

УДК 541.15 : 541.124.7 : 541.141.6

ИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ  
В УГЛЕВОДОРОДАХ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ

*E. Л. Франкевич*

ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |      |
|--|------|
| I. Введение . . . . .  | 1161 |
| II. Электропроводность под действием ионизирующего излучения . . . . .   | 1163 |
| 1. Свободные и связанные заряды . . . . .  | 1163 |
| 2. Жидкости . . . . .  | 1164 |
| 3. Твердые тела . . . . .  | 1165 |
| 4. Накопление стабилизированных зарядов при низкотемпературном радиолизе . . . . .                                       | 1169 |
| 5. Определение выхода электронов в твердой фазе . . . . .  | 1171 |
| III. Методы определения ионов в конденсированных углеводородах, не основанные на электрических свойствах ионов . . . . . | 1172 |
| IV. Реакции заряженных частиц в конденсированной фазе . . . . .  | 1177 |
| 1. Основные типы реакций . . . . .   | 1177 |
| 2. Диссоциация . . . . .   | 1178 |
| 3. Передача зарядов . . . . .  | 1179 |
| 4. Ионно-молекулярные процессы . . . . .   | 1180 |
| 5. Рекомбинация . . . . .  | 1182 |

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящем обзоре будет рассмотрен «ионный аспект» радиолиза, т. е. сделана попытка проследить судьбу тех заряженных частиц, которые образуются под действием излучения, и понять их химическую роль в радиолизе. Основное внимание будет уделено конденсированной фазе, в связи с тем, что в газовой фазе ионные процессы широко изучены и их роль в химических превращениях под действием излучения вполне признана. Большим вкладом в изучение этой проблемы послужили работы по исследованию открытых в 1952 г. Тальрозе с сотрудниками ионно-молекулярных реакций — основного химического процесса, следующего за образованием ионов; опубликованные по этому вопросу обзоры<sup>1-4</sup> позволяют подробно не останавливаться на нем здесь. Ионные процессы в конденсированной фазе, как правило, не могут быть исследованы в модельных условиях, подобно тому, как это делается в ионизационной камере масс-спектрометра при изучении ионно-молекулярных процессов в газовой фазе. Поэтому во многих случаях при обсуждении тех или иных процессов, в которых участвуют ионы, нам придется использовать аналогии с газами и переносить закономерности, полученные для газов, на конденсированную фазу. Такое рассмотрение можно оправдать, поскольку речь пойдет о радиолизе органических соединений, молекулы которых в конденсированной фазе лишь слабо взаимодействуют друг с другом и во многих отношениях ведут себя как в плотном газе.

Действие проникающего излучения —  $\gamma$ -квантов, рентгеновских лучей, электронов — на вещество определяется, главным образом, процес-

сами взаимодействия между быстрым первичным квантом или электроном и электронами, находящимися в электронных оболочках атомов или молекул. Взаимодействием первичных частиц с атомными ядрами в радиационно-химических исследованиях можно пренебречь.

При энергиях  $\gamma$ -квантов порядка 1 MeV основным первичным процессом является комптоновское рассеяние, в результате которого в облучаемом веществе появляются быстрые электроны. В отличие от наружного облучения электронами комптоновский эффект приводит к более равномерному облучению вещества, создавая как бы распределенные в объеме источники электронов.

Независимо от природы первичного излучения, основными действующими частицами являются быстрые электроны. В первые моменты пребывания в веществе эти электроны имеют распределение по энергиям, лежащее в области, близкой к исходной энергии проникающего излучения. Однако в результате ионизации количество электронов в веществе резко возрастает, и распределение очень быстро становится более широким. В равновесном состоянии распределение электронов по энергиям начинается от энергий, значительно ниже, чем энергия ионизации молекул, и доходит до энергий, равной начальной энергии электронов<sup>5</sup>.

Поперечные сечения процессов ионизации и возбуждения, происходящих под действием электронного удара, зависят от энергии электронов. Общей особенностью этих процессов в области больших энергий является снижение сечений с ростом энергии. Однако радиационный выход ионов или определяющее его отношение энергий, расходуемых на ионизацию и возбуждение, остается постоянным<sup>6</sup>. Это отношение зависит, главным образом, от спектра возбужденных состояний и положения уровня ионизации в этом спектре. В табл. I приведены некоторые типичные значения средних энергий, расходуемых в газах на образование пары электрон — ион<sup>7</sup>.

ТАБЛИЦА I

| Молекула                                | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | воздух | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> |
|---|----------------|----------------|----------------|--------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Средняя энергия на пару ионов, $W$ , eV | 36,3           | 34,9           | 30,8           | 33,9   | 32,8            | 27,3            | 24,5                          | 26,1                          | 25,7                          |
| Отношение $W/I$                         | 2,35           | 2,24           | 2,55           | —      | 2,38            | 2,10            | 2,10                          | 2,48                          | 2,25                          |

Поскольку минимальные энергии электронов  $I$ , необходимые для ионизации, лежат в диапазоне 12—15 eV, то из табл. I следует, что на ионизационные процессы идет примерно 40—50% всей этой энергии излучения\*. Нет оснований считать, что эта величина уменьшится в конденсированной фазе. Действительно, энергетические спектры электронов в молекулах в газовой и конденсированной фазах практически совпадают, а энергия ионизации в конденсированной фазе даже снижается вследствие поляризации среды разведенными зарядами<sup>8</sup>. Весьма существенным является вопрос о судьбе образовавшихся электронов и ионов. Если они рекомбинируют друг с другом через время столь малое, с которым не могут конкурировать другие процессы с участием иона и электрона, то ионизация химически не проявится. Образовавшаяся в результате

\* Следует иметь в виду также, что ионы могут получаться возбужденными, что еще более повышает указанный процент энергии, идущей на ионизационные процессы в первичном акте.

рекомбинации возбужденная молекула может рассматриваться как истинный родоначальник всех химических превращений в веществе. Такая точка зрения была высказана в работе<sup>9</sup> и с тех пор во многих случаях служила основанием для недооценки роли ионов и их реакций в конденсированной фазе. Если рекомбинация иона и электрона идет медленнее, чем реакция этих заряженных частиц с третьей частицей, то ионые реакции должны играть важную роль при радиационно-химических процессах в конденсированных средах.

Основным указанием на то, что в конденсированной фазе ионы и электроны рождаются, движутся и рекомбинируют, являются результаты работ, в которых исследуется электропроводность, появляющаяся под действием излучения в твердых и жидких телах. Однако изучение только электропроводности недостаточно для обоснования химической роли ионов.

В последнее время появилось много работ, посвященных прямому обнаружению ионных процессов, ведущих к химическому изменению вещества, которые указывают на важность ионных реакций при радиолизе. Основные из этих работ будут обсуждены ниже.

Сначала будут рассмотрены работы, в которых исследуются физические свойства ионов, образующихся при радиолизе. Затем будут рассмотрены химические превращения ионов.

## II. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

### 1. Свободные и связанные заряды

Появление электропроводности в конденсированной фазе под действием ионизирующего излучения свидетельствует об образовании ионов и электронов. Появившаяся при ионизации молекулы пара зарядов только в том случае дает вклад в ток через образец, находящийся в электрическом поле, если составляющие ее положительный ион и электрон не рекомбинируют друг с другом. Такие электроны и ионы мы будем называть «свободными». Электрон, выбитый при ионизации, при своем движении от иона участвует в процессах столкновения и теряет свою энергию. Если кинетическая энергия электрона станет тепловой прежде, чем электрон отойдет от иона на расстояние, где кулоновская энергия взаимодействия зарядов мала, то остывший электрон может вернуться обратно и нейтрализовать «свой» ион. Его вклад в электропроводность в этом случае будет равен нулю. Часть электронов, обладающая большой начальной энергией, сможет отойти от иона на большее расстояние и станет свободной. Для свободных электронов процесс рекомбинации может равновероятно произойти с любым положительным ионом. Очевидно, что в зависимости от скорости потерь энергии медленными электронами в среде, выход «свободных» электронов будет меняться. Грубая оценка максимальных потерь энергии, при которых электрон с начальной энергией  $E$  выйдет из сферы кулоновского притяжения, может быть сделана следующим образом.

Пусть  $\delta$  — доля энергии, которую электрон теряет при одном столкновении. Тогда число столкновений, необходимое для остыивания электрона от энергии  $E$  до  $kT$ , равно  $j = \frac{1}{\delta} \ln \frac{E}{kT}$  и соответствующее время  $\tau = \frac{j}{N\sigma v} = \frac{1}{\delta N\sigma v} \ln \frac{E}{kT}$ , где  $N$  — концентрация рассеивающих центров,

$\sigma$  — сечение рассеяния,  $v$  — средняя скорость электрона. Для «освобождения» электрона длина диффузии за время  $\tau$  должна быть больше или

равна радиусу сферы действия кулоновского поля  $r_k = \frac{e^2}{\varepsilon kT}$ , т. е.

$$\frac{V_I}{N\sigma} \geq r_k \quad \text{или} \quad \delta \leq \frac{(\varepsilon kT)^2 \ln \frac{E}{kT}}{e^4 (N\sigma)^2}.$$

При длине свободного пробега электрона  $\lambda = \frac{1}{N\sigma} = 5\text{\AA}$  при  $\varepsilon = 2$  и  $E = 10\text{eV}$   $\delta \leq 1,8 \cdot 10^{-3}$ .

Хотя сделанная оценка не учитывает дрейфа электрона в кулоновском поле иона и поэтому весьма приближена, она все же показывает, что величины  $\delta$ , необходимые для того, чтобы электроны могли быть свободными, лежат в области, весьма близкой к относительным потерям энергии, происходящим при упругом рассеянии электронов. В этих условиях следует ожидать сильной зависимости выхода свободных электронов от таких характеристик вещества, как диэлектрическая проницаемость, кристалличность, колебательный спектр.

При облучении твердых тел при низкой температуре выход «свободных» электронов должен увеличиваться с ростом дозы облучения, поскольку с ростом дозы в веществе накапливаются стабилизированные заряды, и области действия кулоновских полей этих зарядов начинают перекрываться<sup>10</sup>; в результате электроны, чтобы стать «свободными», должны уходить от «своего» иона на меньшее расстояние.

Исследования электропроводности касаются лишь «свободных» электронов и ионов, но они отражают поведение и других зарядов, образующихся при ионизации.

## 2. Жидкости

Работы, посвященные измерению выхода зарядов при действии ионизирующего излучения, проводили, в основном, в жидкой фазе. Исследовались токи в жидкостной ионизационной камере и зависимость этих токов от напряженности электрического поля. Можно было бы ожидать, что при большой напряженности все свободные носители достигнут электродов, и ток насыщения в этих условиях будет равен скорости образования зарядов. Но было замечено, что по мере повышения напряженности в камере ток через жидкостную ионизационную камеру хотя и замедляет свой рост, но не достигает насыщения. Это происходит в условиях, когда ток через камеру линейно зависит от интенсивности облучения, что свидетельствует о гибели зарядов только на электродах<sup>11</sup>. Поэтому одним из методов определения выхода явилась экстраполяция этого тока к бесконечно большому полю, поскольку отсутствие насыщения указывает на наличие какого-то механизма, конкурирующего с разделением ионов. Таким методом производили оценку выхода ионов в  $\text{CS}_2$ <sup>12, 13</sup>, а также в различных жидких предельных углеводородах  $\text{C}_6 \dots \text{C}_{10}$ <sup>14</sup>. Полученные при этом значения выходов равны выходам в газах<sup>13</sup>, либо близки к ним ( $\sim 1$ <sup>14</sup>). Естественно, что метод далекой экстраполяции не может дать точного значения выхода, но оценки этим методом дают, в принципе, полный выход зарядов, образующихся при ионизации. В этих работах предположено, что отсутствие насыщения определяется быстрой рекомбинацией зарядов в треках, где плотность

ионов велика. Таким же образом может действовать механизм рекомбинации электронов со «своими» ионами.

Вторая группа работ посвящена исследованию проводимости в низких полях<sup>11, 15, 16</sup>. При этом лишь небольшая доля носителей тока достигает электродов, и гибель свободных ионов и электронов происходит в объеме. Для вычисления радиационного выхода  $G(e)$  измеряют величину электропроводности  $\sigma = n\mu e$ , где  $n$  — стационарная концентрация носителей тока,  $\mu$  — подвижность, равная сумме подвижностей ионов и электронов. Стационарная концентрация носителей тока  $n$  определяется скоростями рекомбинации и рождения свободных зарядов:

$$n = \left( \frac{GI}{100} \cdot \frac{1}{k} \right)^{1/2}.$$

Здесь  $I$  — энергия излучения в eV, поглощаемая в 1 см<sup>3</sup> жидкости в сек.,  $k$  — коэффициент рекомбинации. Последний может быть либо рассчитан по подвижности,  $k = \frac{4\pi e}{\epsilon} \mu$ , либо определен экспериментально по

кинетике спада  $\sigma$  при прекращении облучения. Величиной, необходимой для вычисления  $G$ , является подвижность ионов в исследуемых жидкостях. Наиболее прямым методом определения подвижности является измерение времени  $T$  прохождения ионами или электронами известного расстояния  $l$  между местами их образования и регистрации. Тогда  $\mu = \frac{l}{TE}$ , где  $E$  — напряженность поля, в котором движутся носители тока. Таким методом определена подвижность ионов в *n*-гексане<sup>15, 17</sup>. Некоторые значения  $\mu$  приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

| Носители тока        | $\mu, \text{ см}^2/\text{V}\cdot\text{сек}$ при 300° |                     |                     |                      |                     |                     |
|----------------------|--|---------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
|                      | —  | $5,8 \cdot 10^{-4}$ | $4,1 \cdot 10^{-4}$ | —                    | $3,8 \cdot 10^{-4}$ | $7,6 \cdot 10^{-4}$ |
| Положительные        | —  | $5,8 \cdot 10^{-4}$ | $4,1 \cdot 10^{-4}$ | —                    | $3,8 \cdot 10^{-4}$ | $7,6 \cdot 10^{-4}$ |
| Отрицательные        | $10^{-3}$  | $9,2 \cdot 10^{-4}$ | $13 \cdot 10^{-4}$  | $12,5 \cdot 10^{-4}$ | $7,6 \cdot 10^{-4}$ | $15$                |
| Ссылки на литературу | 18   | 19                  | 20                  | 17                   | 15                  |                     |

Исследования в работе<sup>17</sup> температурной зависимости подвижности электронов, полученных путем эмиссии в *n*-гексан из фотокатода под действием света, показали, что она является экспоненциальной с энергией активации  $0,14 \pm 0,02$  eV. Этот результат указывает на то, что электрон в жидкости, возможно, часть времени проводит в состояниях, подобных мелким ловушкам в кристаллах.

Радиационные выходы «свободных» носителей тока, измеренные при низких напряженностях поля, малы по сравнению с газовыми и, по данным разных работ, имеют следующие значения: 0,2<sup>11</sup>, 0,09<sup>15</sup>, 0,07<sup>16</sup>. Столь низкие значения указывают на то, что лишь небольшая доля образующихся электронов может уйти от «своих» ионов. Оценка, сделанная в<sup>21</sup>, показывает, что малый выход вполне может быть объяснен ионизацией, вызванной только  $\delta$ -электронами с энергией 100–200 eV.

### 3. Твердые тела

Появление свободных зарядов под действием излучения в твердом органическом веществе вызывает увеличение его электропроводности. Поскольку большую часть радиационно-химических исследований про-

водят на органических аморфных или мелкокристаллических веществах, то строгое применение зонной теории в этом случае невозможно. Для удобства рассуждений зонная схема может быть заменена энергетической диаграммой, показывающей расположение уровней ионизированных состояний. Минимальную энергию, необходимую для появления свободного электрона органического вещества, иногда называют потенциалом ионизации в конденсированной фазе. Эта величина<sup>8</sup> ниже потенциала ионизации в газовой фазе на энергию поляризации  $2P$ , выигрываемую при внесении двух зарядов из вакуума в конденсированную фазу\*. Если молекулы, из которых состоит вещество, обладают положительным сродством к электрону  $Q$ , то минимальная энергия, необходимая для появления пары зарядов, не взаимодействующих друг с другом, будет равна

$$E = I_{\text{газ}} - 2P - Q = I_{\text{тв}} - Q.$$

Энергетическая диаграмма ионизированных состояний в газовой и в конденсированной фазах приведена на рис. 1. В «запрещенной зоне», т. е. на уровнях, расположенных меж-

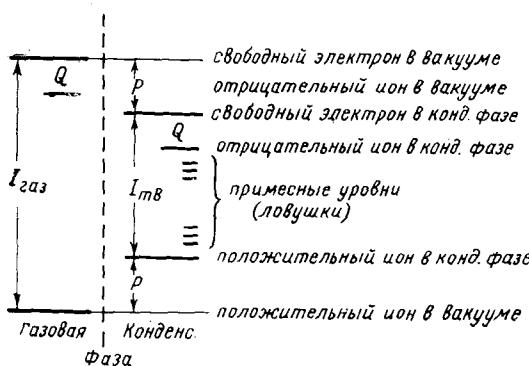


Рис. 1. Энергетическая диаграмма ионизированных состояний в газовой и конденсированной фазах

ду уровнями положительного иона основного иона, ионизированные состояния могут находиться в том случае, если в системе имеются какие-либо примесные молекулы с более низким потенциалом ионизации или более высоким сродством к электрону, чем молекулы основного вещества. Такие уровни могут быть созданы также структурными дефектами. Уровни в «запрещенной зоне», на которые может быть захвачен электрон или положительный заряд, обычно называют ловушками. В принципе, участвовать в электропроводности могут: 1) электроны, не локализованные на каких-либо молекулах, 2) электроны, захваченные основными молекулами вещества — в процессе резонансной перезарядки отрицательных ионов (для молекул с положительным сродством к электрону), 3) положительные заряды молекул основного вещества — в процессе резонансной перезарядки ионов. Кроме того, в некоторых случаях электропроводность может осуществляться и переносом самих ионов — либо ловушек, захвативших электрон или дырку, либо заряженных молекул основного вещества.

\* В конденсированной фазе, как и в газах, следует различать «вертикальный» и «адиабатический» потенциалы ионизации. Первый определяется электронным переходом в молекуле и электронной поляризацией среды при неизменных положениях ядер как ионизируемой молекулы, так и молекул окружения. Адиабатический потенциал ионизации в конденсированной фазе ниже вертикального не только из-за изменения межъядерного расстояния в образовавшемся ионе, но и из-за низкочастотной поляризации среды, если она содержит полярные группы. Вертикальный переход занимает время  $10^{-5}$ — $10^{-16}$  сек. и осуществляется при ионизации электронным ударом или квантами света. Низкочастотная поляризация проявляется в зависимости от свойств среды и температуры за времена  $10^{-11}$ — $10^{-13}$  сек. после появления в среде зарядов и приводит к тому, что электроны и положительные заряды оказываются в своеобразных поляризационных ямах. В теории диэлектриков такие электроны принято называть полярионами<sup>22</sup>. В полярных средах, таких как вода, спирты, полярионы — сольватированные электроны — были обнаружены экспериментально<sup>23, 24</sup>.

Изучение электропроводности органических веществ при действии ионизирующего излучения подобно исследованию фотопроводимости полупроводников и диэлектриков. Однако в отличие от света под действием излучения образуются не только носители тока, но и новые молекулы в веществе, которые могут служить ловушками для носителей тока.

Исследование электропроводности твердых органических веществ и главным образом полимеров посвящено большое количество работ<sup>25-33</sup>. Важной характеристикой электропроводности, наблюдаемой под облучением, является зависимость  $\sigma$  от мощности дозы (интенсивности)  $I$ . В общем случае оказывается, что

$$\sigma = \mu n e = \alpha I^\Delta * \quad (1)$$

где  $\Delta$  — может быть любой величиной от 0,5 до 1. Значение  $\Delta$  определяется характером рекомбинации носителей тока. При облучении многих твердых органических веществ оказывается, что  $\Delta \approx 1$ , причем с точностью до двух порядков  $\sigma = 10^{-18} I^{34}$ , где  $\sigma$  выражена в  $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ , а  $I$  (мощность дозы) в  $\text{рад/мин}$ . При облучении твердых органических веществ ионная проводимость, по-видимому, не играет определяющей роли. Подтверждением этому могут служить измерения наведенной облучением электропроводности в твердом гептане<sup>10, 35</sup> и полиэтилене<sup>33</sup> при температуре кипения жидкого азота, когда движение ионов исключено. Электронные процессы электропроводности, подчиняющиеся уравнению (1), хорошо описываются теорией фотопроводимости в присутствии ловушек<sup>36</sup>. Приложение этой теории к полиэтилену под облучением впервые было предложено и осуществлено в работе<sup>37</sup>. Схема участия ловушек в процессе рекомбинации, использованная в<sup>37</sup>, показана на рис. 2 (схема I). На этом же рисунке показаны другие возможные схемы участия ловушек в процессах электропроводности (II и III). В первой схеме для упрощения картины можно считать, что подвижны только электроны. В любой из приведенных схем электроны, участвующие в электропроводности во время своего пребывания в свободном (нелокализованном) состоянии, попадают в ловушки и временно высыпают из игры. Время их отсутствия в свободном состоянии определяется среднюю эффективную подвижность  $\mu_{\text{эфф}}$ , которую электрон имеет за все время своего существования от момента рождения до рекомбинации с положительным ионом \*\*. Степень заполнения ловушек определяется вероятностью попа-

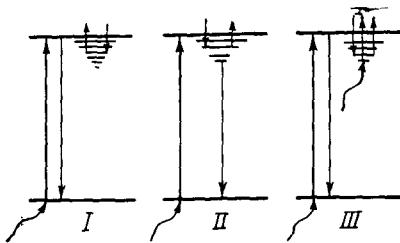


Рис. 2. Схемы расположения уровней прилипания и механизмы рекомбинации.

I — Рекомбинация свободного электрона с ионом. Тепловой выброс электронов из ловушек. II — Рекомбинация захваченного ловушкой электрона с подвижным положительным зарядом. III — Рекомбинация свободных электронов с ионами; возбуждение захваченных электронов в результате передачи к ним энергии излучения

\* В общем случае в электропроводности участвуют и электроны, и «дырки» (под ними мы будем подразумевать положительные заряды, передвигающиеся в резонансных процессах перезарядки) и, следовательно,  $\sigma = \mu_g n_g e + \mu_n n_e$ . Для упрощения картины в большинстве случаев обычно считают, что вкладом одних носителей можно пренебречь по сравнению с вкладом иносителей противоположного знака и рассматривать  $\sigma = \mu n e$ , где  $n$  — концентрация иносителей тока, дающих больший вклад в электропроводность,  $\mu$  — их подвижность.

\*\* При использовании подвижности  $\mu_{\text{эфф}}$  выражение для электропроводности записывается  $\sigma = \mu_{\text{эфф}} \cdot n_e e$ , где  $n_e$  — концентрация всех отрицательных зарядов в веществе.

дания в них электронов и временем жизни электрона в ловушке. По мере заполнения ловушек подвижность электронов  $\mu_{\text{эф}}$  возрастает. Если ловушки для электронов распределены по глубинам, то, очевидно, в равновесном состоянии под облучением более глубокие из них будут заполнены в большей степени, чем мелкие. Общее количество заполненных ловушек будет в этих условиях зависеть от интенсивности облучения — сюда будет увеличиваться по мере увеличения интенсивности. Это, в свою очередь, приведет к повышению подвижности электронов  $\mu_{\text{эф}}$ . Таким образом, увеличение интенсивности облучения, с одной стороны, снижает время жизни носителей тока из-за увеличения вероятности рекомбинации электронов и ионов, но, с другой стороны, — повышает эффективную подвижность носителей тока. Эти факторы в сильной степени зависят от распределения ловушек по глубинам. Так, в схеме I рис. 2 может быть использовано экспоненциальное распределение по глубинам<sup>37</sup>, при котором число ловушек, лежащих в интервале от  $E$  до  $E+dE$ , ниже уровня свободных электронов, определяется как  $M_E dE \sim e^{-E/kT_i} dE$ , где  $T_i$  — постоянная, характерная для данного вещества. При этом оказывается, что  $\Delta = \frac{T_i}{T + T_i}$ . Подбор величины  $T_i$  может дать любое значение  $\Delta$  от 0,5 до 1, которое, однако, остается постоянным в широком интервале интенсивностей облучения. Это обстоятельство — независимость  $\Delta$  от  $I$  — в значительной степени служило основанием для выбора экспоненциального распределения ловушек по глубинам.

Зависимость типа  $\sigma = aI^\Delta$  может быть получена и в том случае, если в системе имеются ловушки лишь одной глубины. Однако при этом величина  $\Delta$  будет меняться с интенсивностью облучения. Так, при весьма малых интенсивностях, когда время жизни носителя тока много больше времени пребывания его в ловушке,  $\Delta = 1/2$ . При больших интенсивностях  $\Delta$  стремится к 1 и, наконец, при полном заполнении ловушек снова снижается к  $1/2$ . Большой диапазон изменения интенсивности, необходимый для обнаружения медленного изменения  $\Delta$  с  $I$ , не позволяет с уверенностью выбрать тип распределения ловушек только по измеряемой величине  $\Delta$ , которая экспериментально может оказаться усредненной между 0,5 и 1 и иметь некоторую кажущуюся постоянную промежуточную величину<sup>38</sup>. Для полиэтилена получено<sup>37</sup>, что  $\Delta = 0,7$ .

Если положительные заряды, образующиеся при облучении, подвижны, то электроны, попавшие в ловушки, могут рекомбинировать с ними непосредственно, без выхода в зону проводимости. Такая схема показана на рис. 2, II. И, наконец, возможен третий тип процесса электропроводности, рис. 2, III, в котором выход носителей тока из глубоких ловушек осуществляется в зону проводимости в результате передачи к ним энергии поля излучения.

Выбор между различными схемами рекомбинации носителей тока и заполнения ловушек на основании определения величины  $\Delta$  не является однозначным. Не много добавляют и измерения кинетики нарастания или спада электропроводности при включении или выключении облучения, так как выбор различных распределений ловушек позволяет согласовать любую из моделей с экспериментом.

Основным выводом из исследования электропроводности является обоснование роли ловушек в процессе рекомбинации свободных электронов. Принятие экспоненциального распределения ловушек по энергиям позволило оценить концентрацию ловушек, присутствующих в полиэтилене<sup>37</sup> и октакозане<sup>39</sup> до облучения. Независимость этой концентрации от степени очистки образца позволила считать, что ловушками,

присутствующими в предельных углеводородах, являются не примеси, а структурные дефекты — возможно, нарушения ближнего порядка в распределении молекул<sup>39, 40</sup>. Концентрация ловушек оказалась очень большой,  $\sim 10^{20} \text{ л/см}^3$ .

#### 4. Накопление стабилизированных зарядов при низкотемпературном радиолизе

Прямыми доказательством накопления носителей тока в ловушках является обнаружение термостимулированного тока в облученных при низкой температуре предельных углеводородах<sup>41–43</sup>. Пик термостимулированного тока, показанный на рис. 3, появляется при нагревании облученных образцов и обусловлен выходом носителей тока из ловушек и их рекомбинацией. Появление проводимости при нагревании облученных образцов свидетельствует о том, что при низкой температуре стабилизируются как отрицательные, так и положительные заряды.

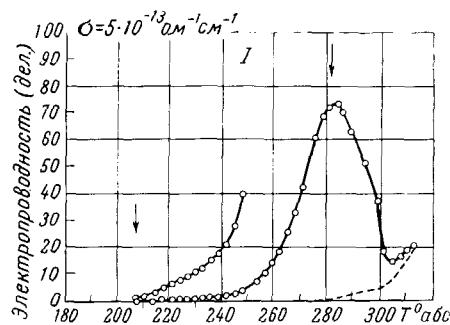


Рис. 3. Кривая термостимулированной проводимости в облученном парафине, доза 50 Мрад<sup>41, 42</sup>; пунктиром показана электропроводность необлученного парафина. Начальный участок показан в усеченном масштабе

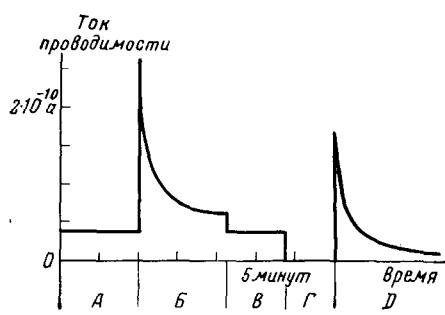


Рис. 4. Изменение тока проводимости через образец *n*-гептана под облучением (участки А и В), под облучением и освещением (участок Б) и при освещении облученного образца (участок Д). Мощность дозы 0,12 Мрад/мин<sup>47</sup>

Выяснению роли ловушек в процессах рекомбинации посвящены работы, в которых делаются попытки ввести новые ловушки в образец и проследить за изменением его электропроводности под облучением. Так, в работе<sup>44</sup> производили исследование изменений в характере зависимости  $\sigma$  от  $I$  на полиэтилене, связанных с предварительным облучением образца большой дозой. Показано, что зависимость  $\sigma$  от  $I$  становится линейной,  $\Delta=1$ , что согласуется с предположением о появлении в результате облучения глубоких ловушек. Природа этих ловушек не установлена. В<sup>10</sup> исследована электропроводность в *n*-гептане при температуре жидкого азота при облучении быстрыми электронами с постоянной интенсивностью. Обнаружено, что с ростом общей дозы излучения  $\sigma$  под облучением падает. Это снижение  $\sigma$  удалось связать с известной концентрацией свободных радикалов, накапливаемых в образце при действии излучения и являющихся ловушками для носителей тока, и оценить концентрацию ловушек, присутствовавших в образце до облучения. Эта концентрация оказалась равной  $10^{19}$ — $10^{20} \text{ см}^{-3}$ <sup>45</sup>. Предположение о том, что при низкой температуре радикалы в предельных углеводородах могут служить ловушками для зарядов, было впервые высказано в<sup>46</sup>.

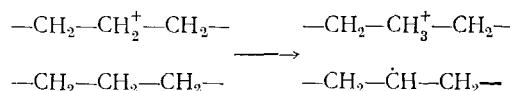
Еще одним подтверждением захвата и накопления электронов в углеводородах при облучении является обнаружение фотопроводимости

в предельных углеводородах во время облучения и после облучения<sup>10, 35, 47</sup>. Фотопроводимость была также обнаружена в облученных ароматических углеводородах<sup>48</sup>. На рис. 4 показаны типичные кривые тока через образец замороженного *n*-гептана, снятые при облучении быстрыми электронами и (или) видимым светом<sup>47</sup>. Появление пика электропроводности при включении света связано с освобождением носителей тока из ловушек, а спад его — с опустошением ловушек. Амплитуда пика фотопроводимости пропорциональна концентрации запасенных в ловушках носителей тока и может служить их мерой. Измерение амплитуды фотопроводимости в зависимости от дозы позволило в<sup>10</sup> проследить за заполнением ловушек во время облучения и оценить предельную концентрацию заполненных ловушек. Она оказалась равной  $10^{17}$ — $10^{18}$  см<sup>-3</sup>, что соответствует лишь небольшой доле от полной концентрации ловушек.

Низкая степень заполнения требует наличия механизма опустошения ловушек, отличного от термического возбуждения, так как при температуре  $-196^{\circ}$  вероятность его весьма мала. Схемы *II* и *III*, показанные на рис. 2, соответствуют такому механизму. Это рекомбинация с подвижными «дырками»<sup>51</sup> и возбуждение захваченных носителей тока в результате передачи к ним энергии. Возможно, что положительные заряды — «дырки» сразу после своего образования в предельном углеводороде, пока они возбуждены, участвуют в процессе электропроводности, и лишь после растраты своего возбуждения стабилизируются.

О причинах замораживания дырок могут быть высказаны следующие соображения. Очевидно, что для передвижения положительных зарядов должна осуществляться резонансная перезарядка соседних молекул. Положительные заряды в насыщенных углеводородных молекулах локализованы на отдельных группах  $-\text{CH}_2-$ . Потенциал ионизации группы  $-\text{CH}_2-$  зависит от положения этой группы в молекуле: он ниже для средних групп и повышается к концам молекулы. Это определяется тем обстоятельством, что положительный заряд поляризует молекулу и выигрыш энергии поляризации максимален при центральном расположении заряда. Наличие разности потенциалов ионизации, достигающей 0,3 eV на 2—3 звена  $-\text{CH}_2-$ , делает передвижение дырок при низкой температуре весьма медленным. Перезарядка является электронным переходом и происходит, в соответствии с принципом Франка — Кондона, без изменения в расположении атомов. Однако средние межатомные расстояния в ионе и в нейтральной молекуле различны и для осуществления перезарядки необходимо колебательное возбуждение ионов и молекул, что в условиях низкой температуры в значительной степени может тормозить перезарядку.

Кроме того, положительные заряды могут попадать в ловушки, которые они «роют» себе сами, участвуя в ионно-молекулярных реакциях. Так, положительный заряд, оказавшийся в результате экзотермической реакции



на группе  $-\text{CH}_3^+-$  не может перейти даже на соседнюю группу  $-\text{CH}_2-$ , так как это связано с преодолением потенциального барьера \*.

\* Следует отметить, что при этом, возможно, передвижение заряда внутри молекулы все же будет происходить путем резонансного перехода протона.

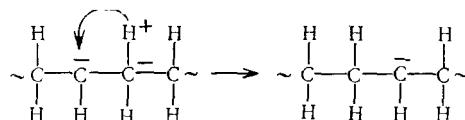
Одной из возможных причин низкой степени заполнения ловушек электронами может быть возбуждение последних энергией излучения, под которой в данном случае следует подразумевать все формы энергии, которой обладает облучаемое вещество: энергия неравновесного колебательного возбуждения, энергия электронного возбуждения, свет, медленные электроны (так называемые «субэлектроны»<sup>49, 50</sup>). Степень заполнения ловушек электронами  $\frac{n_-}{N_{\text{Л}}}$  сильно зависит от вероятности возбуждения захваченного электрона. Рассматривая схему III (рис. 2), можно показать, что

$$\frac{n_-}{N_{\text{Л}}} = V \bar{\alpha} \sqrt{\frac{\sigma_3}{\sigma_p}} \cdot V \bar{\gamma},$$

где  $\alpha$  — отношение вероятностей возбуждения валентного электрона и электрона, захваченного ловушкой,  $\gamma$  — доля ловушек от полного числа молекул,  $\sigma_p$  — сечение рекомбинации электрона с положительным ионом,  $\sigma_3$  — сечение захвата электрона ионом ловушки.

Расчет показывает, что даже при  $\alpha = 10^{-2}$  доля заполненных ловушек  $\frac{n_-}{N_{\text{Л}}} = 10^{-2}$ , что качественно согласуется с экспериментальной оценкой.

Концентрацию всех зарядов, накопленных в различных предельных углеводородах, определяли в<sup>52</sup> путем исследования релаксационной поляризации, появляющейся в образцах в результате их облучения при низкой температуре ( $-196^{\circ}$ ) дозой 10—50 Мрад, она оказалась равной  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Монотонный рост времени релаксации зарядов с ростом длины молекулярной цепи в исследованном ряду углеводородов ( $C_6$ — $C_{12}$ ,  $C_{25}$ , полиэтилен) позволил предложить модель, согласно которой заряд, локализованный на глубокой ловушке — радикале, передвигается в результате перехода протона:



Такой процесс имеет невысокую энергию активации для внутримолекулярных переходов (по оценке, сделанной в<sup>52</sup>, эта энергия активации равна 0,06 eV) и обусловливает сравнительно высокую подвижность зарядов внутри ограниченных потенциальных ям, какими являются молекулы. Это ограниченное движение проявляется в релаксационной поляризации, наблюдаемой при разогреве облученных углеводородов. Молекулярные переходы, проявляющиеся в электропроводности образца после облучения при его разогреве, требуют, по-видимому, большей энергии активации (0,6 eV, согласно оценке по начальному участку кривых термостимулированного тока).

## 5. Определение выхода электронов в твердой фазе

Непосредственную оценку выхода электронов в углеводородах в твердой фазе производили в<sup>53</sup>. В этой работе измеряли время установления  $T$  электропроводности в парафиновой пленке, заключенной между двумя электродами при облучении ее  $\beta$ -частицами. Интенсивность облучения

была низкой, так что время жизни зарядов определялось только временем движения носителей тока между электродами. В этих условиях радиационный выход зарядов, участвующих в электропроводности, равен 0,036 на 100 eV, а их подвижность составляет  $5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{V} \cdot \text{сек}$ . Полученная величина довольно близка к выходу свободных зарядов, определенному в жидком *n*-гексане<sup>11</sup>. Низкое значение подвижности указывает, что происходит либо движение носителей тока «по ловушкам», либо движение ионов.

В работе<sup>54</sup> был сделан подход к определению выхода всех зарядов, образующихся при бомбардировке парафина электронами. Облучение тонкой пленки парафина, заключенной между двумя электродами, производили коротким импульсом электронов с энергией 3–5 keV. При этом измеряли импульс тока проводимости в цепи образца, обусловленный движением образовавшихся зарядов в электрическом поле. В первый момент после своего образования все заряды являются носителями тока и дают вклад в ток проводимости. В условиях, когда в образце имеется высокая концентрация ловушек, часть этих зарядов захватывается ловушками и, таким образом, рекомбинация зарядов, «отнимающая» сделанный ими вклад в проводимость, происходит через время, равное времени жизни в ловушках. Измерения, проделанные в<sup>54</sup>, показали, что большая часть электронов действительно возвращается к «своим» ионам, а время их жизни в ловушках для парафина  $C_{25}$  при комнатной температуре составляет десятки секунд. Измерения импульса проводимости дают величину  $G\mu\tau = 2,6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{V}$ . По этой величине и по максимальной длине диффузии электрона в электрическом поле, которая для электрона, не ставшего свободным, не может превышать  $r = \sqrt{\frac{e}{\epsilon E}}$ , где  $E$  — напряженность внешнего электрического поля и  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная, оценен выход электронов, захватываемых ловушками под облучением. Оценка дала  $G > 1$ . Из этих же результатов следует, что каждый электрон, в среднем, отходит более, чем на 30 Å от «своего» иона, если принять, что полный радиационный выход электронов  $G = 3$ .

### III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРАДАХ, НЕ ОСНОВАННЫЕ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ИОНОВ

Наряду с электрическим зарядом, который является основным свойством ионов, последние обладают рядом других, менее специфичных, но тем не менее характерных свойств, которые могут служить цели идентификации ионизированных состояний, образующихся в органическом веществе под действием облучения. Из таких свойств для определения ионов использовали магнитный момент (для парамагнитных ионов), спектр поглощения, свет, испускаемый при рекомбинации ионов с электронами.

В ряде работ было обнаружено, что при облучении спиртов<sup>55, 56</sup>, полиэтилена, парафина, каучуков<sup>57</sup> при низкой температуре в спектре ЭПР облученных образцов появляется линия, чувствительная к свету, под действием видимого света эта линия пропадает. Чувствительность к свету в видимой области указывает на слабую связь электрона и позволяет предполагать, что линия ЭПР обусловлена электронами, захваченными какими-либо ловушками. О существовании захваченных электронов свидетельствует также появление окраски при облучении и термолюминесценции при разогреве облученных при низкой температуре углеводородов<sup>55, 58–60</sup>. Разогрев образцов, приводящий к люминесценции, обесцве-

чивает их. В работах<sup>61, 62</sup> показано, что возгорание люминесценции происходит при температурах, соответствующих фазовым переходам в облученном веществе, и связано с ускорением диффузии заряженных частиц. Люминесцирующим агентом является, по-видимому, какая-либо примесь, имеющаяся в веществе, которая возбуждается в результате получения энергии, выделяющейся при рекомбинации зарядов. Сама рекомбинация происходит без выхода электронов из ловушек. Последний вывод следует из того, что глубина ловушек, определенная по спектру возбуждения фотolumинесценции в облученных углеводородах (*n*-гексане, ионане, 2,4-диметилундекане, тетрадекане, циклогексане, дициклогексил-4-декане, полиэтилене)<sup>63</sup> является довольно большой (2—3 eV) и не согласуется с глубиной, определенной по температуре появления пика термolumинесценции. В работе<sup>63</sup> показано, что спектры возбуждения фотolumинесценции облученных углеводородов зависят от общей дозы облучения. При большой дозе ( $>10$  Мрад) спектр смещается в коротковолновую область, что свидетельствует о появлении при облучении новых, глубоких ловушек. Этими ловушками, по-видимому, являются свободные радикалы<sup>45</sup>.

В многих работах исследовали появление ионов в двухкомпонентных системах — в твердых растворах. Причиной, по которой производили такие исследования, является возможность идентификации определенных ионов либо по их спектрам поглощения, либо по спектрам ЭПР. Поэтому введение добавок, способных давать такие ионы, позволяет надеяться проследить их образование и накопление под облучением.

Следует отметить, что образование ионов добавок в двухкомпонентных системах может происходить в процессах прямой ионизации, а также в результате передачи заряда, передачи возбуждения или ионизации субэлектронами, т. е. электроцами, имеющими энергию ниже потенциала ионизации основных молекул. При малых концентрациях добавок можно пренебречь прямой ионизацией, однако однозначный выбор главного из остальных процессов не всегда возможен.

В работах<sup>64—66</sup> изучали образование положительных ионов ароматических аминов в матрицах метилциклогексана и изопентана и полиметилметакрилата. Облучение производили  $\gamma$ -излучением при  $-196^\circ$ . Ионы ароматических аминов идентифицировали по известным спектрам поглощения. Показано, что выход положительных ионов аминов в углеводородном стекле равен 0,16 (при концентрации добавки 0,005 моль/л) в расчете на энергию, поглощенную всем образцом; в полиметилметакрилате  $G$  (ионов)=3 (при концентрации добавки 0,1 моль/л). Предельная концентрация ионов в первом случае составляла  $10^{-5}$  моль/л, во втором —  $10^{-3}$  моль/л и не возрастила при увеличении концентрации добавки. Авторы считают, что появление ионов аминов происходит в результате захвата молекулами добавки положительных зарядов, образующихся первоначально в матрице. Но они не исключают возможности ионизации аминов энергией возбуждения, получаемой от матрицы<sup>67</sup>.

Образование положительных ионов *N,N*-диметил-*p*-фенилендиамина (ДМПД) изучали спектроскопически при введении этого амина в различные матрицы и облучении их  $\gamma$ -лучами при  $-196^\circ$ <sup>68</sup>. Оказалось, что выход ионов ДМПД в неполярных средах велик ( $G \sim 2$ ), а в этих же условиях в полярных средах (в спиртах) — составляет значительно меньшую величину. Добавление в матрицу, наряду с амином, электронно-акцепторных добавок вызывало повышение выхода катионов ДМПД до 4 в неполярных средах и в небольшой степени — в полярных. Эти результаты интерпретированы авторами как следствие перехвата молекулами амина положительных зарядов, образующихся при ионизации

матрицы. Малый выход катионов в случае полярных сред является, возможно, следствием ионно-молекулярной реакции, наблюдавшейся в газовой фазе<sup>69</sup>, типа

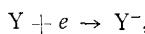
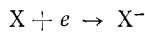
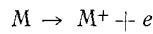


приводящей к «захвату» положительного заряда. Введение акцепторных молекул снижает подвижность электронов и предотвращает, частично, их рекомбинацию с положительными зарядами.

Образование отрицательных ионов наблюдали спектроскопически и с помощью метода ЭПР в поливинилхлориде и полиметилметакрилате, содержащих электронно-акцепторные добавки (хиноны, полициклическая ароматика и др.)<sup>70</sup>. Облучение производили  $\gamma$ -квантами при  $-196^\circ$ . Концентрация добавок составляла 0,03—0,6 мол.%. В этих условиях выход анионов, в расчете на энергию, поглощаемую акцепторными молекулами в образце, составлял 100—1000. Это свидетельствует о передаче энергии от матрицы к добавке. Авторы полагают, что добавка непосредственно захватывает электрон, который при отсутствии добавок захватывался бы молекулой полимера. Отмечено, что переход электрона с примесью полностью подавляет образование сопряженных связей и окрашивание при облучении поливинилхлорида.

Систематическое изучение образования отрицательных ионов в углеводородных матрицах было проведено в<sup>71, 72</sup>. В матрицы тетра-гидро-2-метилфурана (ТГМФ) вводили добавки нафталина или дифенила. Спектры поглощения и коэффициенты экстинкции отрицательных ионов, образующихся из этих молекул, известны, поскольку эти ионы могут быть получены химически — путем восстановления щелочными металлами с образованием, например,  $\text{Na}^+\text{C}_{10}\text{H}_8^-$  в случае нафталина. Облучение образцов производили при  $-196^\circ$   $\gamma$ -лучами. В стеклообразной матрице ТГМФ с нафталином предельный выход анионов  $\text{C}_{10}\text{H}_8^-$  оказался равным 2,6; с примесью дифенила (ионы  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}^-$ ) выход был равен 3,2. В углеводородных стеклах с теми же добавками выход анионов был, соответственно, 1,1 и 1,7. В матрице из этилового спирта выход анионов составлял 2,94. В любых средах выход был близок к единице при концентрациях добавок порядка 0,05 мол.%. Естественно, что как и в любых двухкомпонентных средах, образование ионов компонента, находящегося в меньшей концентрации, не обязательно происходит только в результате перехода электрона, выбитого из молекул растворителя. Возможна также ионизация при передаче возбуждения или ионизация субэлектронами. Для обоснования предположения авторов, что измеренные значения выходов электронов характеризуют выход свободных и термолизованных электронов, образующихся при ионизации основной среды, потребовались дополнительные эксперименты. Так было обнаружено, что в ТГМФ даже в отсутствие добавок появляется полоса поглощения, которая может быть отбелена действием света. Если отбеливание в полосе поглощения матрицы производили в образце, облученном с добавками, то наблюдали увеличение концентрации ионов добавки. Это свидетельствует о переходе электронов, стабилизированных первоначально в матрице, на молекулы добавки. Другим существенным указанием на то, что молекулы добавок являются лишь акцепторами электронов, образующихся в матрице, служит наблюдавшаяся конкуренция двух различных добавок, включенных в матрицу ТГМФ<sup>72-74</sup>. Так, если в ТГМФ имеется только нафталин (в концентрации 0,11 мол.%), то выход ионов  $\text{C}_{10}\text{H}_8^-$  равен 1,63. Добавление конкурирующих веществ снижает эту величину. Снижение, вызванное различными «вторыми» добав-

ками, является относительной мерой эффективности захвата электронов этими добавками. Процесс образования анионов при перехвате электронов должен происходить по схеме:



где  $M$  — молекула основного вещества,  $X$  и  $Y$  — молекулы добавок.

Если  $X^-$  — анионы  $C_{10}H_8^-$ , за концентрацией которых можно наблюдать, то измеряемый выход  $G_{X^-}$  следующим образом зависит от концентрации добавок  $C_X$  и  $C_Y$ :

$$\frac{1}{G_{X^-}} = \frac{1}{G_e^0} + \frac{\sigma_Y}{\sigma_X} \frac{C_Y}{C_X} \cdot \frac{1}{G_e^0}.$$

Эта формула справедлива, если в отсутствие «второй» добавки молекулы  $C_{10}H_8$  захватывают все электроны:  $G_{X^-}$  при  $Y = 0$  равно  $G_e^0$ . В табл. 3 приведены измеренные на опыте<sup>72</sup> относительные эффективности захвата  $\left(\frac{\sigma_Y}{\sigma_X}\right)$  электронов различными молекулами  $Y$ , использованными в качестве «вторых» добавок.

ТАБЛИЦА 3

|                     |                                  |   |                               |                                 |                                   |  |   |                   |                  |
|---------------------|----------------------------------|---|-------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|--|---|-------------------|------------------|
| Y                   | CH <sub>3</sub> Cl               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH  | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | BF <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub> CCCH <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O                                   | CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> | NO                | N <sub>2</sub> O |
| $\sigma_Y/\sigma_X$ | 0                                | 0   | 0                             | 1                               | 1                                 | 1  | 2   | 3                 | 4                |
| Y                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br | CH <sub>3</sub> CHClCH <sub>3</sub>   | HCl                           | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I | O <sub>2</sub>                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> COCl | H <sub>2</sub>  | CH <sub>3</sub> I |                  |
| $\sigma_Y/\sigma_X$ | 5                                | 5   | 5                             | 6                               | 9                                 | 10   | 11  | 12                |                  |
| Y                   | CHCl <sub>3</sub>                | CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | CCl <sub>4</sub>              | CHBr <sub>3</sub>               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO | SO <sub>2</sub>                                    | CBr <sub>4</sub>  | I <sub>2</sub>    |                  |
| $\sigma_Y/\sigma_X$ | 15                               | 17  | 20                            | 20                              | 22                                | 23   | 25  | 37*               |                  |

\*  $\sigma_{I_2} = 3,2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ .

Полученный ряд относительных эффективностей захвата электронов хорошо коррелирует с известными свойствами ряда использованных молекул захватывать тепловые электроны. Оказалось, что чем ниже энергия порога в зависимости сечения захвата электронов от их энергии, тем более эффективны молекулы в конкуренции за захват электрона при радиолизе. Пороговые энергии для захвата электронов молекулами H<sub>2</sub> и HCl равны 0 и 0,66 eV; пороговые энергии для CCl<sub>4</sub> и CH<sub>3</sub>Cl равны 0,03 и 10 eV. В соответствии с этим молекулы H<sub>2</sub>, как видно из табл. 3, являются более эффективными акцепторами электронов, чем HCl; молекулы CCl<sub>4</sub> значительно более эффективны, чем CH<sub>3</sub>Cl. Кроме того, оказалось,

что возрастание относительной эффективности захвата электронов молекулами соответствует росту полярографического потенциала полуволны для этих молекул.

Аналогичные результаты были получены в<sup>74</sup> при введении в матрицу из ТГМФ дифенила и различных производных бензола. Измеренные в этом случае относительные эффективности захвата электронов  $\left(\frac{\sigma_Y}{\sigma_X}\right)$  для X — бифенила приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

| Добавка             | бифенил | трифенил | фенантрен | $\sigma$ -терфенил | циклогептатриен | пирен |
|---------------------|---------|----------|-----------|--------------------|-----------------|-------|
| $\sigma_Y/\sigma_X$ | 1       | 1,04     | 1,22      | 1,40               | 1,94            | 1,95  |

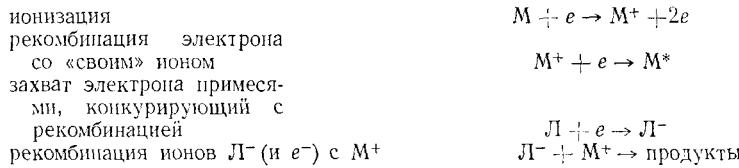
| Добавка             | трифенил-этилен | 1,2-бензантрацен | тетрафенил-этилен | антрацен | гексаметилбензол |
|---------------------|-----------------|------------------|-------------------|----------|------------------|
| $\sigma_Y/\sigma_X$ | 2,70            | 2,60             | 2,76              | 2,76     | 2,80             |

Полученные в<sup>71-74</sup> результаты являются веским доказательством того, что выход электронов, способных быть захваченными различными добавками, в углеводородах велик и примерно соответствует выходу электронов в газах.

Использование импульсного облучения, способного создать высокую концентрацию ионов, позволило подойти к их определению в жидкой фазе. Так, в<sup>75</sup> сообщается о наблюдении спектра поглощения в области 2970 Å при импульсном радиолизе жидкого изобутилена. Известно, что в этой области поглощают ионы триметилкарбония. Время жизни ионов при  $-15^\circ$  составляло 0,05 сек. Эти эксперименты аналогичны тем, которые продемонстрировали присутствие сольватированных электронов в воде под облучением<sup>24</sup>.

Рассмотрение всех данных, представленных во II и III разделах, приводит к выводу, что в настоящее время опубликовано достаточное количество работ, надежно обосновывающих образование и существование в конденсированной фазе электронов и ионов.

Время жизни электронов и ионов до рекомбинации их друг с другом (даже в случае рекомбинации пар) таково, что с процессом рекомбинации ионов и электронов вполне могут конкурировать процессы захвата электронов ловушками, специально введенными акцепторными молекулами и, следовательно, электронно-акцепторными продуктами радиолиза. На основании изложенных результатов можно заключить, что основными процессами, происходящими в органическом веществе с участием заряженных частиц, являются:

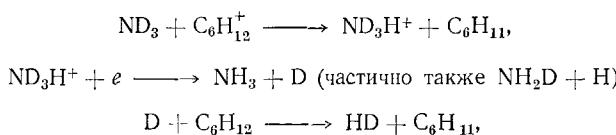


Если время, в течение которого существуют ионы  $M^+$ , а также ионы  $X^-$  и  $L^-$ , достаточно велико для того, чтобы эти ионы могли прореаги-

ровать в ионно-молекулярных реакциях, то в процессе рекомбинации будут участвовать продукты этих ионно-молекулярных реакций.

В жидкой фазе время раздельного существования электронов и ионов определяется, по-видимому, временем диффузии их друг к другу с расстояний, не превышающих  $r_k$  и больших 30 Å (см. стр. 1172). Если учесть, что подвижность электронов в *n*-гексане равна  $10^{-3} \text{ см}^2/\text{V}\cdot\text{сек}$ <sup>17</sup>, то типичным временем существования зарядов в органической жидкости будет время  $\tau = \frac{e}{3\mu e^2} r_k^3 \approx 10^{-7}$  сек.<sup>76</sup>. Для свободных электронов это время гораздо больше и зависит от полной концентрации ионов. Однако выход таких электронов не превышает, как было отмечено, 3—5% от полного выхода.

Существование под облучением двух групп электронов с существенно различными временами жизни относительно рекомбинации было подтверждено в работе<sup>76</sup>, в которой был исследован жидкий циклогексан. В этой работе было показано, что добавление низкой концентрации  $\text{ND}_3$  в циклогексан приводит к образованию молекул HD, выход которых не зависит от концентрации добавки в диапазоне  $10^{-4}$ — $10^{-2} M$ , а при больших концентрациях растет пропорционально  $\sqrt{[\text{ND}_3]}$ . Поскольку в работе показано, что HD образуется вследствие процесса



то измеряемый выход HD есть мера количества зарядов, которые могут быть захвачены  $\text{ND}_3$  (с образованием  $\text{ND}_3\text{H}^+$ ). Независимость выхода HD от концентрации добавки показывает, что время жизни, по крайней мере, части зарядов весьма велико; по оценке эта часть зарядов образуется с выходом 0,08, что хорошо совпадает с выходом свободных зарядов<sup>11, 15</sup>. Время жизни зарядов, образующихся со значительно большим выходом, оценивается в  $10^{-7}$  сек.

В твердой фазе, особенно при низкой температуре, время жизни может быть очень большим и во всяком случае выше, чем в жидкой фазе.

#### IV. РЕАКЦИИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

##### 1. Основные типы реакций

Ионы и электроны, образующиеся в конденсированной фазе, являются активными частицами, способными принимать участие во многих химических реакциях. О высокой активности заряженных частиц свидетельствуют многочисленные исследования ионно-молекулярных процессов в газовой фазе, показывающие, что экзотермические или термонейтральные ионно-молекулярные реакции идут практически без энергии активации. Поскольку время жизни ионов в конденсированной фазе во много раз превышает время между столкновениями ( $10^{-13}$  сек.), то, по-видимому, ионы имеют возможность участвовать в различных реакциях. Это приводит к тому, что во многих случаях в процессе рекомбинации будут участвовать ионизированные продукты этих реакций, а не те молекулы, которые ионизировались вначале.

Процессы, происходящие с заряженными частицами за время их жизни, могут в значительной мере определять химическое действие излучения. Среди этих процессов наиболее существенны следующие.

Процессы с участием положительных зарядов: мономолекулярный распад; передача положительного заряда к молекулам с более низким потенциалом ионизации, чем потенциал ионизации основных молекул среды; ионно-молекулярные реакции.

Процессы с участием электронов: передача электрона к молекулам с большим сродством к электрону, чем у основных молекул среды, или к ловушкам структурного характера; мономолекулярный распад молекулы, захватившей электрон; ионно-молекулярные реакции.

Цепь превращений положительных и отрицательных зарядов завершается их рекомбинацией.

В большинстве случаев для обоснования тех или иных процессов в конденсированной фазе исследователям приходится опираться на большой круг опытных данных, относящихся к закономерностям образования стабильных продуктов радиолиза. Для конденсированной фазы, как правило, отсутствуют возможности детально исследовать определенные элементарные реакции, в том числе и реакции ионов с молекулами, наблюдая за исходными частицами и продуктами их превращений, как это оказывается возможным для фазы газовой. Поэтому результаты экспериментов во многих случаях удается «удовлетворительно» описать совершенно разными механизмами. В этих условиях приобретают особенную ценность такие работы, в которых все же удается каким-либо прямым образом показать, что исходными частицами, приведшими в результате определенной реакции к наблюдаемому продукту, были ионы.

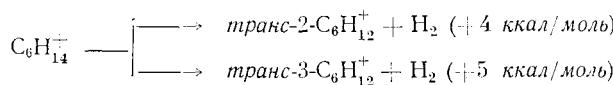
Существенным критерием, позволяющим судить о том, будет ли протекать та или иная реакция с участием заряженных частиц, является ее энергетический эффект. При этом обычно приходится пользоваться сведениями о теплотах соответствующих реакций в газовой фазе. Для процессов, которые не сопровождаются исчезновением зарядов, это может быть обосновано, поскольку конденсированная фаза снижает потенциал ионизации молекул из-за эффекта поляризации среды и сольватации ионов, но не влияет на «нейтральные» свойства молекул. Снижение потенциалов ионизации в конденсированной фазе по сравнению с газовой приводит к тому, что процессы рекомбинации ионов становятся значительно менее экзотермичными. Ниже процессы с участием ионов и электронов будут рассмотрены подробнее.

## 2. Диссоциация ионов

Положительный ион, образовавшийся в общем случае в первый момент возбужденным, очень быстро (за время  $10^{-8}$ — $10^{-13}$  сек.) теряет свою энергию возбуждения в столкновениях с окружающими молекулами.

Диссоциация возбужденного иона может произойти только при условии, что образующийся осколок путем диффузии будет удален от своего партнера, в противном случае эффект клетки<sup>77</sup> приведет к воссоединению иона. Вследствие этого продуктом диссоциативной ионизации в конденсированной фазе может быть практически только атом Н или протон. Ион может диссоциировать из основного состояния с образованием любого осколка в том случае, если при этом будет выделяться энергия<sup>78</sup>. Термохимический расчет показывает<sup>79</sup>, что диссоциация оказывается энергетически выгодной, например, в том случае, если из пре-

дельного углеводорода образуется ион — олефин.



Прилипание электрона к молекуле также может привести к диссоциации с кажущимся нарушением эффекта клетки — такая диссоциация происходит в том случае, если средство к электрону образующегося осколка выше, чем энергия разрыва связи. При этом процесс диссоциации типа  $\text{RX} + e \rightarrow \text{R} + \text{X}^-$ , хорошо известный из масс-спектрометрических исследований, является экзотермичным и имеет порог при тепловых энергиях электронов. Подобный процесс наблюдался также в твердых углеводородах, содержащих добавки  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ <sup>80</sup>. При присоединении к молекуле  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  электрона, освобождаемого из ловушки в облученном метилтетрагидрофуране под действием света, в твердой фазе обнаружено образование радикалов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$ . Аналогичные результаты получены при исследовании других добавок типа  $\text{RX}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ,  $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ). Эффективность различных добавок для захвата электрона существенно зависит от потенциала появления ионов  $\text{X}^-$  в процессе диссоциации и тем выше, чем ниже этот потенциал.

### 3. Передача зарядов

Взаимодействие положительных зарядов с окружающими молекулами может привести к двум типам эффектов. Первый из них перезарядка — в однородной среде не приводит к химическим изменениям системы, а лишь создает возможность для диффузионного перемещения зарядов. В случае двух- или многокомпонентной среды перезарядка приводит к тому, что положительный заряд оказывается локализованным на молекулах с наиболее низкими потенциалами ионизации. Выделение энергии ионизационного процесса, происходящее при рекомбинации положительного и отрицательного зарядов, происходит, главным образом, именно на этих молекулах<sup>81, 82</sup>. Это явление может быть причиной отклонения от так называемого правила радиационно-химической аддитивности (называемого также иногда «законом смеси»). Отклонение состоит в том, что доля продуктов разложения таких «акцепторов» энергии в полном выходе продуктов больше, чем можно было бы ожидать, учитывая лишь ту часть энергии, которую молекулы с низким потенциалом ионизации получили непосредственно от излучения. Если процесс передачи заряда проходит достаточно эффективно, то молекулы с низким потенциалом ионизации будут играть роль защищающих добавок, которые сосредоточат на себе основное действие излучения и защищают среду, в которой они находятся. В зависимости от химической стойкости этих добавок они могут разрушаться при рекомбинации или рассеивать энергию, осуществляя защиту типа «жертвы» или «губки»<sup>83</sup>. Следует иметь в виду, что эффект передачи заряда может играть существенную роль и при радиолизе однокомпонентных систем, поскольку в самом ходе радиолиза образуются молекулы новых веществ, сосредотачивающие на себе все большую и большую долю энергии излучения, если их потенциалы ионизации ниже, чем потенциалы ионизации основных молекул среды.

Отклонений от закона смеси обнаружено к настоящему времени очень много<sup>84, 85</sup>. Они могут быть объяснены, в принципе, самыми различными механизмами передачи энергии; передача заряда является лишь одним

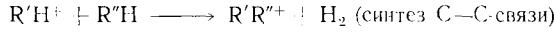
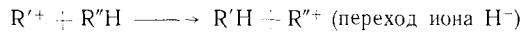
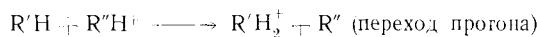
из возможных. В работе<sup>86</sup> было обращено внимание на то, что отклонение от закона смеси в двухкомпонентных растворах алифатических углеводородов происходит таким образом, что энергия всегда передается к молекулам с более низким потенциалом ионизации. Этот вывод был сделан на основании изучения выхода водорода, который является продуктом разложения каждого из компонентов смесей (*n*-гексан — *нено*-гексан, *n*-гексан — 2,3-метилбутан и многие другие). На основании закона смеси выход водорода должен линейно изменяться с изменением состава смеси, на опыте же передача энергии приводила к тому, что эта зависимость нарушалась.

Молекулы, являющиеся акцепторами зарядов, т. е. имеющие более низкий потенциал ионизации, могут являться и акцепторами энергии возбуждения, поскольку, как правило, они имеют также более низко расположенные уровни электронного возбуждения. Это обстоятельство часто препятствует окончательному выяснению механизма передачи энергии.

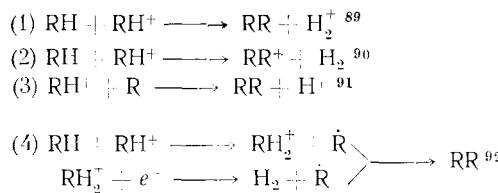
В ряде работ различными методами (спектроскопическим или ЭПР) проводили наблюдение за состоянием добавок, введенных в облучаемое вещество и защищающих его. При этом было показано, что молекулы добавок оказываются ионизированными. Так, при защите полиметилметакрилата от деструкции введением добавок ароматических аминов спектроскопически обнаружены<sup>64</sup> положительные ионы аминов. Радиационный выход этих ионов равен уменьшению выхода разрывов цепи полимера. Добавление к поливинилхлориду (ПВХ)<sup>79</sup> электронно-акцепторных добавок — хинонов, полициклической ароматики — приводит к подавлению образования сопряженных связей в ПВХ и значительно снижает выход HCl. Это происходит, по-видимому, в результате передачи заряда (электрона) к акцептору. Спектр отрицательных ионов добавки наблюдался методом ЭПР. Работы, свидетельствующие о переходах положительных<sup>65-68</sup> и отрицательных<sup>56, 71, 74</sup> зарядов к молекулам добавок, специально вводимых в углеводородные матрицы при низкой температуре, уже цитировались нами выше.

#### 4. Ионно-молекулярные процессы

Вторым типом процессов, в которых могут участвовать ионы, являются ионно-молекулярные реакции. В углеводородах в газовой фазе обнаружено два основных типа реакций: это реакции с переходом тяжелых частиц (атома H, протона, гидридного иона) и реакции синтеза C—C-связи<sup>2, 4, 46</sup>:



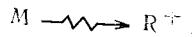
В конденсированной фазе эти реакции могут служить источником свободных радикалов и определять образование сшивок. Слабая температурная зависимость радиационного выхода сшивок в предельных углеводородах и возможность ингибировать их образование введением добавок<sup>87, 88</sup> позволили предположить, что ответственными за образование сшивок являются ионно-молекулярные реакции. Предлагались различные реакции:



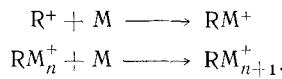
Термохимический расчет показывает, что теплоты этих реакций равны, соответственно,  $-4,72, 0, -2,50$  и  $9 \text{ eV}$ , так что по крайней мере две из них, (2) и (4), могли бы определять образование сшивок. На основании имеющихся литературных данных окончательный выбор между этими реакциями сделать сложно, так как непосредственных сведений об их протекании в конденсированной фазе нет. Распределение изомеров димеров  $\text{C}_{12}$ , образующихся при низкотемпературном радиолизе *n*-гексана, исследованное в <sup>92</sup>, хорошо объясняется процессами (2) и (4).

Положительный заряд, оказавшийся в результате участия в экзотермической ионно-молекулярной реакции в глубокой ловушке, теряет свою активность и не участвует в химических процессах вплоть до момента рекомбинации. Однако, если реакция, в которой участвует положительный ион, приводит к тому, что ион сохраняет свою активность на прежнем уровне, то он, очевидно, может участвовать в целой серии ионно-молекулярных процессов. Наиболее важным из таких процессов является процесс ионной радиационной полимеризации, предложенный для объяснения большого выхода полимера в облучаемом изобутилене <sup>93, 94</sup>. Характерными особенностями ионной полимеризации являются: слабая зависимость скорости полимеризации от температуры (обнаружен даже отрицательный температурный коэффициент <sup>96</sup>), постоянство молекулярного веса образующегося полимера в широком диапазоне интенсивностей облучения, являющееся следствием независимости времени жизни продолжателей цепи от интенсивности облучения. Эти особенности не могут быть объяснены на основании предположения о радикальном механизме полимеризации, но хорошо укладываются в рамки представлений об ионных процессах <sup>93-95</sup>.

Ион  $\text{R}^+$ , ведущий полимеризацию, может образовываться либо непосредственно в первичном акте ионизации, либо в результате ионно-молекулярной реакции:



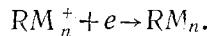
реакциями продолжения цепи будут



Реакциями обрыва цепи могут быть перезарядка

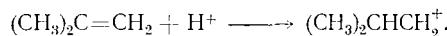


или рекомбинация



Существенная роль ионов в процессе полимеризации изобутилена была продемонстрирована рядом прямых экспериментов. Так, в <sup>94, 97, 98</sup> показано, что появление свободных радикалов в жидким изобутилене при  $-78^\circ$  не приводит к образованию полимера. Введение же положительных ионов, образованных в газовой фазе, в жидкий изобутилен при-

водит к его полимеризации<sup>99</sup>. Наложение на облучаемый изобутилен электрического поля с напряженностью  $10^4$  В/см приводит к увеличению выхода полимера в 3 раза<sup>100</sup>. По мнению автора<sup>100</sup>, это может быть связано с увеличением в электрическом поле выхода свободных зарядов, не рекомбинирующих со «своими» ионами. Реакцию, возможно, ведет протон, образующийся в первичном акте ионизации:



Ион  $C_4H_9^+$  продолжает цепь полимеризации. Известно также, что ион  $C_4H_9^+$  образуется в ионно-молекулярных реакциях в газовой фазе при ионизации изобутилена в газовой фазе<sup>101, 102</sup>.

Всякое доказательство роли ионно-молекулярных реакций в полимеризации жидкых олефинов было получено при исследовании полимеризации смеси  $C_2H_4$  с  $C_2D_4$ <sup>103, 104</sup>. Регистрация масс-спектра продуктов радиационной полимеризации (до  $C_{18}$ ) показала, что число атомов D, имеющееся в полимерных молекулах, всегда кратно четырем. Это свидетельствует об участии в реакции полимеризации молекулярных ионов  $C_2D_4^+$ . Сама реакция, по-видимому, имеет вид  $C_nH_{2n}^+ + C_2H_4 \rightarrow C_{n+2}H_{2n+4}^+ (n = 2, 4, 6\dots)$ . Цепь полимеризации обрывается в результате рекомбинации иона с электроном. Недавно ионная полимеризация этилена в газовой фазе при высоком давлении обнаружена масс-спектрометрически<sup>105</sup>.

Еще одним доказательством роли ионов в полимеризации непредельных углеводородов является влияние на выход полимеров добавок, акцептирующих заряд. Так, добавление к жидкому цикlopентадиену аммиака резко ингибирует образование полимера под облучением<sup>106</sup>. Аммиак в пентадиене участвует в ионно-молекулярной реакции с переходом протона, образуя ион  $ND_3^+$  и обрывая этим цепь полимеризации. Исследование степени полимеризации в зависимости от дозы при различных концентрациях добавок  $ND_3$  позволило оценить среднее время роста цепи (равное времени жизни иона), которое оказалось  $10^{-3}$  сек. (при образовании цепей длиной  $10^3$ — $10^5$  молекул мономера). Большая величина времени жизни ионов указывает на то, что ими могут быть лишь свободные ионы, избежавшие рекомбинации<sup>107</sup>. Конечно, в случае образования более коротких цепей в полимеризации могут участвовать и ионы, живущие меньшее время и не преодолевшие кулоновского взаимодействия со «своим» электроном.

## 5. Рекомбинация ионов

Последней реакцией, в которой может быть использована химическая активность ионов, является процесс их рекомбинации. Важность его для радиационной химии была ясна уже на заре радиационно-химических исследований<sup>108, 109</sup>. Особенности рекомбинационных процессов, в основном в газовой фазе, неоднократно обсуждались<sup>81, 82, 110, 111</sup>. Рекомбинация зарядов приводит к высокому возбуждению одной или двух молекул, ионы которых участвуют в процессе. Это возбуждение может привести к различным химическим процессам, таким как диссоциация или перегруппировка молекул, образование двойных связей, сшивок и т. п. Энергия, выделяющаяся в процессе рекомбинации, зависит от природы рекомбинирующих частиц. Она максимальна и равна потенциалу ионизации молекул  $I_m$  для рекомбинации в газовой фазе  $M^+ + e^- \rightarrow M^*$ , но становится значительно меньшей в конденсированной фазе, особенно когда с положительным ионом рекомбинирует электрон, связанный с электр-

отрицательной молекулой. Следует отметить, что энергия, выделяющаяся при рекомбинации в конденсированной фазе, существенным образом зависит от того, как теряется кинетическая энергия заряженных частиц при их сближении друг с другом. Так, если электрон или отрицательный ион, попав в сферу действия кулоновского поля иона противоположного знака, начнет дрейфовать к нему, двигаясь как бы в «вязкой» среде, то энергия, выделившаяся при рекомбинации, будет, очевидно, равна

$$E = I_M - \left[ \frac{e^2}{\epsilon r} + Q \right],$$

где  $Q$  — сродство к электрону молекулы, на который локализован электрон перед рекомбинацией;  $r$  — расстояние между зарядами, с которого происходит не дрейф зарядов в «вязкой» среде, а электронный переход. Сумма  $\frac{e^2}{\epsilon r} + Q$  может достигать больших величин (так, при  $r = 3\text{ \AA}$  и  $\epsilon = 2 \frac{e^2}{\epsilon r} = 2,5 \text{ eV}$ ). Зависимость энергии, выделяющейся при

рекомбинации, от природы отрицательного иона можно объяснить защитное действие различных электронно-акцепторных добавок при радиолизе<sup>83</sup>. Снижение величины  $E$  ниже уровня, необходимого для диссоциации молекулы, может привести к защите. Именно таким образом интерпретированы, например, результаты работы по ингибиции выхода водорода при радиолизе предельных углеводородов в жидкой фазе добавлением  $\text{N}_2\text{O}$ <sup>112</sup>. Поскольку известно, что  $\text{N}_2\text{O}$  при захвате электрона диссоциирует с образованием  $\text{N}_2$  и  $\text{O}^-$ , то уменьшение выхода водорода в присутствии  $\text{N}_2\text{O}$  может быть объяснено тем, что вместо реакции  $\text{M}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2$  в чистом алкане идет реакция  $\text{M}^+ + \text{O}^-$ , не приводящая к образованию водорода.

Работы, посвященные прямому экспериментальному исследованию химического эффекта рекомбинации, очень мало даже для газовой фазы<sup>113, 114</sup>.

В конденсированной фазе первый подход к обнаружению продуктов процесса рекомбинации был осуществлен в<sup>115, 116</sup>. Этот подход оказался возможным благодаря тому, что ионы и электроны могут быть накоплены при радиолизе при низкой температуре. Освобождение их светом после облучения, сопровождающееся рекомбинацией, является методом проведения контролируемой ионной реакции. При действии видимого света на облученный при  $-196^\circ$  *n*-гептан обнаружено выделение водорода<sup>115, 116</sup>, которое не может быть объяснено присутствием водорода, накапленного в образце при облучении, и освобождаемого в результате нагрева энергией светового потока. Авторы пришли к выводу, что водород образуется молекулярно в процессах  $\text{M}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{двойная связь}$  или  $\text{M}^+ + e^- \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{шивка}$ .

\* \* \*

Работы, рассмотренные в настоящем обзоре, приводят к выводу, что роль ионизированных состояний в радиолизе не должна недооцениваться. Большое время жизни ионов и электронов в конденсированной фазе позволяет им участвовать во многих процессах, ведущих к химическим изменениям вещества.

Выяснение роли ионов в различных химических системах при радиолизе в конденсированной фазе только начинается. Развитие этих исследований позволит, по-видимому, перейти от обоснования законности использования представлений об ионных реакциях в радиолизе в конденсированной фазе к широкому использованию этих представлений для интерпретации радиационно-химических процессов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. V. L. Tal'rose, Pure a. Appl. Chem., **5**, 455 (1962).
2. D. P. Stevenson, Mass Spectrometry, ed. Mc. Grow-Hill, 1963, p. 589.
3. C. E. Melton, Mass Spectrometry of Organic Ions, ed. McLafferty, 1963, p. 65.
4. Дж. Л. Франклин, Ф. Х. Филд, Ф. В. Ламп, Сб. Успехи масс-спектрометрии, 1959 г., ИЛ, 1963, стр. 306.
5. L. V. Spenser, U. Fano, Phys. Rev., **93**, 1172 (1954).
6. R. L. Platzman, Internat. J. of Applied Radiation and Isotopes, **10**, 116 (1961).
7. R. L. Platzman, Radiation Biology and Medicine, Chap. 2, Section 2. 16, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1958).
8. L. E. Lyons, J. Chem. Soc., **1957**, 5001.
9. A. H. Samuel, J. L. Magee, J. Chem. Phys., **21**, 1085 (1953).
10. Б. С. Яковлев, Е. Л. Франкевич, ЖФХ, **40**, № 6 (1966).
11. G. R. Freeman, J. Chem. Phys., **39**, 988 (1963).
12. F. L. Mohler, L. S. Taylor, J. Res. Nat. Bur. Stand., **13**, 659 (1934).
13. L. S. Taylor, Там же, **17**, 557 (1936).
14. H. Ullmaier, Ztschr. für Physik, **178**, 44 (1964).
15. A. O. Allen, A. Himmelman, Disc. Faraday Soc., **36**, 95 (1963).
16. B. Adamczewski, A. Januszajtis, Conf. Electronic Processes in Dielectric Liquids (The Institute of Physics and the Physical Society, University of Durham, 23–25 April, 1963), paper № 63.
17. Le Blanc, J. Chem. Phys., **30**, 1443 (1959).
18. P. Chong, Y. Inuishi, Tech. Reports, Osaka Univ., **10**, 545 (1960).
19. O. Gzowski, Ztschr. physik. Chem., **221**, 288 (1962).
20. O. Gzowski, J. Terlecki, Acta Phys. Polon., **18**, 191 (1959).
21. J. L. Magee, Ann. Rev. Phys. Chem., **12**, 389 (1961).
22. С. И. Пекар, Исследование по электронной теории кристаллов, ГИТТЛ, М., 1951 г.
23. J. Weiss, Nature, **186**, 751 (1960).
24. E. J. Hart, J. W. Boag, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4090 (1962).
25. F. T. Farmer, Nature, **150**, 521 (1942).
26. S. Mayburg, W. L. Lawrence, J. Appl. Phys., **23**, 1006 (1952).
27. A. J. Warner, F. A. Muller, H. G. Nordlin, Там же, **25**, 131 (1954).
28. P. I. Feng, J. W. Kennedy, J. Am. Chem. Soc., **77**, 847 (1955).
29. R. A. Meyer, F. L. Bouquet, R. S. Alger, J. Appl. Phys., **27**, 1012 (1956).
30. J. F. Fowler, Proc. Roy. Soc., **A236**, 464 (1956).
31. Б. М. Вул, ДАН, **139**, 1339 (1961).
32. W. L. McCubbin, Trans. Faraday Soc., **58**, 2307 (1962).
33. K. Yanagi, A. Damto, J. Appl. Phys., **34**, 804 (1963).
34. H. W. Wintle, British J. of Radiology, **33**, 707 (1960).
35. Е. Л. Франкевич, Б. С. Яковлев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1357.
36. A. Rose, Phys. Rev., **97**, 1538 (1955).
37. J. F. Fowler, Proc. Roy. Soc., **236**, 464 (1956).
38. G. R. Freeman, J. Chem. Phys., **39**, 3537 (1963).
39. W. L. McCubbin, Trans. Faraday Soc., **58**, 2307 (1962).
40. W. L. McCubbin, Там же, **59**, 769 (1963).
41. В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, ДАН, **129**, 859 (1959).
42. Е. Л. Франкевич, В. Л. Тальрозе, Сб. Труды II Всес. совещ. по радиационной химии, 1960; Изд. АН СССР, 1962, стр. 651.
43. Е. Л. Франкевич, В. Л. Тальрозе, Физика тв. тела, **3**, 180 (1961).
44. H. W. Wintle, Polymer, **2**, 444 (1961).
45. V. L. Tal'rose, E. L. Frankevich, IV Intern. Sympos. on Stabilized Free Radicals, Washington, 1959, стр. 22.
46. В. Л. Тальрозе, Изв. АН СССР, сер. хим., **1959**, 369.
47. Е. Л. Франкевич, Б. С. Яковлев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1358.
48. В. А. Точин, Физика тв. тела, **7**, 293 (1964).
49. R. L. Platzman, Intern. J. of Applied Radiation and Isotopes, **10**, 116 (1961).
50. R. L. Platzman, Radiation Res., **2**, 1 (1955).
51. Е. Л. Франкевич, Б. С. Яковлев, Сб. Элементарные процессы химии высоких энергий, Тр. симпозиума, 1963, М., Изд. «Наука», 1965, стр. 167.
52. Е. Л. Франкевич, Б. С. Яковлев, ЖФХ, **37**, 1106 (1963).
53. A. Gemant, J. Appl. Phys., **20**, 887 (1949).
54. Е. Л. Франкевич, Е. И. Балабанов, Физика тв. тела, **7**, 1668 (1965).
55. R. S. Alger, T. H. Anderson, L. A. Webb, J. Chem. Phys., **35**, 49 (1961).
56. С. Chachaty, E. Haupel, Nature, **200**, 61 (1963).
57. В. Г. Никольский, М. В. Алфимов, Н. Я. Бубен, ЖФХ, **37**, 2797 (1963).
58. J. Sharmat, J. Chem. Phys., **24**, 39 (1956).

59. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, ДАН, **134**, 134 (1960).
60. М. В. Алфимов, В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, **5**, 268 (1964).
61. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Тр. II Всес. совещ. по радиационной химии, 1960, М., Изд. АН СССР, 1962 г., стр. 536.
62. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Высокомол. соед., **6**, 922 (1962).
63. В. Г. Никольский, В. А. Точин, Н. Я. Бубен, Физика тв. тела, **5**, 2248 (1963).
64. Х. С. Багдасарьян, Б. А. Кронгауз, Н. С. Кардаш, ДАН, **144**, 101 (1962).
65. Х. С. Багдасарьян, З. А. Синицына, ДАН, **147**, 1396 (1962).
66. Р. И. Милютинская, Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, **38**, 776 (1964).
67. Х. С. Багдасарьян, Элементарные процессы химии высоких энергий, Тр. симп., 1963 г., М., Изд. «Наука», 1965, стр. 160.
68. M. Kondo, M. R. Ronaghe, J. P. Guarino, W. H. Hamill, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1297 (1964).
69. Е. Л. Франкевич, В. Л. Тальрозе, ЖФХ, **33**, 1093 (1959).
70. Б. В. Котов, Л. Жалоулкова, ДАН, **159**, 640 (1964).
71. M. R. Ronaghe, J. P. Guarino, W. H. Hamill, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4230 (1962).
72. J. P. Guarino, M. R. Ronaghe, W. H. Hamill, Radiation Res., **17**, 379 (1962).
73. E. P. Bortin, W. H. Hamill, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1301 (1964).
74. N. Christodouleas, W. H. Hamill, Там же, **86**, 5413 (1964).
75. E. J. Burrell, мл., J. Phys. Chem., **68**, 3885 (1964).
76. F. Williams, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3954 (1964).
77. J. Franck, E. Rabinowitch, Trans. Faraday Soc., **30**, 120 (1934).
78. В. В. Воеводский, ДАН, **159**, 876 (1964).
79. F. Williams, Trans. Faraday Soc., **57**, 755 (1961).
80. W. H. Hamill, J. P. Guarino, M. R. Ronaghe, J. A. Word, Disc. Faraday Soc., **36**, 169 (1963).
81. J. L. Magee, M. Burton, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1965 (1950).
82. J. L. Magee, M. Burton, Там же, **73**, 523 (1951).
83. M. Burton, S. Lipsky, J. Phys. Chem., **61**, 1461 (1957).
84. P. J. Dyne, D. R. Smith, J. A. Stone, Ann. Rev. Phys. Chem., **14**, 313 (1963).
85. Элементарные процессы химии высоких энергий, Тр. симп., 1963 г., М., Изд. «Наука», 1965, стр. 91, 105, 110, 113.
86. T. J. Hardwick, J. Phys. Chem., **66**, 2132 (1962).
87. A. Charlesby, W. H. T. Davison, Chem. a. Ind., **1957**, 232.
88. А. Чарльзби, Ядерные излучения и полимеры, ИЛ, 1962, стр. 462.
89. B. G. Collyns, J. F. Fowler, J. Weiss, Chem. a. Ind., **1957**, 74.
90. J. J. Weiss, J. Polymer Sci., **29**, 425 (1958).
91. W. L. McCubbin, J. J. Weiss, J. Appl. Polymer Sci., **6**, 68 (1962).
92. L. Kevan, W. F. Libby, J. Chem. Phys., **39**, 1288 (1963).
93. W. H. T. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall, Chem. a. Ind., **1957**, 1274.
94. E. Collinson, F. S. Dainton, H. A. Gillis, J. Phys. Chem., **63**, 909 (1959).
95. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева, Высокомол. соед., **3**, 1135 (1961).
96. W. H. T. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall, Proc. Roy. Soc., **A252**, 187 (1959).
97. A. S. Hoffman, J. Polymer Sci., **34**, 241 (1959).
98. F. S. Dainton, H. A. Gillis, Там же, **34**, 241 (1959).
99. E. W. Schlog, J. J. Sparapani, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1875 (1964).
100. C. Vermeil, С. г., **259**, 369 (1964).
101. В. Л. Тальрозе, А. К. Любимова, ДАН, **86**, 909 (1952).
102. F. W. Lampe, J. Phys. Chem., **63**, 1986 (1959).
103. C. D. Wagner, Там же, **65**, 2276 (1961).
104. C. D. Wagner, Там же, **66**, 1158 (1962).
105. P. Kebarle, A. M. Hogg, J. Chem. Phys., **42**, 668 (1965).
106. W. R. Busler, D. H. Martin, F. Williams, Disc. Faraday Soc., **36**, 102 (1963).
107. F. Williams, Там же, **36**, 254 (1963).
108. S. C. Lind, Radiation Chemistry of Gases, Reinhold Publishing Corp. N. Y., 1961.
109. H. Eyring, J. O. Hirschfelder, H. S. Taylor, J. Chem. Phys., **4**, 479, 570 (1936).
110. J. L. Magee, Disc. Faraday Soc., **12**, 33 (1952).
111. D. P. Stevenson, J. Phys. Chem., **61**, 1453 (1957).
112. G. Scholes, M. Simic, Nature, **202**, 895 (1964).
113. T. W. Woodward, R. A. Back, Canad. J. Chem., **41**, 1463 (1963).
114. H. Essex, J. Phys. Chem., **58**, 42 (1954).
115. Е. Л. Франкевич, Б. С. Яковлев, ЖФХ, **40**, № 7 (1966).
116. Е. Л. Франкевич, Б. С. Яковлев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 2226.