимому, на то, что перекись бензоила и люминофоры конкурируют в процессе переноса энергии за одни и те же возбужденные молекулы растворителя. Учитывая это обстоятельство, попытаемся оценить расстояние переноса энергии при радиолизе растворов несколько другим способом.

Предположим, что для передачи энергии от возбужденной молекулы растворителя к молекуле растворенного вещества им необходимо сблизиться на некоторое расстояние (независимо от того, происходит ли передача энергии в результате столкновения молекул или на значительно больших расстояниях). Подобное предположение было высказано Галаниным и сотрудниками<sup>58</sup>. Эти авторы показали, что в обычных растворителях ароматической природы (бензол, толуол, ксилол и т. п.) диффузионное смещение за время жизни возбужденных молекул растворителя может оказаться соизмеримым и даже большим, чем критическое расстояние резонансного взаимодействия  $R_0$ . Вследствие этого перенос происходит со значительно большей вероятностью, чем можно ожидать, исходя из допущения о неподвижности молекул за время переноса. Рассчитывая вероятность переноса энергии как вероятность «с贯穿ий», эффективное сечение которых определяется расстоянием резонансного переноса, Галанин получил удовлетворительное согласие с опытом. Предположение о необходимости диффузионного сближения на расстояние «дальнодействия» согласуется также с гипотезой Бартона и других<sup>59</sup>, в которой принимается, что возбужденные молекулы растворителя образуют с окружающими их молекулами растворителя своеобразные «ассоциаты». Эти ассоциаты характеризуются тем, что столкновение молекулы акцептора с любой из молекул в таком ассоциате равносильно столкновению с первоначально возбужденной молекулой. Поэтому для оценки расстояния взаимодействия можно воспользоваться формулой (17).

Величина  $\tau$  для возбужденных молекул бензола была оценена Бартоном и Дрискэмом<sup>60</sup>. Они исследовали концентрационную зависимость времени затухания индуцируемой рентгеновским излучением флуоресценции *p*-терфенила, растворенного в бензоле. Экстраполируя полученные значения времени затухания к нулевой концентрации терфенила, эти авторы оценили собственное время жизни возбужденных молекул бензола, участвующих в переносе энергии  $\tau = 2 \cdot 10^{-8}$  сек. Близкое значение  $\tau$  получил Кнау<sup>61</sup> при изучении фото- и радиолюминесценции растворов антрацена в бензоле.

Принимая  $k_{AB}/k_A + k_A = 380$  (см. табл. 4), получаем из формулы (17)  $R \approx 30 \text{ \AA}$ , что совпадает с величиной, оцененной выше другим путем.

Сенсибилизированное радиолитическое разложение веществ типа  $X-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ , где  $X = \text{Cl}, \text{OH}, \text{HCOO}-, \text{CH}_3-\text{COO}-, \text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ , в циклогексановых растворах исследовано в работе Мак-Лахлана<sup>62</sup>.

За исключением толуола и дibenзила, все перечисленные вещества распадаются в 0,1 M растворах с радиационно-химическим выходом  $G(-C_6H_5CH_2X) \approx 4$ , что значительно превышает максимально возможный выход за счет прямого действия излучения. Принимая во внимание, что  $G(-C_6H_5CH_2Cl)$  не зависит от концентрации растворенного вещества (в пределах 0,05—0,5 M) и мощности дозы, автор приходит к выводу, что радиолитический распад этого соединения не является цепным. Радиолиз растворов в присутствии таких акцепторов радикалов, как циклогексен и йод, заметно снижает выход разложения растворенных веществ, однако подавляет его не полностью. На этом основании автор заключает, что высокий выход разложения  $C_6H_5CH_2Cl$  нельзя объяснить лишь взаимодействием с радикалами, образующимися из растворителя, и он в значительной степени связан с переносом энергии от растворителя. Независимость  $G(-C_6H_5CH_2Cl)$  от концентрации указывает, по-видимому, на то, что при концентрации  $>0,05$  M взаимодействие растворенного вещества с частицами, передающими энергию, уже достигает насыщения. Отсутствие данных по радиолизу более разбавленных растворов, где насыщение еще не достигнуто, не позволяет определить эффективность переноса энергии.

В работе Шулера, Бартона и сотрудников<sup>63-65</sup> было показано, что малые добавки  $J_2$ ,  $CH_3J$ ,  $C_2H_5J$ ,  $CH_3Br$ , бромбензола и циклогексилбензола ( $10^{-3}$ — $10^{-2}$  M) резко снижают выход водорода при радиолизе циклогексана. При радиолизе растворов йода в циклогексане количество образующегося Н<sub>2</sub> значительно меньше, чем соответствующее снижение  $G(H_2)$ . Поэтому авторы считают, что защитное действие йода и галоидных алкилов не связано с захватом образовавшихся при разложении циклогексана атомов Н растворенными веществами, а обусловлено дезактивацией возбужденных или ионизированных молекул циклогексана молекулами добавок, т. е. переносом энергии от растворителя к растворенным веществам.

Если снижение выхода водорода связано с дезактивацией добавками возбужденных молекул циклогексана, то согласно схеме (5) имеем:

$$G(H_2) = G(-A) = \frac{100Nk_A k_{\lambda} * e_A}{k_A + k_{\lambda} + k_{AB}[B]} \quad (20)$$

Используя данные работы<sup>65</sup>, с помощью уравнения (20) можно оценить эффективность предполагаемого переноса энергии в разбавленных растворах йода и бромбензола в циклогексане, которая оказалась  $\sim 70$ — $100$  л/мол. Такая высокая эффективность переноса энергии возбуждения характерна для растворов «поглощающих» акцепторов, т. е. веществ, у которых спектр поглощения перекрывается со спектром флуоресценции растворителя. В данном случае такого перекрывания спектров нет. Авторы рассматриваемых работ допускают, что перенос энергии происходит путем захвата молекулами добавки тепловых электронов, образующихся при радиолизе.

Колбановский и другие<sup>66, 67</sup> считают, что в основе действия малых добавок как поглощающих, так и непоглощающих акцепторов лежит общий механизм. Проведенное этими авторами количественное рассмотрение взаимодействия возбужденных молекул донора энергии с молекулами акцептора показывает, что при малых концентрациях растворов защитное действие пропорционально концентрации добавки в степени  $2/3$ .

Необходимо отметить, что в рассмотренных работах не дается однозначного доказательства того, что снижение выхода водорода в присутствии йода связано с передачей энергии. Более того, на основании

данных Дайна и Дженкинсона<sup>11</sup> можно сделать вывод о том, что уменьшение  $G(H_2)$  при радиолизе циклогексана в присутствии йода вызвано взаимодействием йода с атомарным водородом. В работе измерялись выходы  $D_2$ ,  $HD$ ,  $H_2$  из смесей  $C_6H_{12} + C_6D_{12}$ . Экстраполяция зависимости  $G(D_2)$  от концентрации  $C_6D_{12}$  в смеси к нулевой концентрации  $C_6D_{12}$  дает выход «молекулярного»  $D_2$ , образующегося, по-видимому,

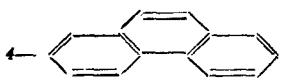
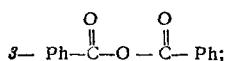
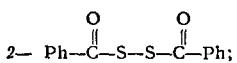
по схеме  $C_6D_{12}^* \rightarrow C_6D_{10} + D_2$ . Добавка  $J_2$  снижает общий выход водорода ( $D_2 + HD + H_2$ ), но практически не влияет на выход молекулярного  $D_2$ . Это объясняется, очевидно, тем, что йод является только «улавливателем» радикалов в частности, атомов  $H$ , но не акцептором энергии. То, что выход  $HJ$ , измеренный в работах<sup>63, 65</sup>, значительно меньше, чем можно ожидать по снижению  $G(H_2)$ , возможно, связано с протеканием вторичных реакций, например,  $R + HJ \rightarrow RH + J$ .

Интересны особенности перераспределения первично поглощенной энергии в трехкомпонентных растворах, содержащих два акцептора энергии.

Как уже отмечалось, небольшие добавки фенантрена и антрацена к растворам перекиси бензоила в бензole снижают выход разложения перекиси. Такое же влияние оказывают и другие акцепторы энергии — бензойный ангидрид, ароматические

Рис. 4. Зависимость радиационно-химического выхода разложения перекиси бензоила от концентрации защитных добавок при постоянной концентрации перекиси в бензole (~ 0,05 моль/л)

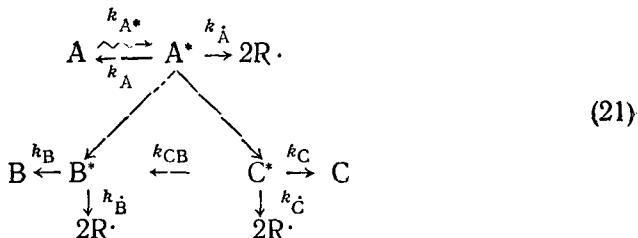
1—  $\text{Ph}-\text{HN}-\text{N}=\text{N}-\text{Ph}$ ;



азосоединения и дисульфиды<sup>47, 48</sup>. Защитное действие второго акцептора энергии объясняется, очевидно, конкуренцией между акцептором и перекисью в процессе переноса энергии от растворителя.

Увеличивая концентрацию в растворе второго акцептора можно иногда почти полностью подавить распад перекиси, однако в ряде случаев (рис. 4) выход разложения перекиси бензоила достигает предельного значения и далее не снижается при увеличении концентрации второго акцептора<sup>48, 57</sup>. По-видимому, в этих растворах происходит также перенос энергии от второго акцептора к перекиси, который при достаточно больших концентрациях второго акцептора компенсирует защитное действие этого акцептора.

Таким образом, для процессов, протекающих при радиолизе трехкомпонентных растворов, можно написать следующую кинетическую схему\*



\* Для достаточно разбавленных растворов прямым действием излучения на растворенные вещества можно пренебречь  $\epsilon_A \sim 1$ .

Уравнения стационарности имеют в этом случае вид:

$$\begin{aligned} I k_{A^*} &= k_A [A^*] + k_{\dot{A}} [A^*] + k_{AB} [A^*][B] + k_{AC} [A^*][C] \\ k_{AB} [A^*][B] &= k_B [B^*] + k_{\dot{B}} [B^*] - k_{CB} [C^*][B] \\ k_{AC} [A^*][C] &= k_C [C^*] + k_{\dot{C}} [C^*] + k_{CB} [C^*][B] \end{aligned} \quad (22)$$

отсюда:

$$\frac{G(-B)}{G^\circ(-B)} = \frac{\frac{1+k_{AC}/k_{AB}[C]/[B]}{k_{AC}/k_{AB} \cdot [C]/[B] \alpha}}{\frac{1+k_{\dot{A}}+k_A \cdot k_{AB}}{1/[B]+1}}, \quad (23)$$

где  $G^\circ(-B)$  и  $G(-B)$ —выходы разложения компонента B в отсутствие и в присутствии компонента C;  $\alpha = \frac{k_{CB}[B]}{k_C + k_{\dot{C}} + k_{CB}[B]}$ . При  $[B] = \text{const}$  выражение (23) можно преобразовать к виду, удобному для определения  $\alpha$  и  $k_{AC}/k_{\dot{A}} + k_A$ , если известно  $k_{AB}k_{\dot{A}} + k_A$ <sup>43, 48</sup>.

Когда непосредственный обмен энергией между двумя акцепторами не происходит (например, в системе бензол—перекись бензоила—диазоаминобензол), т. е.  $k_{CB}$  и  $\alpha=0$ , формула (23) упрощается

$$\frac{G^\circ(-B)}{G(-B)} - 1 = \frac{(k_{AC}/k_{\dot{A}} + k_A)[C]}{1 + (k_{AB}/k_{\dot{A}} + k_A)[B]} \quad (24)$$

Значения эффективности переноса энергии от бензола к дифенилдисульфиду и фенилазотрифенилметану, определенные по их защитному действию (23) и (24) и по сенсибилизированному разложению этих акцепторов в растворах (18) удовлетворительно согласуются между собой.

Таким образом, в тех случаях, когда акцептор энергии не флуоресцирует и не претерпевает химического превращения под действием воспринимаемой им энергии, его эффективность можно определить по его защитному действию в трехкомпонентных растворах.

б. *Твердая фаза*. Радиационно-химические работы, посвященные межмолекулярному переносу энергии в стеклах и полимерах, немногочисленны, хотя аналогичные процессы при люминесценции сцинтиляционных пластиков и стекол исследованы довольно подробно<sup>68</sup>.

В работе Чилтона и Портера<sup>69</sup> исследован радиолиз разбавленных растворов трифенилметана в органических стеклах (например, замороженная смесь метилциклогексана и изопентана) при минус 196°. Выход трифенилметильных радикалов значительно выше значения, соответствующего прямому действию излучения. Эффективность переноса энергии, определенная из зависимости выхода радикалов от концентрации трифенилметана, составляет 830 л/моль. Высокая эффективность переноса энергии в стеклах, обнаруженная Чилтоном и Портером, а также рядом других авторов<sup>70, 71</sup>, исследовавших сенсибилизированную флуоресценцию в полимерах и стеклах, не согласуется с представлением об обычном резонансном переносе энергии. Расчет показывает<sup>72</sup>, что перенос энергии осуществляется на расстояния, значительно превышающие обычные расстояния резонансного взаимодействия между молекулами (вероятность резонансного переноса резко убывает с расстоянием пропорционально  $R^6$ ). Так как в стеклах диффузионное сбли-

жение возбужденных молекул донора с молекулами акцептора исключено, то следует допустить, что миграция энергии происходит или в виде экситонов, или в какой-либо другой форме, не связанной с пространственным перемещением молекул (например, миграция дырок или резонансный перенос заряда)<sup>73</sup>. В данном случае можно предположить передачу возбуждения от одной молекулы растворителя к другой до тех пор, пока возбужденная молекула растворителя не окажется на расстоянии взаимодействия с молекулой растворенного вещества. Если «свободный пробег» такого возбуждения значительно меньше его полного смещения, то можно считать, что и в этом случае миграция энергии имеет диффузионный характер<sup>74</sup>. Тогда использование уравнения (17) для расчета радиусов взаимодействия в стеклах оправданно, однако в этом случае  $D$  является коэффициентом диффузии возбуждения<sup>72</sup>.

Так как в опытах Чилтона и Портера спектры растворителя — субстрата и добавки не перекрываются, то можно думать, что перенос энергии от возбужденных молекул субстрата к молекулам добавки происходит на расстояниях, близких к молекулярным радиусам ( $R = 5 \text{ \AA}$ ). Иными словами, для передачи энергии электронное возбуждение в субстрате должно переместиться из молекулы, в которой оно первоначально возникло, к молекуле, находящейся вблизи молекул добавки. Предполагая, что в стеклообразном состоянии длительность существования возбуждения имеет тот же порядок, что и в жидком, можно принять для метилциклогексана  $\tau \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ сек}$ . Так как  $k_{AB}/k_A + k_A = 830 \text{ л/моль}$ , то коэффициент диффузии экситонов, определенный по формуле (17)  $D \approx 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ . Отсюда среднее квадратичное смещение экситона, т. е. расстояние, на которое происходит перенос энергии в стеклах за время существования возбужденного состояния

$$\bar{x} = \sqrt{2D\tau} = 200 \text{ \AA} \quad (25)$$

Межмолекулярный перенос энергии в твердых смесях дициклогексилдодекана и дифенилдодекана при  $-196^\circ$  обнаружили Воеводский и сотрудники<sup>75</sup>. Определение методом ЭПР выходов радикалов из каждого компонента в отдельности и их смеси показало, что энергия передается от первого компонента ко второму.

Уменьшение радиационно-химического выхода деструкции или сшивания ряда полимеров в присутствии небольших добавок некоторых веществ, так называемых антирадов, связано, по-видимому, во многих случаях с переносом энергии от полимера к антираду.

Александер и Чарльзби<sup>76-78</sup>, исследовавшие влияние добавок различных веществ на радиационную деструкцию полиметилметакрилата, показали, что наибольшее защитное действие оказывают ароматические соединения (антрацен, нафталин, бензофенон, 8-оксихинолин, нафтиламин и т. п.). При сравнении защитного действия 8-оксихинолина и нафталина оказалось, что в то время как эффективность первого соединения уменьшается в ходе радиолиза, эффективность второго остается практически неизменной. Опыты с нафталином, меченным  $C^{14}$ , показали, что количество нафталина, прореагировавшего с полимерными молекулами, слишком мало, для того чтобы объяснить его действие соединением образующихся при радиолизе макрорадикалов через молекулу нафталина. Очевидно, защита полиметилметакрилата нафталином происходит, в основном, путем переноса энергии от полимера к молекулам нафталина, которые рассеивают ее в тепло (защита по типу «губки»).

Небольшие добавки ( $\sim 0,2\%$ ) ряда ароматических аминов и фенолов, обычно используемых в качестве антиоксидантов (фенил- $\beta$ -наф-

тиламин, ди- $\beta$ -нафтил-*p*-фенилендиамин, ди-трет.-бутил-4-метилфенол и т. д.), заметно снижают скорость сшивания полиэтилена. Некоторые жирные кислоты, например стеариновая, также защищают полиэтилен от сшивания. При этом оказалось, что выход разложения кислоты в полимере в расчете на прямое действие в 25 раз выше, чем в чистой кислоте. Можно предположить, что в этом случае происходит жертвенная защита полимера кислотой. Соли кислот не оказывают защитного действия, что указывает на важную роль подвижного протона в механизме защиты. В настоящее время неясно, какую роль играет перенос энергии в защите полиэтилена от сшивания<sup>79</sup>. Если передача энергии имеет существенное значение, то, по-видимому, важную роль при этом играет миграция энергии по углеводородным цепям. В работах<sup>27, 75</sup> было показано, что энергия, воспринимаемая молекулами при радиолизе, может легко передаваться по алифатическим цепям.

\* \* \*

Имеющиеся в настоящее время данные по радиолизу органических растворов недостаточны для детального рассмотрения механизма межмолекулярного переноса энергии в радиационно-химических реакциях. Тем не менее исследование кинетики этих реакций позволяет различать системы по эффективности протекающих в них процессов переноса энергии. При высоких эффективностях переноса ( $k_{AB}/k_A + k_A \sim 10^2 - 10^3$  л/моль) отклонения от аддитивности наблюдаются уже при малых концентрациях акцепторов ( $< 0,01$  M), при малых эффективностях ( $k_{AB}/k_A + k_A \sim 1$ ) — при более высоких концентрациях ( $> 0,01$  M). Иногда при радиолизе одной и той же системы, но в разных областях концентраций акцептора, передача энергии происходит с различной эффективностью. Это указывает, по-видимому, на то, что в переносе энергии могут участвовать различные возбужденные или ионизированные состояния. Такое деление процессов переноса энергии по эффективности является нерезким и в известной степени условным, так как эффективность переноса зависит как от сечения взаимодействия молекул, так и от времени их жизни в возбужденном состоянии. Однако оно позволяет сделать некоторые предположения о механизме передачи энергии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Marion, M. Burton, J. Phys. Chem., **56**, 560 (1952).
2. Т. С. Никитина, Х. С. Багдасарьян, Сб. работ по радиационной химии, 1955, стр. 183.
3. В. А. Кронгауз, Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, **32**, 1864 (1958).
4. G. A. Muccini, R. Schuler, J. Phys. Chem., **64**, 1436 (1960).
5. J. Magee, Там же, **56**, 555 (1952).
6. M. Burton, W. Patrick, Там же, **58**, 421 (1954).
7. R. Hentz, Там же, **59**, 380 (1955).
8. G. Freeman, J. Chem. Phys., **33**, 71 (1960).
9. T. Gäumann, Helv. chim. acta, **44**, 1337 (1961).
10. E. Weber, P. Forsyth, R. Schuler, Radiat. Res., **3**, 68 (1955).
11. P. Dyne, W. Jenkinson, Canad. J. Chem., **38**, 539 (1960).
12. T. Nevitt, L. Remsberg, J. Phys. Chem., **64**, 969 (1960).
13. J. Lamborn, A. Swallow, Там же, **65**, 920 (1961).
14. R. Schuler, Там же, **62**, 37 (1958).
15. A. Prevot-Bernas, A. Chapiro, C. Cousin, G. Landier, M. Magat, Disc. Faraday Soc., **12**, 98 (1952).
16. A. Chapiro, J. chim. phys., **51**, 165 (1954).
17. E. Cherniak, E. Collinson, F. Dainton, G. Meaburn, Proc. Chem. Soc., 1958, Febr., 54.
18. G. Adams, T. Baxendale, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4215 (1958).
19. E. Waight, P. Walker, J. Chem. Soc., **5**, 2, 225 (1960).
20. D. Volman, J. Chen, L. Swanson, J. Am. Chem. Soc., **81**, 756 (1959).

21. T. Strong, J. Bugg, Там же, **81**, 775 (1959).  
 22. L. Bouby, A. Chapiro, J. chem. phys., **32**, 645 (1955).  
 23. M. Magat, L. Bouby, A. Chapiro, N. Gislon, Ztschr. Elektrochem., **62**, 307 (1958).  
 24. A. Chapiro, E. Goethals, S. Munk, J. chim. phys., **57**, 47 (1960).  
 25. Л. П. Захарченко, Дипломная работа, МИТХТ им. Ломоносова, 1958.  
 26. G. Freeman, Canad. J. Chem., **38**, 1043 (1960).  
 27. X. С. Багдасарьян, Н. С. Израилевич, В. А. Кронгауз, ДАН **141**, 887 (1961).  
 28. T. Chen, K. Wong, F. Johnston, J. Phys. Chem., **64**, 1023 (1960).  
 29. L. Bouby, A. Chapiro, E. Chapiro, J. Chim. Phys., **58**, 442 (1961).  
 30. S. Ciborowski, N. Colebourne, E. Collinson, F. Dainton, Trans. Faraday Soc., **57**, 1123 (1961).  
 31. A. Chapiro, J. Phys. Chem., **63**, 801 (1959).  
 32. A. Chapiro, J. chim. phys., **47**, 764 (1950).  
 33. X. С. Багдасарьян, Г. С. Никитина, В. А. Кронгауз, Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии, 1958, стр. 215.  
 34. В. А. Кронгауз, X. С. Багдасарьян, Сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, 1958, стр. 205.  
 35. E. Colichman, R. Fish, Nucleonics, **15**, № 2, 72 (1957).  
 36. J. Magee, M. Burton, J. Am. Chem. Soc., **73**, 523 (1951).  
 37. A. Samuel, J. Magee, J. Chem. Phys., **21**, 1080 (1953).  
 38. M. Burton, C. Lipsky, J. Phys. Chem., **61**, 1461 (1957).  
 39. G. Freeman, J. Chem. Phys., **33**, 957 (1960).  
 40. X. С. Багдасарьян, Р. И. Мильтианская, ЖФХ, **28**, 498 (1954).  
 41. J. Weiss, H. Fischgold, Ztschr. phys. Chem., **32**, 135 (1936).  
 42. J. Weiss, Trans. Faraday Soc., **35**, 48 (1939).  
 43. X. С. Багдасарьян, Труды 2 Всесоюзного совещания по радиационной химии, 1962 (в печати).  
 44. С. И. Вавилов, И. М. Франк, Ztschr. Phys., **69**, 100 (1939).  
 45. В. А. Кронгауз, X. С. Багдасарьян, ДАН, **114**, 829 (1957).  
 46. В. А. Кронгауз, X. С. Багдасарьян, ЖФХ, **32**, 717 (1958).  
 47. В. А. Кронгауз, X. С. Багдасарьян, ДАН, **127**, 1047 (1959).  
 48. В. А. Кронгауз, X. С. Багдасарьян, ДАН, **132**, 1136 (1960).  
 49. G. Cagio, J. Frank, Ztschr. Phys., **17**, 202 (1923).  
 50. А. Г. Теренин, Усп. физ. наук, **43**, 347 (1951).  
 51. В. Л. Ермолов, А. Н. Теренин, там же, **58**, 37 (1956).  
 52. T. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Göttingen, 1951.  
 53. H. Kallmann, M. Furst, Phys. Rev., **79**, 857 (1950).  
 54. F. Hayes, D. Ott, V. Kerr, B. Roger, Nucleonics, **13**, № 12, 38 (1956).  
 55. H. Kallmann, M. Furst, Phys. Rev., **85**, 816 (1952).  
 56. M. Furst, H. Kallmann, J. Chem. Phys., **23**, 607 (1955).  
 57. В. А. Кронгауз, X. С. Багдасарьян, ДАН, **116**, 817 (1957).  
 58. Г. П. Беликова, М. Д. Галанин, Оптика и спектроск., **I**, 168 (1956).  
 59. J. Nosworthy, J. Magee, M. Burton, J. Chem. Phys., **34**, 83 (1961).  
 60. M. Burton, H. Dreesskamp, Ztschr. Elektrochem., **64**, 165 (1960).  
 61. Н. Кнау, Naturforsch., **12A**, 881 (1957).  
 62. A. McLachlan, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3309 (1960).  
 63. R. Schuler, J. Phys. Chem., **61**, 1472 (1957).  
 64. M. Burton, I. Chang, S. Lipsky, M. Reddy, J. Chem. Phys., **26**, 1337 (1957).  
 65. M. Burton, J. Chang, S. Lipsky, M. Reddy, Rad. Res., **8**, 203 (1958).  
 66. Ю. А. Колбеновский, Л. С. Полак, Труды 2 Всесоюзного совещания по радиационной химии, 1962 (в печати).  
 67. А. М. Бродский, Ю. А. Колбеновский, ДАН, **139**, 1081 (1961).  
 68. И. М. Розман, С. Ф. Килин, Усп. физ. наук, **69**, 459 (1959).  
 69. H. Chilton, G. Porter, Phys. Chem., **63**, 904 (1959).  
 70. R. Swank, W. Buck, Phys. Rev., **91**, 987 (1953).  
 71. R. Hardwick, J. Chem. Phys., **26**, 327 (1957).  
 72. М. Д. Галанин, З. А. Чижикова, Оптика и спектроск., **I**, 175 (1956).  
 73. E. Gurnee, J. Magee, J. Chem. Phys., **26**, 1237 (1957).  
 74. И. Я. Кучеров, А. Н. Файдыш, Изв. АН СССР, сер. физ., **22**, 29 (1958).  
 75. Ю. Н. Молин, И. И. Чхеидзе, А. А. Петров, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, ДАН, **131**, 125 (1960).  
 76. P. Alexander, A. Charlesby, Ross. Proc. Roy. Soc., **A223**, 392 (1954).  
 77. P. Alexander, A. Charlesby, Radiobiology symposium, **49**, N-Y, 1955.  
 78. P. Alexander, M. Toms, Rad. Res., **9**, 509 (1958).  
 79. A. Charlesby, Atomic Radiation of Polymers, N. Y., 1959.