

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 6

ИЮНЬ — 1981 г.

ТОМ L

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.64 : 537.311

## ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗЛУЧЕНИЕМ В ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Тютнев А. П., Сичкарь В. П., Ванников А. В.

Обсуждено поведение заряженных частиц, возникающих под действием излучения, и их роль в физических и химических процессах, например в электропроводности, рекомбинационной люминесценции, оптических свойств и др. Проведен анализ существующих физико-химических теорий и концепций, что позволило не только глубоко понять механизм наблюдаемых процессов, но и в первом приближении оценить их количественно.

Библиография — 402 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	977
II. Генерация зарядов . . . . .	978
III. Процессы, связанные с движением зарядов под действием внешнего (и внутреннего) электрического поля . . . . .	984
IV. Стабилизация и перенос зарядов . . . . .	993

### I. ВВЕДЕНИЕ

Большое значение ион-молекулярных реакций при радиолизе и фотолизе конденсированных сред было показано уже к концу шестидесятых годов [1—4]. В частности, достаточное внимание было уделено и электрическим явлениям, сопровождающим радиолиз углеводородов [1, 5], таким как индуцированная электропроводность, рекомбинационная люминесценция, термо- и фотостимулированные процессы в предварительно облученных при низкой температуре низкомолекулярных стеклах. С тех пор достигнут значительный прогресс в понимании той роли, которую играют заряженные частицы, и особенно электроны, при радиолизе жидких неполярных молекулярных систем [6, 7], в том числе при изучении подвижности и реакционной способности избыточного электрона в жидких углеводородах [8, 9].

Данные экспериментального и теоретического изучения органических и неорганических жидкостей использованы при анализе электронных процессов, индуцированных излучением в твердых органических системах — стеклах и полимерах в первую очередь. В настоящем обзоре анализируется накопленный в литературе с конца шестидесятых годов экспериментальный и (в меньшей степени) теоретический материал по механизмам генерации зарядов, их стабилизации и рекомбинации, а так-

же переноса под действием внешнего и внутреннего (кулоновского) электрических полей в твердых органических системах. Анализ этого материала позволил не только оценить достигнутый к настоящему времени уровень знаний в данной области, но и определить те направления, которые требуют более пристального внимания исследователей.

## II. ГЕНЕРАЦИЯ ЗАРЯДОВ

В настоящем разделе рассматриваются теории, позволяющие рассчитать выход свободных зарядов (а также выход зарядов, дающих вклад в электрический ток) при радиолизе или фотолизе органических материалов в конденсированной фазе с учетом энергетического спектра вторичных электронов, что в свою очередь дает возможность не только оценить степень изменения электропроводности среды при облучении, но и понять направление радиационно-химических реакций с участием заряженных частиц. В ряде случаев особое значение приобретает оценка полного выхода заряженных частиц (так называемого начального выхода ионизации).

Обычно при импульсном фотолизе энергия электрона, возникающего в процессе ионизации, недостаточна для дальнейшей ионизации молекул матрицы; очень часто она недостаточна даже для возбуждения молекул. В этом случае мы имеем дело с генерацией изолированных ионных пар. Аналогичная ситуация возникает и при радиационном воздействии, но только для вторичных  $\delta$ -электронов, энергия которых меньше нескольких эВ. Однако в отличие от фотолиза при радиолизе (у-кванты или быстрые электроны с энергией 1–10 МэВ) доля энергии, идущей на образование изолированных пар, существенно ниже и может быть принята равной  $\sim 30\%$  [10–13]. Около 40% энергии расходуется на генерацию «шпор», содержащих две или более пары зарядов (от 2 до 10); 10% — на образование сферических многозарядных областей ионизации, содержащих от 10 до 50 пар ионов. И, наконец, остальные 20% — на образование коротких цилиндрических треков, по плотности ионизации приближающихся к трекам протонов с энергией 1–2 МэВ, но несколько уступающих трекам  $\alpha$ -частиц ( $E_\alpha=3–5$  МэВ). Понятно, что треки  $\delta$ -электронов гораздо короче треков тяжелых заряженных частиц [14–18].

Для расчета выхода свободных зарядов из изолированных пар широко используются теории Онзагера и Пула — Френкеля. Выход зарядов в объем из треков тяжелых заряженных частиц и шпор описывается с помощью теоретических представлений, развитых Яffe и Ли.

Если в радиационной химии воды и других полярных жидкостей реальная структура трека быстрого электрона при оценке выхода зарядов в объем учитывалась явным образом, то в радиационной химии неполярных твердых и жидких органических систем (в основном углеводородов) все расчеты производились преимущественно исходя из ионно-парного механизма радиолиза. Однако в последнее время признается необходимость учета вклада многозарядных образований в наблюдаемый радиолитический эффект [6, 7, 19–21].

### 1. Ионно-парная генерация

#### a) Теория Онзагера

Онзагер [22, 23] впервые рассмотрел задачу определения вероятности диссоциации пары зарядов, находящихся в тепловом равновесии со средой (температура  $T$ , статическая диэлектрическая проницаемость

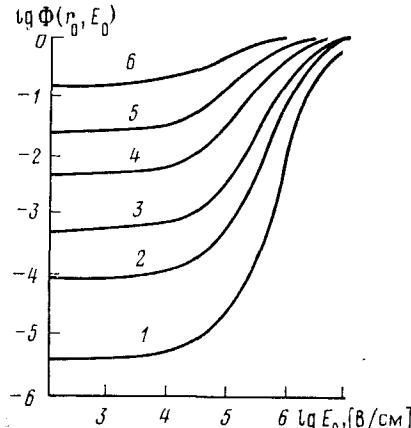
$\epsilon\epsilon_0$ ) в электрическом поле  $E_0$ , если начальное разделение зарядов в паре равно  $r_0$ . При этом предполагалось, что дальнейшее движение зарядов определяется процессами диффузии (коэффициент диффузии  $D=D_++D_-$ ) и дрейфа в суммарном поле  $E_0+E_\kappa$  ( $E_\kappa$  — кулоновское поле двух разноименных зарядов, имеющих подвижность  $\mu=\mu_++\mu_-$ ). Для решения этой задачи Онзагер использовал уравнение Смолуховского и нашел его стационарное решение в виде степенного ряда.

Впоследствии эта задача неоднократно рассматривалась в литературе [6, 7, 24—46]. Было показано, что при изотропном начальном распределении термализованных электронов вероятность диссоциации связанный пары в приближении слабого электрического поля равна:

$$\Phi(r_0, E_0) = \Phi(r_0) \left[ 1 + \frac{e^3}{8\pi\epsilon\epsilon_0 k^2 T^2} E_0 \right], \quad (1)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура (К), причем  $\Phi(r_0) = \exp(-r_c/r_0)$ , где  $r_c = e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 kT$  — радиус Онзагера. Коэффициент  $\beta_0 = e^3/8\pi\epsilon\epsilon_0 k^2 T^2$  получил наименование полевой постоянной Онзагера. В случае сильных электрических полей это приближение не действует и  $\Phi(r_0, E_0) \rightarrow 1$ , когда  $E_0 \rightarrow \infty$ .

Рис. 1. Зависимость вероятности диссоциации  $\Phi$  связанный пары от  $E_0$  при различных начальных расстояниях: 1 — 1,5; 2 — 2,0; 3 — 2,5; 4 — 3,5; 5 — 5; 6 — 10 нм;  $\epsilon=3,0$ ,  $T=300$  К [29]



Для типичных значений  $\epsilon=3,0$ ,  $T=300$  К, постоянные  $r_c$  и  $\beta_0$  составляют 18,5 нм и  $3,6 \cdot 10^{-5}$  см·В<sup>-1</sup> соответственно. На рис. 1 представлены результаты численных расчетов  $\Phi(r_0, E_0)$ . Видно, что для малых  $r_0$  ( $\leq 5,0$  нм) характерна особенно сильная полевая (и температурная) зависимость.

Если  $g(r_0)$  — плотность вероятности распределения связанных пар по начальным расстояниям в паре ( $\int_0^\infty g(r_0) 4\pi r_0^2 dr_0 = 1$ ) и  $G_{fi}$  — выход начальной ионизации, то, очевидно, что выход свободных зарядов  $G_{fi}(E_0)$  в электрическом поле  $E_0$ , равный выходу зарядов в объем, может быть найден следующим образом:

$$G_{fi}(E_0) = G_0 \int_0^\infty g(r_0) \Phi(r_0, E_0) 4\pi r_0^2 dr_0. \quad (2)$$

Учитывая, что  $\Phi(r_0, E_0)$  в области слабых полей имеет линейную зависимость от  $E_0$ , а  $\beta_0$  не зависит от  $r_0$ , легко показать, что

$$G_{fi}(E_0) = G_{fi}(0) [1 + \beta_0 E_0], \quad (3)$$

где  $G_{fi}(0)$  — выход свободных зарядов в отсутствие электрического поля. Таким образом, зависимость  $G_{fi}$  от  $E_0$  в области слабых полей является линейной, что позволяет легко определить как  $G_{fi}(0)$ , так и  $\beta_0$ . Этот вывод теории Онзагера получил наибольшее распространение как способ проверки ее применимости в конкретных условиях [47—49].

Указанный подход оказался чрезвычайно плодотворным в объяснении многих явлений жидкокристаллического радиолиза, причем удалось получить не только качественное, но и во многих случаях количественное совпадение с экспериментальными данными [6, 7, 50—53]. В связи с тем, что еще отсутствует строгая теория процессов замедления и термолизации электронов в конденсированной фазе [54—62], обычно используют экспериментально полученные зависимости выхода свободных зарядов от температуры  $T$  или поля  $E_0$  с целью определения вида функции распределения  $g(r_0)$  (чаще всего в однопараметрическом приближении). Наиболее часто используются следующие функции распределения [30]:

1)  $\delta$ -распределение

$$g(r_0) = \delta(r_0 - R) / 4\pi r_0^2;$$

2) несмещеное Гауссово распределение (НГ)

$$g(r_0) = \pi^{-3/2} R^{-3} \cdot \exp(-r_0^2/R^2);$$

3) смещеное Гауссово распределение (СГ)

$$g(r_0) = (4\pi^{3/2} \sigma R^2)^{-1} \cdot \exp(-(r_0 - R)^2/\sigma^2),$$

где обычно принимается, что  $\sigma = 0,25 R$  и  $R$  — средняя длина термолизации электрона;

4) экспоненциальное распределение (ЭР)

$$g(r_0) = (4\pi R r_0^2)^{-1} \cdot \exp(-r_0/R).$$

В табл. 1 приведены численные значения ряда параметров, используемых при определении выхода зарядов в объем для некоторых органических жидкостей при комнатной температуре ( $T = 296$  К). Согласно данным табл. 1, параметр  $R$  существенно выше у неопентана, чем у *n*-гексана. Прямые эксперименты [59] по измерению длины релаксации (т. е. расстояния, на котором поток фотоэмиттированных электронов ослабляется в  $e$  раз) в пленках этих двух веществ при низких температурах дали значения  $l_{rel}$ , равные соответственно 3,0 и 15,7 нм. На

ТАБЛИЦА 1

Значения параметра  $R$  для различных распределений  $g(r_0)$  и другие характеристики некоторых органических жидкостей при  $\sim 296$  К [6, 30]

Вещество	$R$ , нм				$\epsilon$	$r_c$ , нм	$G_{ft}(0)$	$\mu$ , см <sup>2</sup> /В·с	$10^8 \beta_0$ , В <sup>-1</sup> ·см	
	$\delta$	НГ	СГ	ЭР					расчет	опыт
<i>n</i> -Пентан	9,03	7,13	8,28	6,23	1,842	30,6	0,14	0,16	6,00	—
Изопентан	9,50	7,58	8,70	6,76	1,84	30,6	0,17	—	—	—
Неопентан	19,71	17,82*	18,32	21,20	1,77	31,7	0,86	35,0	6,22	6,04
Циклопентан	8,66	6,90	7,96	6,08	1,960	28,8	0,15	—	5,65	—
3-Метилпентан	8,78	6,95	8,08	6,06	1,901	29,65	0,15	—	5,81	—
<i>n</i> -Гексан	8,57	6,76	7,85	5,79	1,885	29,9	0,13	0,1	5,86	5,81
Циклогексан	8,28	6,56	7,60	5,75	2,022	27,9	0,15	0,35	5,47	—

\* Анализ теории Онзагера с учетом зависимости подвижности  $\mu$  от электрического поля  $E_0$  (для  $E_0 > E_{kp}$ ), выполненный Мозумдером [63], показал, что для неопентана значение  $R$  составляет 7,7 нм. Очевидно, что этот результат является достаточно дискуссионным.

\*\* При 219 К.

основании этого можно предположить, что подвижность электрона в неопентане много больше, чем в *n*-гексане.

Оказалось, что теория Онзагера не только хорошо описывает результаты стационарного радиолиза ( $t \rightarrow \infty$ ), но и позволяет правильно истолковать его кинетические закономерности, а также концентрационные зависимости акцептируемых электронов [6, 7]. Мозумдер [64], используя метод предписанной диффузии, получил следующее выражение для вероятности  $F(t)$ , определяющей относительную долю связанных пар, для которых время жизни до рекомбинации  $\geq t$ .

$$F(t) = \exp \left\{ -\frac{r_c}{r_0} \left[ 1 - \operatorname{erf} \frac{r_0}{(4Dt)^{1/2}} \right] \right\}. \quad (4)$$

Как и следовало ожидать,  $F(0) = 1$  и  $F(\infty) = \exp(-r_c/r_0) = \Phi(r_0)$ . Известны и другие приближенные методы расчета  $F(t)$  [6, 37, 38]. Очень простой метод оценки времени рекомбинации связанных зарядов в паре основан на распространении соотношения Стокса — Эйнштейна на случай действия кулоновского поля иона в предположении, что равновесная скорость достигается мгновенно [65]. Согласно этому методу, справедлива так называемая  $r_0^3$ -формула:

$$t_{\text{пек}} = \frac{4\pi}{3} \frac{\epsilon \epsilon_0 r_0^3}{e\mu}.$$

Для расстояния  $r_0 = r_c$  получаем  $t_{\text{пек}}^{\text{макс}} = r_c^2/3D$ .

В работе [66] приводится пример численного решения нестационарного уравнения Смолуховского для модельного диэлектрика ( $D = 9,27 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с,  $\epsilon = 2,023$ ,  $r_c = 27,9$  нм,  $r_0 = 8,0$  нм). Показано, что  $t_{1/2}^1 \approx 10^{-11}$  с независимо от  $E_0$  (при условии  $E_0 \leq 10^5$  В/см). Влияние поля  $E_0$  на кинетику рекомбинации зарядов начинает наблюдаться при  $t \geq 2 \cdot 10^{-11}$  с.

В работах [67, 68] указывается на возможность использования преобразования Лапласа для установления связи между концентрационной зависимостью вероятности акцептирования  $F(c)$  и плотностью вероятности времени жизни связанных пар  $dF(t)/dt$ , а в работах [69, 70] дается обстоятельный анализ соответствующих экспериментальных результатов по акцептированию электронов в неполярных жидкостях. Так как

$$1 - f(c) = \int_0^\infty \frac{dF(t)}{dt} \exp(-kt) dt \quad (5)$$

( $k$  — константа скорости реакции электрона с акцептором,  $c$  — концентрация акцептора,  $f(c) = (\alpha c)^{1/2}/[1 + (\alpha c)^{1/2}]$ , где  $\alpha$  — некоторая константа), то, применяя обратное преобразование Лапласа, найдем, что

$$dF(t)/dt = \lambda [(\pi \lambda t)^{-1/2} - \exp(\lambda t) \operatorname{erfc}(\lambda t)^{1/2}]. \quad (6)$$

Здесь  $\lambda = k/\alpha$ , а  $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$ . Из последнего выражения можно найти

$$F(t) = \exp(\lambda t) \operatorname{erfc}(\lambda t)^{1/2}, \quad (7)$$

$$F(t) \approx (\pi \lambda t)^{-1/2} \text{ для } \lambda t \geq 100.$$

<sup>1</sup> Время, за которое  $F(t)$  снижается в два раза от 1,0 до 0,5.

Таким образом, первоначальное уменьшение числа связанных пар в неполярной жидкости происходит очень быстро (время полуспада  $t_{1/2}$  определяется из соотношения  $\lambda t_{1/2} \approx 0,59$ ); затем спад замедляется. Согласно данным работы [71], в циклогексане при комнатной температуре  $t_{1/2} = 0,6 \cdot 10^{-12}$  с ( $\lambda = 0,9 \cdot 10^{12}$  с<sup>-1</sup>); согласно [72],  $t_{1/2} \sim 1,3 \cdot 10^{-12}$  с. К моменту времени  $t = 10^{-8}$  с остается только 0,6% начального количества связанных пар ( $G_0 = 4,0$ ), что в  $\sim 5$  раз меньше числа свободных зарядов в данной жидкости ( $G_{fi}(0) \approx 0,12$ ).

В общем случае для неполярных жидкостей

$$G(t) = G_{fi}(0) + [G_0 - G_{fi}(0)] \cdot F(t). \quad (8)$$

В работах [73—75] для расчета функции распределения  $F(t)$  в жидких углеводородах использована  $r_0^3$ -формула, а также экспоненциальный вид распределения плотности вероятности  $g(r_0)$  [73] или близкий к нему [74]. Показано, что  $t_{1/2}$  для  $n$ -гексана при комнатной температуре составляет  $3,5 \cdot 10^{-12}$  с при  $G_0 = 4,0$ . С понижением температуры  $t_{1/2}$  возрастает (при  $-80^\circ\text{C}$  значение  $t_{1/2} = 0,13 \cdot 10^{-9}$  с). Авторы [74] отмечают, что требуемая диффузией зависимость  $F(t) \propto t^{-1/2}$  при  $t \rightarrow \infty$  не выполняется. Это связано с особенностью использования  $r_0^3$ -формулы, не учитывающей диффузии. Однако при больших  $r_0$  (приближающихся по величине к  $r_c$ ) роль диффузии возрастает, в то время как роль дрейфа в кулоновском поле иона уменьшается.

Авторы работы [76], рассматривая вопрос о законности использования преобразования Лапласа для реальных жидкостей, подвижность в которых контролируется захватом на ловушки, пришли к выводу, что уравнение (5) в общем виде несправедливо. Однако асимптотическое поведение  $F(t)$  при  $t \rightarrow \infty$  или  $f(c)$  при  $c \rightarrow 0$  по-прежнему сохраняется. Необходимо отметить работы [77—79], в которых использована теория Онзагера для расчета полевой зависимости квантового выхода горячих электронов, инжектированных из металлического электрода в диэлектрик. Показано, что в случае одномерной задачи (в отличие от трехмерной) величина  $G_{fi}(0) = 0$ .

### б) Теория Пула — Френкеля

Классический эффект Пула — Френкеля связывается с нелинейным возрастанием темновой проводимости в сильных электрических полях. Одно из возможных объяснений его заключается в снижении энергии ионизации нейтрального донора в направлении электрического поля  $E_0$  на величину  $\Delta W = \beta E_0^{1/2}$ , где  $\beta = (e^3/\pi \epsilon \epsilon_0)^{1/2}$  — постоянная Пула — Френкеля. Тогда вероятность термической ионизации нейтрального донора в поле  $E_0$  возрастает в  $\exp(\beta E_0^{1/2}/kT)$  раз. Именно эта простая модель была положена в основу объяснения нелинейного поведения фототока в сильных полях [80, 81]. В работе [81] учет рекомбинации в парах позволил получить приближенное выражение для квантового выхода свободных зарядов:

$$\eta = \left[ 1 + (v t_{\text{рек}})^{-1} \exp \left( \frac{E_a - \beta E_0^{1/2}}{kT} \right) \right]^{-1}, \quad (9)$$

где  $v$  — частотный фактор,  $E_a$  — энергия активации (высота потенциального барьера),  $t_{\text{рек}}$  — среднее время рекомбинации.

Дальнейшее развитие данная модель получила в работах [82, 83] (см. также [31, 47, 84, 85]). Для оценки длины термолизации электрона использовано диффузионное приближение (скорость потери энергии принята равной  $h v_p^2$ , где  $v_p$  — фононная частота,  $h$  — постоянная План-

ка), так что  $r_0 = (Dt)^{1/2}$ . С учетом энергий кулоновского и внешнего приложенного полей выражение (9) несколько изменяется, так как

$$E_a = e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 r_0 + eE_0 r_0;$$

при этом  $r_0$  определяется из уравнения:

$$\frac{\hbar v_p^2}{D} r_0^2 = (\hbar\omega - E_g) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_0} + eE_0 r_0,$$

где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны диэлектрика. Уточненное таким образом выражение для  $\eta$  качественно правильно описывает зависимость квантового выхода фотоионизации от энергии фотона ( $\hbar\omega$ ) и величины внешнего электрического поля. Однако количественное сравнение теории с экспериментом осложняется наличием большого числа свободных параметров ( $t_{\text{пек}}$ ,  $v_p$ ,  $v$ ), которые невозможно определить непосредственно из эксперимента.

В последнее время появились работы, в которых проведено сравнение применимости теорий Онзагера и Пула — Френкеля для описания фотолиза различных веществ [31—33, 86—97]. Во всех этих работах отдается предпочтение теории Онзагера. Однако в работах [91, 95] отмечается, что в общем случае, вероятно, действует как механизм Онзагера, так и механизм Пула — Френкеля. В зависимости от величины  $r_0$ , а следовательно, и длины свободного пробега  $\lambda$ , либо тот, либо другой механизмы играют преобладающую роль. В тех случаях, когда  $r_0$  в несколько раз меньше  $\lambda$  и диффузионное движение электрона в пределах онзагеровской сферы играет преобладающую роль, зависимость выхода свободных зарядов из связанных пар (в случае и радиолиза, и фотолиза) прямо описывается теорией Онзагера. Если  $r_0$  велико (по величине приближается к  $r_c$ ), то преобладающую роль начинает играть уменьшение величины кулоновского потенциального барьера под действием внешнего электрического поля  $E_0$ , т. е. механизм Пула — Френкеля. Кроме того, при фотовозбуждении следует учитывать влияние поверхности рекомбинации [89, 92, 93], которая может привести к значительным отклонениям выхода свободных зарядов в области слабых полей от значений, предсказываемых теорией Онзагера [89].

## 2. Треки и многозарядные сферические образования

Классические расчеты выхода зарядов в объем из треков и многозарядных сферических образований приведены в работах Яффе и Ли [98—100] (см. обзоры [6, 7, 19]). В этих расчетах принимается, что ионы противоположных знаков в равной концентрации распределены в пространстве по гауссовой кривой относительно оси трека или центра скопления (в зависимости от типа геометрии). Предполагается далее, что форма кривой распределения сохраняется гауссовой, но ширина распределения изменяется во времени как  $r(t) = (b^2 + 4Dt)^{1/2}$ , где  $b$  — начальное значение радиуса трека в момент образования. При этих предположениях определяется уменьшение общего числа зарядов со временем, которое в пределе (при  $t \rightarrow \infty$ ) характеризует долю выходящих в объем зарядов. Поляризация под действием внешнего электрического поля не учитывается. В случае, когда трек перпендикулярен ( $\perp$ ) полю  $E_0$ , а  $t \rightarrow \infty$ , выход зарядов из треков в объем описывается уравнением

$$f_{\text{тр}}^{\perp} = \left[ 1 + \frac{k_p N_0}{8\pi D} (\pi/2)^{1/2} S(z) \right]^{-1}, \quad (10)$$

где

$$z = b^2 \mu^2 E_0^2 / 2D^2, \text{ и } S(z) = \frac{1}{\pi^{-\frac{1}{2}}} \int_0^\infty \frac{\exp(-s) ds}{[s(1+z/s)]^{1/2}};$$

$k_p = \frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} \mu$  — коэффициент рекомбинации;  $N_0$  — начальная линейная плотность ионизации в случае трека.

Значения функции  $(\pi/z)^{1/2} S(z)$  приведены в графической форме в [101—103]. В случае короткого цилиндрического трека, для которого  $N_0 = 5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$  ( $b = 10^{-6} \text{ см}$ ), а  $\mu$  для определенности равно  $10^{-5} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ , при величинах  $E_0$ , равных 0,  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$ ,  $10^6 \text{ В/см}$ , значения  $f_{tp}^\perp$  равны соответственно  $0,10^{-3}$ ,  $1,6 \cdot 10^{-3}$ ,  $3,7 \cdot 10^{-3}$ ,  $2,1 \cdot 10^{-2}$ ,  $19,4 \cdot 10^{-2}$ . Для  $r_0 = 5,0 \text{ нм}$  величина  $\Phi(r_0, E_0) \geq f_{tp}^\perp(E_0)$ . Это различие особенно велико в слабых электрических полях<sup>2</sup> ( $E_0 \leq 10^4 \text{ В/см}$ ).

Применив метод предписанной диффузии, Мозумдер [105, 106] показал, что выражение (10) справедливо, даже если принять, что положительные ионы расположены только по оси трека. Также показано, что скорости рекомбинации зарядов в коротких треках и шпорах, содержащих 10 пар зарядов, достаточно близки, и для среды с коэффициентом диффузии захваченного электрона  $\sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$  ( $\mu_{dp} = 10^{-1} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  при 300 К) время полуспада  $t_{1/2}$  составляет  $\sim 3 \cdot 10^{-12} \text{ с}$  (начальная плотность заряда в треках и шпорах принята равной  $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). В работе [107] показано, что выход зарядов в объем при облучении  $\alpha$ -частицами с энергией несколько МэВ в  $\sim 10$  раз ниже, чем при облучении быстрыми электронами или  $\gamma$ -лучами, и это обусловлено тем, что  $N_0$  для  $\delta$ -электронов с энергией 1,0—5,0 кэВ в  $\sim 10$  раз меньше, чем для треков  $\alpha$ -частиц (см. также [19]).

### III. ПРОЦЕССЫ, СВЯЗАННЫЕ С ДВИЖЕНИЕМ ЗАРЯДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕГО (И ВНУТРЕННЕГО) ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Ионизация вещества при радиолизе или фотолизе, как показано выше, сопровождается накоплением в системе избыточных неравновесных зарядов, движение которых во внешнем электрическом поле определяет индуцированную проводимость. Многочисленными экспериментами установлено, что одновременно с процессами переноса зарядов и их рекомбинации происходит также их захват на относительно глубокие ловушки физической или химической природы. Захваченные (стабилизированные) заряды могут сохраняться в течение длительного времени (особенно при низких температурах), что приводит к появлению у облученных материалов целого ряда новых свойств, например фотостимулированной проводимости (ФСП) в области видимого и ИК-света, термостимулированного тока (ТСТ) при нагревании, резкого возрастания интенсивности рекомбинационной люминесценции при ИК-освещении или наложении сильного электрического поля — явление электрофотолюминесценции или эффект Гуддена — Поля. Интенсивность всех этих процессов спадает во времени до исходных значений, характерных для необлученных материалов. Поэтому для повторного наблюдения того или иного эффекта требуется новое облучение.

<sup>2</sup> Полученные оценки для  $f_{tp}^\perp$ , вероятно, сильно завышены, так как не учитывается поляризация трека [104].

## 1. Радиационная электропроводность

Метод электропроводности является одним из наиболее прямых методов наблюдения заряженных частиц на ранней физико-химической стадии радиолиза [108, 109]<sup>3</sup>. В принципе он позволяет изучать свойства квазисвободного («сухого») электрона до сольватации или захвата средой. Однако в настоящее время разрешающая способность (по времени) данного метода существенно уступает разрешающей способности оптического способа регистрации короткоживущих частиц ( $0,2 \cdot 10^{-9}$  с и  $10^{-12}$  с) [110—112].

Результаты работ по радиационной электропроводности полимерных диэлектриков как при импульсном, так и непрерывном облучении приведены в работах [19, 102, 113].

Согласно существующим представлениям, мгновенная (время установления и спада  $\leqslant 1$  нс) компонента радиационно-импульсной электропроводности (РИЭ) неупорядоченных твердых систем связана с квазисвободным состоянием электрона, характеризующимся микроскопической подвижностью  $\mu_0$  ( $1-100$  см $^2$ /В·с). Подобная интерпретация подтверждается тем фактом, что коэффициент пропорциональности  $K_{\text{мгн}}$  между удельной объемной электропроводностью ( $\gamma_{\text{мгн}}$ ) и мощностью поглощенной дозы ( $P$ ) не зависит от напряженности внешнего электрического поля  $E_0$  ( $\leqslant 5 \cdot 10^5$  В/см) и характеризуется слабой зависимостью от температуры [19, 102].

В табл. 2 приведены значения  $K_{\text{мгн}}$  ряда полимерных материалов при комнатной температуре. Обращает на себя внимание тот факт, что значения  $K_{\text{мгн}}$  для неполярных полимеров выше, чем для полярных (например, для ПТФЭ на два порядка выше, чем для ПММА). Кроме того, видно, что увеличение степени кристалличности одного и того же материала сопровождается некоторым возрастанием  $K_{\text{мгн}}$  (в  $\sim 2$  раза) [114, 120].

Величина  $K_{\text{мгн}}$  определяется из выражения:

$$G \mu_0 \tau_3, \text{ см}^2/\text{В} = \frac{10^7}{\rho} \cdot K_{\text{мгн}}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{рад}^{-1} \cdot \text{с}, \quad (11)$$

где  $\tau_3$  — время жизни квазисвободного электрона, а  $\rho$  — плотность диэлектрика, (г/см $^3$ ). Принимая, что  $G=1,0$  (при  $E_0=5 \cdot 10^5$  В/см), а  $\mu_0=10$  см $^2$ /В·с, получим  $\tau_3=2 \cdot 10^{-13}$  с для ПЭТФ (для ПММА еще меньше). Указанная оценка показывает, что время жизни квазисвободных носителей заряда сравнимо со временем термолизацией ( $10^{-13}-10^{-14}$  с). Высказываются предположения [120, 122—127], что оно может быть и меньше времени термолизации.

Обнаруженная экспериментально независимость  $K_{\text{мгн}}$  от дозы за импульс (интервал доз  $1-10^6$  рад) [128] свидетельствует, по всей вероятности, об очень высокой концентрации ловушек электронов (дырок) ( $10^{18}-10^{21}$  см $^{-3}$ ). Несколько выпадают из общей картины данные, полученные Хьюзом [129—132] при исследовании РИЭ аморфного (плавленного) кварца SiO<sub>2</sub>. Для тщательно очищенного аморфного SiO<sub>2</sub> ему удалось определить независимо  $\mu_0$ ,  $\tau_3$  и  $G_0$ , которые равны соответственно 20 см $^2$ /В·с, 14 нс и 3,6. При этом оказалось, что зависимость  $G$  от  $E_0$  соответствует теории Онзагера при  $r_0=10,0$  нм.

В отличие от импульсного облучения, когда  $K_{\text{мгн}}$  не зависит от  $E_0$  ( $\leqslant 5 \cdot 10^5$  В/см) [117—119], при непрерывном воздействии облучения

<sup>3</sup> См. также недавно вышедшую монографию: Пикаев А. К., Кабакчи С. А., Марков И. Е., Ершов Б. Г. Импульсный радиолиз и его применение. М.: Атомиздат, 1980, с. 279.

ТАБЛИЦА 2

Значения  $K_{\text{мгн}}$ ,  $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{рад}^{-1} \cdot \text{с}$ , для ряда полимерных материалов [114—120]

Материал	$10^{10} K_{\text{мгн}}$	$\varepsilon$ [121]
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	31	2,0
Полиэтилен низкого давления (ПЭНД)	11	2,2—2,4
Полиэтилен высокого давления (ПЭВД)	3,0	"
Полипропилен	3,0	2,15—2,35
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	2,0	3,10—3,40
Полистирол	1,4	2,6
Полимид ПМ-1	1,2	4,0
Политрифторметилхлорэтилен кристаллический (Ф-3)	0,4	3,0
Политрифторметилхлорэтилен аморфный (Ф-3)	0,20	3,0
Поливинилиденфторид (Ф-2)	0,16	9,5
Поливинилиденхлорид	0,20	2,85
Поливинилхлорид (ПВХ)	0,12	3,05
Полиметилметакрилат (ПММА)	0,16	3,20

электропроводность увеличивается с ростом  $E_0$  [133] в хорошем соответствии с теорией Онзагера.

Систематические исследования кинетики релаксации РИЭ в полимерах и керамиках [116, 134, 135] полностью подтвердили литературные данные о независимости кинетики от дозы облучения. Спад РИЭ во времени хотя и носит гиперболический характер, но постоянная полуспада  $\tau_{1/2}$  не зависит от дозы. Так, изменение дозы за импульс более чем на три порядка не приводило к изменению  $\tau_{1/2}$  для ПЭТФ и керамики УФ-46 [134, 135]. Аналогично для полистирола при увеличении дозы от 1 [136] до  $4 \cdot 10^6$  рад [137] значение  $\tau_{1/2}$  даже возросло от 3 до 8 мкс, вероятно, за счет изменения длительности импульса излучения 0,1 до 4,0 мкс.

Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что рекомбинация носителей заряда при коротких временах радиационного воздействия является негомогенной. Это подтверждается также данными по исследованию кинетики спада фототока в углеводородах, подвергнутых предварительному радиолизу при 77 К [138].

Для объяснения наблюдаемых закономерностей (не зависящий от дозы гиперболический спад РИЭ, отсутствие зависимости  $K_{\text{мгн}}$  от  $E_0$ ) в настоящее время существует два подхода. Согласно первому из них, негомогенность кинетики рекомбинации обусловлена процессами нейтрализации заряженных частиц в изолированных связанных парах, а наведенная электропроводность — движением электронов под действием внешнего и кулоновского поля родительского иона ( $E_k$ ) [138—146]. Эта модель объясняет также результаты исследования кинетики спада ИК-стимулированного тока в замороженных, предварительно облученных углеводородах. Условие применимости этой модели определяется неравенствами  $\mu_0 \tau_3 \leq 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$  и  $G_g \geq G_h$  ( $G_g$  — выход связанных зарядов).

Понятно, что электрический ток от таких недиссоциированных пар по своей природе является поляризационным. В отличие от классических видов поляризации диэлектриков (электронной, ионной, поляризации Максвелла — Вагнера), эта поляризация должна приводить к появлению после окончания облучения отрицательных токов и в присут-

ствии внешнего электрического поля [127]. Однако, как полагают авторы данного обзора, наблюдение отрицательных токов в реальных системах практически невозможно из-за растянутости во времени процесса рекомбинации в парах.

Второй подход [104, 116, 134, 135] связывает негомогенный характер кинетики спада РИЭ с процессами рекомбинации носителей заряда в трекоподобных образованиях, прежде всего в коротких цилиндрических треках и предполагает, что вклад электронов связанных пар в электрический ток значительно меньше, в связи с чем кинетика рекомбинации зарядов в парах не отражается на спаде радиационного тока. Выход зарядов, дающих вклад в электрический ток, определяется не только выходом свободных зарядов из связанных пар при их термической диссоциации в электрическом поле (согласно теории Онзагера), но и полным выходом зарядов в коротких треках. Отношение выхода триплетов и синглетов при облучении тетрацена  $\alpha$ -частицами найдено равным 3 : 1, что характерно для рекомбинации случайных партнеров [147, 148]. Это означает, что в треках корреляция между электроном и родительским ионом отсутствует, т. е. трек можно представить, как область плотной твердотельной плазмы. Поляризация трека в электрическом поле за счет движения составляющих его зарядов является классической (типа Максвелла — Вагнера) и не должна приводить к появлению отрицательных токов после окончания облучения в присутствии электрического поля  $E_0$ .

Однако из данной модели следует, что в сильных электрических полях ( $\sim 10^6$  В/см) выход свободных зарядов из изолированных пар может превысить выход зарядов в коротких цилиндрических треках. В связи с этим следует ожидать роста  $K_{\text{трк}}$  в очень сильных электрических полях [117]. Кроме того, рассмотренная модель позволяет расчитать (с использованием экспериментальных данных по задержанной компоненте РИЭ) значение начальной плотности зарядов в коротком цилиндрическом треке и  $\mu_{\text{др}}$ . Оказалось, что, например, для полиимида они равны соответственно  $4,5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> и  $3,6 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/В·с (при  $E_0 = 10^6$  В/см) [118] и хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными [149, 150].

## 2. Рекомбинационная люминесценция

Явление рекомбинационной люминесценции (РЛ) является одним из наиболее широко исследуемых эффектов, сопровождающих радиолиз или фотолиз твердых органических систем. Подробное изложение результатов, полученных до 1970 г. можно найти в монографиях и обзорах [1—3, 151, 152], результаты последующих работ изложены в обзорах [153—158].

Установлено, что рекомбинационное излучение является прямым следствием выделения энергии при рекомбинации зарядов противоположного знака (как свободных, так и связанных), причем интенсивность его пропорциональна скорости исчезновения зарядов в процессе рекомбинации [159—161] (о некоторых аномалиях в этой пропорциональности см. [156]). Несмотря на то, что квантовый выход РЛ обычно мал, этот метод, благодаря своей высокой чувствительности ( $\sim 10^7$  квантов по сравнению с  $10^{11}$ — $10^{13}$  спинов в методе ЭПР или  $10^{15}$ — $10^{16}$  молекул в методе абсорбционной спектроскопии) находит широкое применение при изучении стабилизованных в конденсированной фазе зарядов. Мы кратко перечислим направления исследований, в которых данный метод находит успешное использование: 1) изучение механизма рекомби-

нации зарядов, определение вкладов диффузионного движения и туннелирования в этот процесс; 2) влияние характера среды на потенциал ионизации добавки; 3) изучение механизма элементарных реакций, приводящих к излучению квантов света; 4) исследование воздействия различных внешних факторов (температуры, электрического поля, света) на процесс рекомбинации.

Впервые диффузионный подход к расчету кинетики спада изотермической рекомбинационной люминесценции (ИРЛ) при фотоионизации ароматических аминов в полярных растворителях (вода, метанол, глицерин или их смеси) при 77 К использован в работе [162], авторы которой не учитывали влияния кулоновского поля родительского иона на диффузионное движение электрона. Путем подбора начального распределения электронов в парах по их расстояниям ( $r_0$ ) до ионов удалось получить зависимость интенсивности ИРЛ ( $L_{\text{ирл}}$ ) от времени после окончания УФ-облучения, близкую к экспериментальной:

$$L_{\text{ирл}} = Kt^{-m}, \quad (12)$$

где  $K$  и  $m$  — константы, причем  $m \approx 1,0$ .

Впоследствии диффузионная модель, но уже с учетом члена, ответственного за кулоновское взаимодействие между заряженными частицами, успешно применялась для объяснения широкого круга явлений.

Авторы работы [163] на основании точного решения уравнения Смолуховского пришли к выводу, что независимо от характера распределения электронов в парах  $g(r_0)$ , выражение (12) может быть справедливо только в узком (1,5—2,0 порядка) диапазоне значений времени  $t$  (в отличие от выводов работы [162], где на  $t$  не накладывалось никаких ограничений). Выражение для  $L_{\text{ирл}}$  принимает следующий вид:

$$L_{\text{ирл}} \sim t^{-3/2}, \quad (13)$$

что является прямым следствием уравнений (7). При этом процесс диффузионной рекомбинации должен быть активационным, а следовательно, сильно зависеть от температуры. Однако оказалось, что оба этих следствия диффузионной теории не выполняются на практике. Кинетика спада ИРЛ не зависит от температуры в интервале времен от  $10^{-6}$  до  $10^3$  с [164, 165]. Кривая спада хорошо описывается выражением:

$$L_{\text{ирл}}(0)/L_{\text{ирл}}(t) = 1 + K_1(t - t_0) \quad (14)$$

Аналогичные результаты получены и другими авторами [166—181]. В последнее время преобладает точка зрения, что рекомбинация зарядов, особенно при низких температурах, осуществляется в результате туннельного перехода электрона с аниона на катион. Предполагается, что туннельный перенос осуществляется на значительные расстояния (до 50 Å) [182], по аналогии с рекомбинацией электрона  $F$ -центра в щелочно-галлоидных кристаллах [183]. В целом ряде работ развивается приближенная теория этого явления [184—206].

В работах [207—209] показано, что наличие некоторой активационной зависимости ( $E_a \approx 0,02$  эВ) еще не исключает преобладающей роли туннельного переноса, так как существование некоторого разброса по энергиям многих равновесных конфигураций захваченного электрона в замороженных органических системах вполне вероятно.

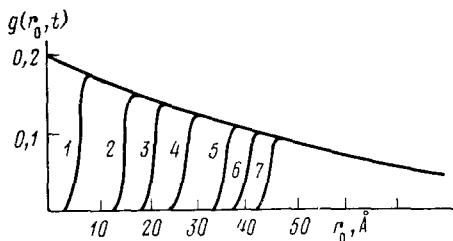
В работах [187, 189] на основании предположения о том, что функция распределения  $g(r_0)$  является экспоненциальной (см. гл. I) найде-

но следующее выражение для  $L_{\text{ирл}}$ :

$$L_{\text{ирл}} = \alpha v \frac{a}{b} \Gamma \left( 1 + \frac{a}{b} \right) N_0 (vt)^{-(1+a/b)}, \quad vt \gg 1, \quad (15)$$

где  $a$  — параметр затухания волновой функции;  $b$  — параметр распределения функции  $g(r_0)$ ;  $v$  — частотный фактор;  $N_0$  — начальная концентрация изолированных пар;  $\alpha$  — константа;  $\Gamma(x)$  — гамма-функция. Так как  $a \ll b$ , то уравнение (15) совпадает с (12) при  $m=1,02$ . Частотный фактор очень велик, поэтому условие  $vt \gg 1$  всегда выполняется. На рис. 2 показано изменение  $g(r_0, t)$  со временем.

Рис. 2. Изменение  $g(r_0, t)$  со временем (1 — 1 пс, 2 — 1 нс, 3 — 1 мкс, 4 — 1 мс, 5 — 1 с, 6 — 1 мин, 7 — 1 ч) при туннельном механизме рекомбинации связанных пар (низкотемпературный радиолиз или фотолиз);  $v = 10^{15} \text{ см}^{-1}$ ,  $a = 1 \text{ Å}$ ,  $b = 50 \text{ Å}$  [189]



В работе [184] высказано предположение, что именно туннельный механизм рекомбинации может объяснить низкие предельные концентрации ионов, стабилизирующихся при низкотемпературном радиолизе ( $10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что составляет лишь небольшую долю от полной концентрации ловушек [1, 143]); предельные концентрации радикалов при тех же дозах облучения существенно выше ( $10^{19} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ).

Применение концепции туннелирования позволило с успехом объяснить широкий круг экспериментальных закономерностей по акцептированию электронов в замороженных матрицах, которые не находили удовлетворительного объяснения в рамках классической диффузионной теории [171, 186, 195, 200, 202, 210—213].

Установлено, что кинетика спада  $L_{\text{ирл}}$  слабо зависит от вида излучения (фотолиз или радиолиз) [214, 215]. При изучении фотолиза с целью получения однородной по толщине плотности ионизации исходной матрицы в нее часто вводят добавки [152, 156, 216], для которых характерна двухквантовая ионизация молекул. Наибольшее распространение получили такие добавки, как  $N,N,N',N'$ -тетраметилпарафенилендиамин (ТМФД) и триптофан. Физические характеристики твердых растворов ТМФД — 3-метилпентан (3-МП) при 77 К, полученные в работах [217—222], приведены ниже:

Параметр	Значение
Область концентраций ТМФД в 3-МП	$(1,0 \div 3,0) \cdot 10^{-3} \text{ M}; (0,6 \div 2,0) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$
Удельный вес	0,88 г·см <sup>-3</sup>
Вязкость	$10^{12} \text{ Па}\cdot\text{с}$
Температура стеклования	77 К
Статическая диэлектрическая проницаемость	2,3
Онзагеровский радиус $r_0$	95 нм
Полевая константа $\beta_0$	$5,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}/\text{В}$
Красная граница поглощения	360 нм (3,44 эВ)
ТМФД	
Потенциал ионизации ТМФД в газовой фазе	6,7 эВ
Потенциал ионизации ТМФД в твердом растворе	5,9 эВ
Время жизни триплетного состояния	$2,3 \pm 0,3 \text{ с}$

Как уже отмечалось выше, фотоионизация молекул ТМФД идет в два этапа: сначала молекула возбуждается в синглетное состояние ( $\lambda \leq 360$  нм), из которого осуществляется интеркомбинационная конверсия в триплетное; поглощение в триплетном состоянии второго кванта света ( $\lambda \leq 400$  нм) приводит к ионизации молекулы. Двухквантовая ионизация технического полиэтилена при УФ-облучении отмечена также в работе [223].

Характерные кривые спада  $L_{\text{ирл}}$  после УФ-облучения ( $\lambda = 313$  нм) с разным временем экспозиции ( $\tau_1, 2\tau_1, 20\tau_1$ ) твердого раствора ТМФД — 3-МП показаны на рис. 3. На линейном участке зависимости  $L_{\text{ирл}}(0)$

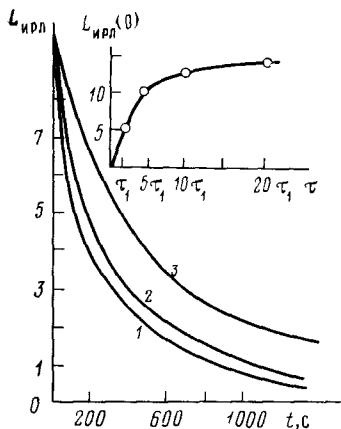


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость интенсивности изотермической рекомбинационной люминесценции ( $L_{\text{ирл}}$ ) от времени;  $\tau_1 = 15$  с,  $T = 77$  К [152];  $\tau = \tau_1$  (1),  $2\tau_1$  (2) и  $20\tau_1$  (3).

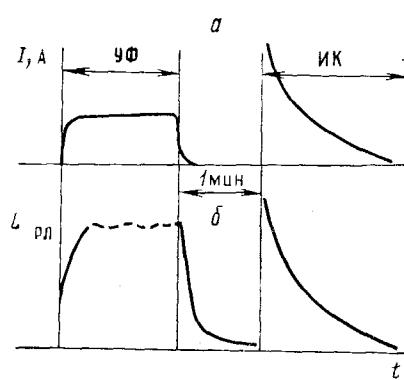


Рис. 4

Рис. 4. Сравнение кинетики ФСП (а) и РЛ (б) в ТМФД — 3-МП; 77 К,  $\lambda_{\text{УФ}} = 313$  нм,  $\lambda_{\text{ИК}} = 694$  нм [234]

от времени экспозиции  $\tau$  тангенс угла наклона пропорционален квадрату интенсивности УФ-облучения, что характерно для двухквантового процесса ионизации. Оказалось, что при  $\tau \leq 2\tau_1$  ( $\leq 30$  с) идет преимущественно генерация зарядов в связанных парах, выход же свободных зарядов еще очень мал. В этой области экспозиций раствор ТМФД — 3-МП обладает [224, 225] электрофотолюминесценцией (ЭФЛ): наложение сильного ( $\geq 2,2 \cdot 10^5$  В/см) электрического поля вызывает всплеск рекомбинационного излучения; повторное наложение равного по величине поля обратной полярности вызывает аналогичный всплеск. В дальнейшем эффект наблюдается только после повторного облучения образца. Амплитуда всплеска ЭФЛ экспоненциально зависит от напряженности электрического поля:

$$L_{\text{ЭФЛ}}(0) = A \exp(\alpha E_0/kT), \quad (16)$$

где  $\alpha \approx 0,9 \div 1,7$  Å (объяснение явления ЭФЛ с учетом туннелирования электрона дано в работах [196, 226—230]).

Авторы работ [231—233], используя смешенное гауссово распределение с центром распределения  $\bar{r}_0 = 32$  Å, параметром разброса 6,2 Å и временем жизни захваченного электрона в ловушке  $\tau_e = 10^3$  с количественно (с точностью до 3%) описали кинетику спада в замороженном растворе ТМФД — 3-МП. Высказано предположение, что увеличение

внешнего электрического поля экспоненциально уменьшает время жизни захваченного электрона, увеличивая тем самым вероятность его туннельного перехода к родительскому иону [196].

На рис. 4 приведены некоторые экспериментальные результаты, полученные в работах [221, 234]. Эти данные дают дополнительную информацию о возможном вкладе электронов связанных пар в наблюдаемый электрический ток. Установлено, что за время ИК-освещения ( $\lambda = 694$  нм) происходит рекомбинация только  $\sim 50\%$  начального количества образованных при УФ-облучении связанных пар (для отжига остальных пар требуется более высокоенергетическое излучение). Так как при 77 К связанных зарядов во много раз больше, чем свободных, то фототок при УФ-облучении, согласно предложенной в работе [139] теории, должен быть обусловлен поляризацией связанных пар во внешнем электрическом поле  $E_0 (\ll E_k)$ . Но тогда суммарный заряд, прошедший во внешней цепи за счет протекания тока, стимулированного ИК-излучением, должен быть отрицательным, так как ток обусловлен деполяризацией связанных пар и равен половине заряда, протекающего во внешней цепи при УФ-освещении. Более того, кинетика отрицательного тока (рис. 4а) должна повторять кинетику фотостимулированной ИРЛ (рис. 4б), что и наблюдается в экспериментах. Однако экспериментально полученный знак фототока противоположен предсказанному теорией. Показано также, что длительность акта рекомбинации связанный изолированной пары после освобождения ИК-светом захваченного электрона из ловушки не превышает  $\sim 1$  нс [235].

Если предположить, что вклад в фототок при УФ-облучении дают только свободные заряды [152, 234], время жизни которых до захвата на ловушки меньше 1 мкс [221], то отмеченного выше противоречия можно избежать. С этих позиций также могут быть удовлетворительно объяснены и экспериментальные результаты работы [140], которые показывают, что ИК-освещение З-МП, подвергнутого низкотемпературному (77 К) радиолизу при действии внешнего электрического поля  $E_0$ , вызывает появление отрицательного тока, когда  $E_0 = 0$ . Действительно, наличие отрицательного тока можно рассматривать как результат деполяризации коротких треков (см. гл. III и работу [127]).

Как уже отмечалось выше, при УФ-облучении образование свободных зарядов, обусловливающих наблюдаемый фототок, происходит в результате ионизации триплетно-возбужденных молекул ТМФД (с очень малой вероятностью), а при ИК-облучении — в результате оптической ионизации стабилизованных связанных пар (тоже с малой вероятностью). Для того чтобы не только качественно, но и количественно описать наблюдающиеся экспериментальные данные (см. рис. 4), необходимо предположить, что свободный электрон, образовавшийся в результате воздействия УФ- или ИК-облучения (низкоэнергетический электрон с энергией  $\leq 1$  эВ), обладает относительно большой дрейфовой подвижностью.

В работе [236] показано, что вид излучения (свет или рентгеновское излучение) не оказывает влияния на кинетику спада рекомбинационной фосфоресценции триптофана в замороженной смеси воды и этилен-гликоля, а также на кривую термолюминесценции. Для менее полярных матриц получены аналогичные результаты [214, 215, 237]. Однако в работах [238, 239] отмечается наличие областей с повышенной локальной концентрацией зарядов, обусловленных электронным облучением материала; исчезновение таких областей в сильно полярных матрицах начинается только при временах  $> 10^{-9}$  с [240]. Указывается на необходимость учета этих особенностей при исследовании кинетики ИРЛ.

В последнее время получены данные [241], показывающие, что вероятность рекомбинации зарядов при ионизации УФ-светом выше, чем при ионизации  $\gamma$ -излучением, в  $\sim 2$  раза, по крайней мере для замороженного раствора триптофана в смеси этиленгликоля с водой. Также обнаружено, что вид излучения ( $\alpha$ - или  $\beta$ -излучение) влияет на кинетику спада  $L_{\text{ИРЛ}}$  в метилциклогексане при 77 К, причем в интервале времени 1—500 нс соотношение (14) не выполняется [242] (см. также [243—245]).

Относительно вида излучающего центра и природы люминесцентного света пока не достигнуто полной ясности. Обычно предполагается, что рекомбинация с последующим излучением протекает по схеме



где  $B^-$  — может быть захваченным электроном или анионом;  $A$  — молекула растворителя, растворенного вещества или продукт радиолиза. В некоторых полимерных материалах (полиэтилен, полистирол, ПТФЭ, полипропилен) роль люминесцентных центров, как показано в [167], могут играть карбонильные группы, присоединенные, вероятно, к концам основных или боковых молекулярных цепей. Однако возможна и передача энергии, освобождающейся при рекомбинации, люминесцирующему примесному агенту [219, 246]. Авторы работ [166, 201] считают, что механизм излучательной рекомбинации, протекающей по схеме



может удовлетворительно объяснить РЛ в чистых алканах при радиолизе. Согласно этому механизму, излучение фотона происходит одновременно с рекомбинацией. Предполагается, что возбужденное состояние люминесцентного центра возникает преимущественно в результате передачи на него энергии рекомбинации зарядов в исходной матрице [247—256].

Изучение свойств рекомбинационного излучения, протекающего по схеме (17), показало, что в неполярных матрицах наблюдается как флуоресценция, так и фосфоресценция молекулы  $A$  [165, 170, 219], но для сильно полярных растворителей имеет место только фосфоресценция [170] (см. также [257, 258]).

При фотовозбуждении возможно как освобождение связанного электрона из ловушки с последующей рекомбинацией, так и туннелирование его из возбужденного состояния в ловушке при больших ( $\lambda > 900$  нм) длинах волн [177]. В первом случае следует ожидать возбуждение как триплетного, так и синглетного уровней молекулы  $A$ , тогда как во втором — преимущественно триплетного. В работе [180] исследовалось влияние кратковременной периодической (20 с) подсветки ( $\lambda > 450$  нм) на кривую ИРЛ полибутадиена. Установлено, что кратковременное облучение не влияет существенно на заселенность ловушек, из которых освобождается электрон, ответственный за изотермический спад  $L_{\text{ИРЛ}}$  при 90 К. Однако длительное ( $\sim 7$  мин) освещение значительно изменяет интенсивность РЛ при нагревании до комнатной температуры; при этом интенсивность свечения при низких температурах уменьшается сильнее, чем при высоких. Указанные эксперименты подтверждают высказанное ранее предположение о больших концентрациях ловушек и их распределении по глубине. К аналогичному выводу приходят и авторы работы [223].

Установлено, что при нагревании образца, подвергнутого низкотемпературному радиолизу, кривая  $L_{\text{ирл}}=f(T)$  содержит несколько пиков, положение которых на шкале температур коррелирует с определенным типом молекулярного движения, «размежеваемого» в этом интервале температур [256, 259, 260], или со структурными изменениями, обусловленными данным движением [261—267]. Отмеченную корреляцию можно объяснить, если предположить, что вероятность освобождения носителей заряда из ловушек пропорциональна частотному фактору, характеризующему соответствующее молекулярное движение (либо термическое освобождение сопровождается частичным или полным разрушением ловушки в результате соответствующих структурных изменений). Существует и другое объяснение: при повышении температуры происходит размягчение матрицы, что приводит к ускорению диффузии ловушки (с захваченным электроном) в поле катиона. Изменение расстояния между ними на 10 Å эквивалентно возрастанию вероятности туннелирования электрона в  $10^4$ — $10^5$  раз [175], что вызывает появление интенсивного пика радиотермолюминесценции.

#### IV. СТАБИЛИЗАЦИЯ И ПЕРЕНОС ЗАРЯДОВ

Спектр энергий заряженных частиц, образующихся в конденсированной фазе при радиолизе, чрезвычайно широк и простирается от энергии первичного электрона (несколько МэВ) до нескольких сотых долей электроновольта. В случае фотолиза спектр энергий значительно уже ( $E_e \leq 10$  эВ).

Обычно принимается, что в результате столкновений электрон быстро (за  $\sim 10^{-14}$  с) теряет свою избыточную энергию до уровня 1—5,0 эВ и несколько медленнее (за  $10^{-13}$ — $10^{-12}$  с) до уровня  $\sim kT$ . Такой замедлившийся, термализовавшийся, избыточный электрон, известный также под названием «сухого» или квазисвободного, ответствен за различные физические и химические процессы, протекающие в конденсированной фазе [8, 108, 110]. Для большинства конденсированных сред квазисвободное состояние избыточного электрона оказывается неустойчивым, и он захватывается (сольватируется) средой. Обзор ранних теорий захвата, таких как полярная теория Пекара—Дейгена—Давыдова, теория захвата в «полости», дан в монографии [3]. Согласно [268, 269], полная энергия ( $E_t$ ) системы (среда+избыточный электрон) определяется как  $E_t = E_c + E_m$ , где  $E_c$ —электронная составляющая полной энергии,  $E_m$ —энергия реорганизации среды ( $\geq 0$ ). Для квазисвободного состояния, которое описывается плоской волной, испытывающей рассеяние на атомах и молекулах среды,  $E_m = 0$  и, следовательно,  $E_t = V_0$ , где  $V_0$ —уровень энергии дна зоны проводимости среды относительно вакуума, определяемый соотношением короткодействующих сил отталкивания и дальнодействующих сил поляризационного взаимодействия. При локализации электрона волновая функция  $\psi(R) \propto \exp(-R/R_0)$ , где  $R$ —конфигурационная координата,  $R_0$ —радиус координационной сферы (полости). Устойчивость такого состояния определяется двумя необходимыми условиями:

- 1)  $\partial E_t / \partial R = 0$  при  $R = R_0$  (конфигурационная устойчивость),
- 2)  $E_t(R_0) < V_0$  (энергетическая устойчивость).

Совершенно аналогично проводится рассмотрение устойчивости возбужденных состояний захваченного электрона. Рассчитано, что  $V_0$  составляет 1,32 и —0,63 эВ для жидких  ${}^4\text{He}$  и  ${}^{1}\text{Ag}$  соответственно (1,05 и —0,33 эВ из эксперимента) [269]. В соответствии с этими значениями дрейфовые подвижности электронов в указанных жидкостях составили

ТАБЛИЦА 3  
Расчетные и экспериментальные значения  
некоторых физических параметров  
захваченного электрона в жидком  $^4\text{He}$  [269]

Свойство	Эксперимент	Теория
Радиус полости (0 атм), Å	16	15,5
Радиус полости (20 атм), Å	10,5	11,5
Подвижность, $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	0,02	0,01
Порог фотоионизации, эВ	0,9—1,0	0,92
Критическая плотность жидкости, необходимая для перехода в связанное состояние ( $E_t < V_0$ ), моль· $\text{см}^{-3}$	$(1,5-2,0) \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

$2,2 \cdot 10^{-2}$  и  $470 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  (в последнем случае мы имеем дело, очевидно, с квазисвободным состоянием электрона). Хорошее согласие расчетных и экспериментальных значений параметров, характеризующих связанное состояние электрона в жидком гелии, иллюстрируется данными табл. 3.

Не менее успешно объяснены свойства захваченных электронов в металлоаммиачных растворах, полярных жидкостях и стеклах [153, 155, 269—271]. Расчеты, проведенные в этих работах, показали, что размеры полостей, в которых стабилизируется электрон, составляют несколько ангстрем. При теоретических расчетах для неполярных алканов использовали не дипольный момент всей молекулы (как это делается в случае полярных матриц), а дипольный момент связи C—H [153, 272—274]. В остальном методика расчета должна сохраняться. В полимерных материалах образуются полости больших размеров, чем в алкановых стеклах, так как ширина синглета в спектрах ЭПР, характеризующая взаимодействие захваченного электрона с окружающими протонами на границе полости, уже в этих материалах, а времена спин-решеточной релаксации больше.

Обзор теоретических и экспериментальных результатов по подвижностям электронов в неполярных жидкостях приведен в работах [8, 9, 275], в полярных жидкостях — в [276], в твердых матрицах — в [277].

Как уже отмечалось выше, основными характеристиками избыточного электрона, находящегося в квазисвободном состоянии, являются энергия этого состояния относительно вакуума  $V_0$  и подвижность электрона  $\mu$ . Согласно теории, можно ожидать корреляции между этими характеристиками. Как правило, отрицательным значениям  $V_0$  соответствуют более высокие значения  $\mu$  (см. табл. 4). Значения  $\mu \geq 10 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  указывают, что квазисвободное состояние является устойчивым, низкие значения  $\mu$  ( $\leq 1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ) свидетельствуют об устойчивости связанного (локализованного) состояния избыточного электрона.

В работе [278] показано, что существует также корреляция между  $V_0$ ,  $\mu$  и выходом свободных зарядов  $G_{fi}$ : для  $\mu \geq 50 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  величина  $G_{fi} \approx 1,0$  (см. [8, 279]).

Учет энергии теплового движения, обусловливающей переход электрона из локализованного состояния (в системах, где оно устойчиво) в квазисвободное, осуществляется в рамках двух теоретических моделей. Первая модель (частичной локализации) [280, 281] предполагает, что между электронами в связанном и свободном состояниях существует равновесие. Связь между наблюдаемым значением  $\mu$  и истинной подвижностью  $\mu_0$  дается формулой:

$$\mu = \mu_0(1-P), \quad (19)$$

ТАБЛИЦА 4  
Значения некоторых характеристик избыточного электрона  
в неполярных жидкостях [9]

Жидкость	$T, K$	$V_0, \text{эВ}$	$\mu, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$
Метан	109	0,0	400
Неопентан	293	-0,43	50—70
Этан	120	0,22	0,01
<i>n</i> -Пентан	293	-0,01—0,04	0,14
Циклопентан	293	-0,21	1,1
Тетраметилсиликон	293	-0,59	90—100

где  $P$  — вероятность локализации. Вторая модель [282] трактует среду как сложное образование из двух различных областей — прозрачной и непрозрачной для избыточных электронов, причем объемная доля прозрачной области зависит от  $V_0$  (см. [8]).

Экспериментальные результаты по измерению  $\mu$  и  $V_0$  в смесях алканов (неопентан/*n*-гексан) [283—286] удовлетворительно объясняются в рамках обеих моделей.

Экспериментальные данные по  $\mu$  и  $V_0$  в твердой фазе малочисленны. Основным методом определения  $V_0$  в твердых растворах является косвенный (сложный и трудоемкий) метод измерения потенциалов фотоионизации ТМФД или триптофана [287—293] в различных растворителях по формуле

$$\Delta I = I_g - I_s = -P^+ - V_0, \quad (20)$$

где  $I_g$  и  $I_s$  — потенциалы ионизации в газообразной и твердой фазах;  $P^+ = -\frac{e^2}{2r_0}(1 - 1/\epsilon_{\text{опт}})$  — энергия поляризации катиона ( $r_0$  — его радиус);  $\epsilon_{\text{опт}}$  — оптическая диэлектрическая постоянная. Полученные этим методом оценочные данные для некоторых замороженных при 77К стекол приведены в табл. 5.

В соответствии с приведенными в табл. 5 результатами, следует ожидать больших значений подвижностей для льда и щелочного стекла 10M KOH—H<sub>2</sub>O, что и обнаружено экспериментально [295]: холловская, т. е. истинная подвижность у них  $\mu_0 \approx 5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . Ее возрастание при понижении температуры свидетельствует в пользу зонного механизма движения электрона. К сожалению, измерения подвижности с помощью эффекта Холла невозможны для большинства замороженных углеводородов, поэтому приходится ограничиваться измерениями дрейфовой подвижности.

ТАБЛИЦА 5  
Экспериментальные данные по определению  $V_0$  для некоторых стекол при 77 К [294]

Стекло	$\Delta I, \text{эВ}$	$\epsilon_{\text{опт}}$	$-P^+, \text{эВ}$	$V_0, \text{эВ}$
Метилциклогексан	0,85	2,28	2,09	1,24
3-метилпентан	0,85	2,22	2,05	1,20
2-метилтетрагидрофуран (МТГФ)	1,08	2,23	2,06	0,98
Этиловый спирт	1,70	2,08	1,94	0,24
Метиловый спирт	1,85	1,97	1,84	-0,01
Лед	2,0	1,78	1,64	-0,36
10M KOH—H <sub>2</sub> O	2,2	1,96	1,83	-0,37

На рис. 5 представлены экспериментальные результаты [296, 297] по измерению подвижности в З-МП и МТГФ. В [296] использовался метод фотоинжекции электронов из электрода (пленка ТМФД), а в [297] — метод импульсного фотолиза предварительно  $\gamma$ -облученного МТГФ. Интерпретация полученных данных для интервала 35—77 К дается в рамках прыжковой модели Холштейна [298], а для температур ниже 35 К — в рамках зонной модели. В работе [299] высказывается предположение, что переход от прыжковой проводимости к зонной должен наблюдаться при температуре Дебая (см. [300—302]), которая в З-МП и МТГФ близка к 35 К, т. е. к точке перегиба на кривых, приведенных на рис. 5. Полученные в работах [296, 297] значения  $\mu$  несовместимы с теми (гораздо более низкими) значениями, которые вытекают из диффузационного механизма движения, контролируемого ловушками [303—306]:

$$\mu = \mu_0 \tau_s / (\tau_b + \tau_s), \quad (21)$$

где  $\tau_s \approx 10^{-12}$  с,  $\tau_b \approx 10^3$  с при 77 К,  $\mu_0 \approx 1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ .

В работе [307] дрейфовая подвижность электрона в З-МП при 77 К, измеренная методом инжекции высокоэнергетических электронов, оказалась равной  $\sim 10^{-15} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ , что формально согласуется с диффузионным механизмом движения, контролируемого ловушками,

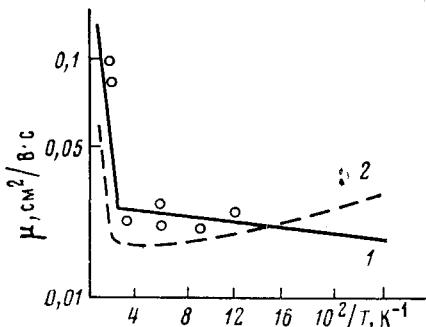
если принять  $\mu_0 \tau_s = 10^{-12} \text{ см}^2/\text{В}$  [138], а  $\tau_b = 10^3$  с [138, 231, 232]. Наличие столь существенных расхождений в значениях подвижности одного и того же материала требует объяснения.

Следует отметить, что значительные расхождения в полученных экспериментально значениях  $\mu$  наблюдаются и при исследовании полимерных материалов. Так, например, для полиэтилена, который исследовался многими авторами [149, 150, 308—313], значения  $\mu$  лежат в интервале от  $10^{-4}$  до  $10^{-14} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ .

Рис. 5. Зависимость  $\mu$  от  $T$ : 1 — З-МП [296], 2 — МТГФ [297]

Как правило, более высокие значения  $\mu$  ( $10^{-4}$ — $10^{-6} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ) наблюдались в тех случаях, когда в метод исследования входила инжекция низкоэнергетических ( $\leq 1$  эВ) «холодных» электронов. Более того, энергия активации дрейфовой подвижности ( $E_a$ ), соответствующая указанным высоким значениям, значительно ниже ( $\sim 0,2$  эВ), чем для малых значений  $\mu$ , полученных в основном при инжекции высокоэнергетических («горячих») электронов ( $E_a \geq 0,5$  эВ). Вероятно, отмеченные различия в значениях  $\mu$  для холодных и горячих электронов обусловлены также и особенностями (химическими и физическими) структуры, с которой избыточный электрон взаимодействует. Так, например, для ПТФЭ заметного различия в значениях  $\mu$  для холодных и горячих электронов не отмечено [309, 314]. В то же время для ПММА дрейфовые подвижности в случае инжекции холодных [315] и горячих [316] электронов отличаются на несколько порядков (значения выше для холодных).

В работе [317] обнаружено, что акцептор «сухого» электрона бензол понижает выход сольватированных электронов ( $e_s^-$ ) в метаноле при двухквантовой ионизации антрацена (пирена), но не оказывает влияния на процессы, происходящие при действии лазерного излучения с длиной



волны, соответствующей полосе поглощения  $e_s^-$ . Авторы [317] делают вывод, что в последнем случае сухой электрон не образуется. Между тем и в этом случае возможное объяснение заключается в том, что бензол эффективно акцептирует горячие сухие электроны (двухквантовая ионизация антрацена) и не реагирует с тепловыми электронами (см. [318]). Аналогичные выводы следуют и из результатов работ [319, 320].

В общем случае подвижность электрона в неупорядоченных системах зависит от его энергии. При некоторой граничной энергии  $E_e' (E_e' > E_c)$  она возрастает скачком до некоторого конечного значения [321, 322], определяемого только рассеянием на фононах; при этом  $\mu_0 \approx 3\lambda$  ( $\lambda$  — длина свободного пробега носителя заряда до рассеяния), так что для  $\lambda = 30 \text{ \AA}$  величина  $\mu_0 \approx 100 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . При энергиях электрона, превышающих (на  $\sim 0,2$  эВ) энергию дна зоны проводимости  $E_c$ , но не превышающих  $E_e'$ , свобода движения электронов может быть сильно ограничена, так как часть пространства недоступна для его движения [323—326]. В этом случае мы имеем дело с так называемой континуальной задачей теории протекания [327]; при этом подвижность определяется известным выражением [328]:

$$\mu_0 = \frac{eD}{kT} = \frac{1}{6} \left( \frac{e}{kT} \right) a^2 v,$$

где  $a$  — параметр решетки. Для  $a = 3 \text{ \AA}$ ,  $v = 10^{15} \text{ с}^{-1}$  и  $T = 300 \text{ К}$  получим  $\mu_0 \approx 1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . Вообще для такого механизма движения в соответствии с теорией протекания характерные значения  $\mu_0$  составляют  $0,01—1,0 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . И, наконец, для энергий электронов ( $E_e < E_c$ ) движение носит характер перескоков электрона по ловушкам в запрещенной зоне (прыжковый механизм движения), и  $\mu \leqslant 10^{-5} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ .

Известно, что в неупорядоченных системах, какими являются, например, аморфные и частично-кристаллические стекла и полимеры, существование зон вполне допускается [321, 322, 329], ибо в этих материалах имеется ближний порядок в расположении атомов и молекул. Однако края зон в указанных материалах могут быть размыты, т. е. могут иметь хвосты, где электроны находятся преимущественно в локализованном состоянии. Благодаря большой плотности этих состояний волновые функции их будут перекрываться. Движение электронов происходит как перескок из одного локализованного состояния в другое в результате взаимодействия с термическими флуктуациями энергии матрицы. При низких температурах (ниже температуры Дебая) начинает преобладать безактивационный туннельный переход [277, 321] между локализованными состояниями, в результате чего характер зависимости подвижности от температуры может резко измениться (см. рис. 5).

В последнее время интенсивно развивается теория движения носителей заряда в твердых аморфных матрицах (в том числе и в полимерах) в присутствии внешнего электрического поля, в первую очередь с целью объяснения особенностей поведения дрейфовой подвижности электронов и дырок, определяемой методом кристаллического счетчика [330—342]. Разработка теории ведется по двум основным направлениям. В первом из них [343—346] (исторически более раннем) в основу подхода положены закономерности прыжкового (перескокового) механизма движения электрона в аморфных диэлектриках, а именно для функции распределения времен до скачка электрона принимается следующее выражение:

$$\psi(t) \propto t^{-(1+\alpha)}, \quad (22)$$

где  $\alpha$  — некоторая постоянная ( $0 < \alpha < 1$ ). Это так называемая модель стохастических перескоков Шера—Монтрола [343]. Вид функции (22) существенно отличается от экспоненциальной функции  $\psi(t) \propto \exp(-at)$ , используемой в классической диффузационной теории перескоков, согласно которой среднее время до скачка  $t_{cp} = a^{-1}$ . Менее удачное объяснение предлагается в работах [347, 348]. Ряд общих замечаний критического характера относительно модели Шера—Монтрола высказан в работах [349—354].

В втором подходе рассматривается движение электронов в рамках классической зонной модели в присутствии непрерывно распределенных по глубинам залегания ловушек заряда [355—364]. Эквивалентность этих двух подходов показана в работах [345, 359, 361, 365]. Особенности негауссовой диффузии и дрейфа носителей заряда в аморфных матрицах чрезвычайно важны как для правильного описания ранних стадий рекомбинации изолированных ионных пар [367], так и для объяснения формы начального участка спада тока после окончания облучения [118, 119, 368].

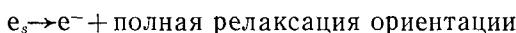
В работе [369] указывается на необходимость проявления осторожности при интерпретации экспериментальных результатов, получаемых методом кристаллического счетчика в полимерах, в частности в полиэтилене.

Рассмотрим подробнее одну из моделей движения сольватированного электрона  $e_s^-$  в жидкости, которая может найти применение и в твердой фазе. Речь идет о так называемой координационной координатной модели диффузионного движения  $e_s^-$  [370—372]. Согласно этой модели, функция ориентационной поляризации фиксируется произвольно и вычисляется общая энергия  $E$ . Диффузионный перескок между состояниями с функцией ориентационной поляризации, для которой общая энергия  $E$  минимальна, рассматривается как непрерывное изменение значения поляризации  $P$  от  $P_0$  до  $P_1$ , причем

$$P_u(r) = (1-u)P_0(r) + uP_1(r),$$

где  $u$  изменяется от 0 до 1.

В полном согласии с экспериментом вычисленная энергия активации составляет 0,16 эВ для электрона во льду. Указанная модель позволяет устраниТЬ существовавшее в более ранних гипотезах расхождение с экспериментом величины энергии активации электропроводности. Действительно, в переходе



величина энергии активации составит для воды  $\sim 0,5$  эВ. Если же предположить, что этот переход является вертикальным (т. е. ориентация за время перехода не разрушается), то энергия активации будет еще больше и должна совпадать с энергией оптического перехода, который, как правило,  $\geq 1$  эВ.

Описанная выше модель основывается на вращении молекулярных диполей. Трудно ожидать, что это вращение будет иметь место при 77 К. Однако при комнатной температуре описанный механизм может иметь общее значение, в том числе и для полимерных материалов. Наличие диполей (за счет различных структурных несовершенств и химических примесей) даже в неполярных полимерах доказывается измерениями пироэлектрических характеристик [373]; при этом известно, что существенные изменения в дипольной ориентации происходят при температуре

ниже температуры стеклования. Таким образом осуществляются условия, достаточные для проявления рассматриваемого механизма дрейфовой подвижности захваченного электрона в конденсированной среде.

\* \* \*

За время подготовки данного обзора к печати в литературе появился ряд оригинальных работ, в которых высказываются критические замечания по целому ряду вопросов, рассмотренных нами выше. Остановимся лишь на наиболее важных, с нашей точки зрения.

В ряде работ рассматривается вопрос о правомерности использования классических представлений диффузионно-дрейфового механизма движения заряженных частиц [374] при интерпретации результатов изучения акцептирования электронов и парной рекомбинации в конденсированной фазе, с учетом негауссовой диффузии электронов в аморфных матрицах [367, 375—383]. Более того, в работах [379, 380, 382] делается попытка объяснения кинетики гибели ион-радикалов в замороженных органических стеклах не с позиций туннелирования, а с использованием представлений Шера—Монтрола.

Исследование фотоионизации ТМФД в неполярных растворителях позволило сделать авторам [384, 385] вывод о том, что образованию свободного электрона предшествует не ионная пара, а некоторое возбужденное состояние молекулы добавки. Этот результат может иметь прямое отношение к вопросу о вкладе электронов изолированных пар в электрический ток (см. [104, 127, 386]).

Влияние дозы ( $\leqslant 10^3$  рад) на индуцированную электропроводность в процессе импульсного ( $\sim 50$  нс) облучения кристаллического льда обнаружено в работе [387], в основном за счет образования свободных радикалов OH. Этот результат хорошо согласуется с данными работы [262], где показано, что в полиэтилене захват электронов преимущественно на радикалы начинается уже при дозах  $\sim 10^5$  рад. Высказано предположение, что образование стабилизованных электронов, характеризующихся спектром поглощения в ИК-области, происходит путем их захвата на предсуществующие ловушки не только в твердых [388], но и жидких полярных матрицах [389]. Обсуждается возможность объяснения «синего» сдвига спектра поглощения захваченного электрона его движением в составе ионной пары [390]. Однако Райс [391] считает, что в молекулярных замороженных стеклах миграция захваченных электронов маловероятна, хотя в замороженных спиртах это и доказано экспериментально для времен наблюдения  $\leqslant 750$  нс [392] (см. также [393]).

В полярных полимерах реализуются наименьшие из известных в настоящее время значений  $G_{\mu_0\tau_3} \leqslant 3 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/В [114, 120]. Этот факт дал основание авторам [126] утверждать, что в данном случае наблюдается проводимость, обусловленная горячими электронами с энергией  $\leqslant 10$  эВ и предложить далеко идущую аналогию РИЭ с электрическим пробоем [394] (см. также [104, 120]). Сюда же может быть отнесена и предложенная Вайсбурдом и сотр. модель электропроводности, возбуждающейся в диэлектриках мощными пучками электронов [395, 396].

В обзоре за недостатком места не получили должного освещения вопросы, связанные с генерацией носителей заряда из возбужденных нейтральных состояний молекул полимера или их комплексов, играющие основополагающую роль при фотолизе (см. например, [397]) и, возможно, являющиеся важными при радиолизе. Для исследования этих состояний особенно полезными могут оказаться спиновые эффекты в элементарных процессах химии высоких энергий, в разработку которых

особенно большой вклад внесли исследования, выполняемые Франкевичем с сотр. (см. обзорные статьи [398, 399]). Наиболее полно разработанной в настоящее время является энергетическая структура ионизованных и возбужденных состояний в органических молекулярных кристаллах [400—402]. Можно надеяться, что в ближайшем будущем удастся продвинуться вперед в этом направлении и для неупорядоченных органических матриц, включая полимеры, что имело бы огромное научное значение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Франкевич Е. Л. Успехи химии, 1966, т. 35, с. 1161.
2. Рогинский В. А., Котов Б. В. Химия высоких энергий, 1967, т. 1, с. 291.
3. Пикаев А. К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М.: Наука, 1969, с. 457.
4. Пикаев А. К., Бродский А. М. Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 224.
5. Frankevich E. L., Yakovlev B. S. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1974, v. 6, p. 281.
6. Hummel A. Adv. Radiat. Chem., 1974, v. 4, p. 1.
7. Hummel A., Schmidt W. F. Radiat. Res. Rev., 1974, v. 5, p. 199.
8. Яковлев Б. С. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1153.
9. Davis H. T., Brown R. G. Adv. Chem. Phys., 1975, v. 31, p. 329.
10. Mozumder A., Magee J. L. Radiation Res., 1966, v. 28, p. 203.
11. Santar I., Bednar J. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1969, v. 1, p. 133.
12. Mozumder A. Adv. Radiat. Chem., 1969, v. 1, p. 1.
13. Burns W. G. In: Charged Particle Tracks in Solids and Liquids. Ed. Adams G. E., Bewley D. K., Boag J. W. London, 1970, p. 143.
14. Каплан И. Г., Скурат В. Е. Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 252.
15. Fuchs C., Heisel F. Radiat. Phys. Chem., 1977, v. 10, p. 163.
16. Митерев А. М., Каплан И. Г., Борисов Е. А. Химия высоких энергий. 1974, т. 8, с. 537.
17. Вайсбурд Д. И., Сирота Н. Н. Изв. вузов, физика, 1975, вып. 11, с. 128.
18. Каплан И. Г., Митерев А. М., Хаджисебекова Л. М. Химия высоких энергий, 1977, т. 11, с. 409.
19. Сичкарь В. П., Тютнев А. П. В кн.: Обзоры по отдельным производствам химической промышленности. М.: Изд. НИИЭХИМ, 1976, вып. 7 (97), с. 3—52.
20. Lapersonne-Meyer C., Schott M. Chem. Phys., 1979, v. 42, p. 287.
21. Fuchs C., Heisel F. Radiat. Phys. Chem., 1978, v. 12, p. 95.
22. Onsager L. Phys. Rev., 1938, v. 54, p. 554.
23. Onsager L. J. Chem. Phys., 1934, v. 2, p. 599.
24. Batt R. H., Braun C. L., Hornig J. F. Ibid., 1968, v. 49, p. 1967.
25. Geacintov N. E., Pope M. Proc. III Int. Conf. on Photoconductivity. New York — London, 1971, p. 289.
26. Magee J. L., Tayler A. B. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 3061.
27. Tachiya M. Ibid., 1972, v. 56, p. 4377.
28. Terlecki J., Fiutak J. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1972, v. 4, p. 469.
29. Melz P. J. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 1694.
30. Mozumder A. Ibid., 1974, v. 60, p. 4305.
31. Pai D. M., Ench R. C. Phys. Rev., 1975, v. B11, p. 5163.
32. Pai D. M. J. Appl. Phys., 1975, v. 46, p. 5122.
33. Lyons L. E., Milne K. A. J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 1474.
34. Borsenberger P. M., Ateya A. I. J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 4035.
35. Borsenberger P. M., Contois L. E., Hoesterey D. C. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 637.
36. Noolandi J., Hong K. M. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 58, p. 575.
37. Hong K. M., Noolandi J. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 5163.
38. Hong K. M., Noolandi J. Ibid., 1978, v. 68, p. 5172.
39. Bullot J., Cordier P. Ibid., 1978, v. 69, p. 4908.
40. Hong K. M., Noolandi J. Ibid., 1978, v. 69, p. 5026.
41. Takai Y., Mori K., Mizutani T., Ieda M. J. Phys., 1978, v. D11, p. 991.
42. Borsenberger P. M., Ateya A. I. J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 909.
43. Noolandi J., Hong K. M. J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 3230.
44. Popovic Z. D., Menzel E. R. Ibid., 1979, v. 71, p. 5090.
45. Noolandi J., Hong K. M. Solid State Commun., 1980, v. 34, p. 45.
46. Crine J. P., Yelon A. J. Appl. Phys., 1980, v. 51, p. 2106.
47. Di Marco P. G., Giro G. Physica Status Solidi, 1975, v. a32, p. 263.
48. Saleh M. J. Phys., 1976, v. C9, p. 4165.
49. Joshi N. V., Castillo M. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 16, p. 317.
50. Talroze V. L. In: Action Chimiques et Biologiques des Radiations. Paris, 1967, v. 11, p. 85.

51. Berlin Yu. A., Talroze V. L. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1971, v. 3, p. 97.
52. Berlin Yu. A., Talroze V. L. Proc. III Symp. on Radiation Chemistry. Tihany, 1971, Preprint A/4.
53. Kroh J., Hankiewicz E., Piekarska J. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1976, v. 8, p. 289.
54. Mozumder A., Magee J. L. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 939.
55. Аршакуни А. А., Бяков В. М., Пичужкин В. И., Сараева В. В. Химия высоких энергий, 1975, т. 9, с. 203.
56. Dodelet J. P. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 2050.
57. McHale J., Simons J. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 389.
58. Hino S., Sato N., Inokuchi H. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 37, p. 494.
59. Chang Y. C., Berry W. B. J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 2727.
60. Hino S., Inokuchi H. Ibid., 1979, v. 70, p. 1142.
61. Sanche L. Ibid., 1979, v. 71, p. 4860.
62. Райцимринг А. М., Цветков Ю. Д. Химия высоких энергий, 1980, т. 14, с. 229.
63. Mozumder A. J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 3798.
64. Mozumder A. Ibid., 1968, v. 48, p. 1659.
65. Williams F. J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 3954.
66. Chandrasekaran T., Silverman J. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 1786.
67. Monchick L. Ibid., 1956, v. 24, p. 381.
68. Hummel A. Ibid., 1968, v. 49, p. 4840.
69. Rzad S. J., Infelta P. P., Warman J. M., Shuler R. H. Ibid., 1970, v. 52, p. 3971.
70. Infelta P. P., Rzad S. J. Ibid., 1973, v. 58, p. 3775.
71. Zador E., Warman J. M., Hummel A. Ibid., 1975, v. 62, p. 3897.
72. Warman J. M., Infelta P. P., de Haas M. P., Hummel A. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 43, p. 321.
73. Fueki K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 2236.
74. Baba M., Fueki K. Ibid., 1975, v. 48, p. 2240.
75. Williams F. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 4077.
76. Tachiya M., Mozumder A. Ibid., 1975, v. 62, p. 2125.
77. Ono D. G., Silver M. Phys. Rev., 1971, v. A3, p. 1773.
78. Blossey D. F. Ibid., 1974, v. B9, p. 5183.
79. Ikeda M. J. Phys. Soc. Japan, 1978, v. 45, p. 247.
80. Pai D. M., Ing S. W. Phys. Rev., 1968, v. 173, p. 729.
81. Tabak M. D., Warter P. J. Ibid., 1968, v. 172, p. 899.
82. Knights J. C., Davis E. A. Solid State Commun., 1972, v. 11, p. 543.
83. Knights J. C., Davis E. A. J. Phys. Chem. Solids, 1974, v. 35, p. 543.
84. Черкасов Ю. А. Изв. вузов, физика, 1976, вып. 2, с. 86.
85. Черкасов Ю. А., Захарова Н. Б. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 2240.
86. Enck R. C. Phys. Rev. Letters, 1973, v. 31, p. 220.
87. Blossey D. F., Zallen R. Phys. Rev., 1974, v. B9, p. 4306.
88. Chance R. R., Braun C. L. J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 2269.
89. Juška G., Vengris S. Phys. Status Solidi, 1976, v. a35, p. 339.
90. Hoshino Y., Tateishi K. J. Phys. Soc. Japan, 1976, v. 41, p. 1625.
91. Pfister G., Williams D. J. J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 2416.
92. Kaino H. J. Phys. Soc. Japan, 1974, v. 36, p. 1500.
93. Yokoyama M., Endo Y., Mikawa H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 1538.
94. Yokoyama M., Endo Y., Mikawa H. J. Luminescence, 1976, v. 12—13, p. 865.
95. Dolezalek F. K., Spear W. E. J. Phys. Chem. Solids, 1975, v. 36, p. 819.
96. Kryszewski M., Szymanski A., Swiatek J. J. Polym. Sci., 1965, v. C16, p. 3915.
97. Berlin Yu. A., Bulot J., Cordier P. Radiat. Phys. Chem., 1980, v. 15, p. 297.
98. Jaffe G. Ann. der Physik, 1913, B. 42, S. 303.
99. Kara-Michailova E., Lea D. E. Proc. Cambridge Phil. Soc., 1940, v. 36, p. 101.
100. Boag J. W. In: Radiation Dosimetry. Ed. Attix F., Roesch W. C., Tochilin E., 1966, v. 2, ch. 9.
101. Zanstra H. Physica, 1935, v. 2, p. 817.
102. Костюков Н. С., Антонова Н. П., Зильберман М. И., Асеев Н. А. Радиационное электроматериаловедение. М.: Атомиздат, 1979, с. 220.
103. Адамчевский И. Электрическая проводимость жидких диэлектриков. Л.: Энергия, 1972, с. 295.
104. Тютнев А. П. Тр. Всесоюз. н.-и. ин-та электромеханики. М.: Изд. ВНИИЭМ, 1978, т. 54, с. 109.
105. Mozumder A. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 3020.
106. Mozumder A. Ibid., 1971, v. 55, p. 3026.
107. Witt H. Z. Phys., 1950, B. 128, S. 442.
108. Пикаев А. К., Баркалов И. М. ЖВХО им. Менделеева, 1973, т. 18, с. 42.
109. Шубин В. Н., Фрунзе Т. А., Шаранин Ю. И. Кинетические исследования в импульсном радиолизе. М.: Наука, 1974.
110. Hunt J. W. Adv. Radiat. Chem., 1976, v. 5, p. 185.
111. Вайсбурд Д. И., Шкотов В. Т., Таванов Э. Г., Семин Б. Н., Акерман С. Г. Изв. АН СССР, сер. физ., 1974, т. 38, с. 1281.

112. Schein L. B., Anderson R. W., Enck R. C., McGhie A. R. J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 3189.
113. Вайсберг С. Э. В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973, с. 454.
114. Lee R. S., Fulk G. A., Barlett R. H., Meeker D. J., Weingart R. C. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1975, v. NS-22, p. 1958.
115. Weingart R. C., Barlett R. H., Lee R. S., Hofer W. Ibid., 1972, v. NS-19, p. 15.
116. Тютнєв А. П., Сичкарь В. П., Ванников А. В. Высокомол. соед., 1978, т. Б20, с. 210.
117. Тютнєв А. П., Пономарев А. А., Сичкарь В. П., Ванников А. В. Там же, 1978, т. Б20, с. 24.
118. Тютнєв А. П., Сичкарь В. П., Шеленин А. В., Ванников А. В. Там же, 1979, т. А22, с. 1569.
119. Тютнєв А. П., Шеленин А. В., Сичкарь В. П., Ванников А. В. Там же, 1980, т. А22, с. 1857.
120. Тютнєв А. П., Сичкарь В. П., Шеленин А. В., Ванников А. В. Там же, 1980, т. А22, с. 2337.
121. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 414.
122. Truong T. B., Bernas A., Roncin J. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 867.
123. Bernas A., Blais J., Gauthier M., Grand D., Truong T. B. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1974, v. 6, p. 401.
124. Вайсбурд Д. И., Таванов Э. Г. Письма в Ж. технич. физики, 1975, т. 1, с. 531.
125. Балакин А. А., Яковлев Б. С. Химия высоких энергий, 1975, т. 9, с. 29.
126. Ahrens T. J., Wooten F. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1976, v. NS-23, p. 1268.
127. Тютнєв А. П. Тр. Всесоюзн. н.-и. ин-та электромеханики. М.: Изд. ВНИИЭМ, 1978, т. 54, с. 100.
128. Sullivan W. H., Ewing R. L. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1971, v. NS-18, p. 310.
129. Hughes R. C. Phys. Rev. Letters, 1973, v. 30, p. 1333.
130. Hughes R. C. Appl. Phys. Letters, 1975, v. 26, p. 436.
131. Hughes R. C. Radiat. Effects, 1975, v. 26, p. 225.
132. Hughes R. C. Phys. Rev. Letters, 1975, v. 35, p. 449.
133. Сичкарь В. П., Тютнєв А. П., Вайсберг С. Э. Высокомол. соед., 1975, т. Б17, с. 767.
134. Тютнєв А. П., Костюков Н. С., Пономарев А. А., Городской Д. Д. В кн.: Пробой полупроводников и диэлектриков. Махачкала, 1975, вып. 1, с. 164.
135. Тютнєв А. П., Сичкарь В. П., Городской Д. Д., Пономарев А. А. Там же, 1976, вып. 2, с. 144.
136. Coppage F. N. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1965, v. NS-12, p. 147.
137. Frankovsky F. A., Shatzkes M. Ibid., 1966, v. NS-13, p. 8.
138. Яковлев Б. С., Новиков Г. Ф. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1975, v. 7, p. 679.
139. Яковлев Б. С., Новиков Г. Ф. Физика тв. тела, 1975, т. 17, с. 3070.
140. Amelov K. K., Novikov G. F., Yakovlev B. S. Radiat. Phys. Chem., 1977, v. 10, p. 43.
141. Yakovlev B. S., Amelov K. K., Novikov G. F. Ibid., 1978, v. 11, p. 219.
142. Франкевич Е. Л., Балабанов Е. И. Физика тв. тела, 1965, т. 7, с. 1667.
143. Яковлев Б. С., Франкевич Е. Л. Ж. физ. химии, 1966, т. 40, с. 1327.
144. Франкевич Е. Л. Химия высоких энергий, 1967, т. 1, с. 572.
145. Зубов В. В., Зысин Ю. А., Тутуров Ю. Ф., Хохряков В. Ф. Высокомол. соед., т. А14, с. 2634.
146. Иоилев Г. Ф., Франкевич Е. Л., Яковлев Б. С. В кн.: Материалы Всесоюзн. совещ. «Влияние ионизирующего излучения на диэлектрические материалы, включая полимеры». Душанбе, 1979, с. 149.
147. Geacintov N. E., Binder M., Swenberg C. E., Pope M. Phys. Rev., 1975, v. B12, p. 4113.
148. Hughes R. C., Soos Z. G. J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 1122.
149. Martin E. H., Hirsch J. J. Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 1001.
150. Hayashi K., Yoshino K., Inuishi Y. Japan J. Appl. Phys., 1975, v. 14, p. 39.
151. Ekstrom A. Radiat. Res., 1970, v. 2, p. 381.
152. Albrecht A. C. Acc. Chem. Res., 1970, v. 3, p. 238.
153. Kevan L. Adv. Radiat. Chem., 1974, v. 4, p. 181.
154. Dole M. Ibid., 1974, v. 4, p. 306.
155. Willard J. E. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 2966.
156. Барадасарян Х. С. Двухквантовая фотохимия. М.: Наука, 1976, с. 128.
157. Brocklehurst B. Chem. Phys., 1973, v. 2, p. 6.
158. Steen H. B. In: Electron-Solvent and Anion-Solvent Interactions. Ed. Kevan L., Webster B. New York: Elsevier, 1976, p. 175.
159. Steen H. B. Israel J. Chem., 1970, v. 8, p. 227.
160. Steen H. B., Strand O. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 5043.
161. Funabashi K., Hebert C., Magee J. L. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 3221.
162. Debye P., Edwards J. O. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 236.
163. Abell G. C., Mozumder A. Ibid., 1972, v. 56, p. 4079.
164. Kieffer F., Meyer C., Rigaut J. Chem. Phys. Letters, 1971, v. 11, p. 359.
165. Cordier P., Delouis J.-F., Kieffer F., Lapersonne C., Rigaut J. Compt. rend., 1974, v. 279, p. 589.

166. Burton M., Funabashi K. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1969, v. 9, p. 153.
167. Charlesby A., Partridge R. Proc. Roy. Soc., 1965, v. A283, p. 312, 329.
168. Барадасарьян Х. С., Милютинская Р. И., Ковалев Ю. В. Химия высоких энергий, 1967, т. 1, с. 127.
169. Милютинская Р. И., Ковалев Ю. В., Барадасарьян Х. С. Там же, 1971, т. 5, с. 10.
170. Moan J. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1971, v. 75, p. 668.
171. Kroh J., Stradowski Cz. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1973, v. 5, p. 243.
172. Miller J. R. Chem. Phys. Letters, 1973, v. 22, p. 180.
173. Аулов В. А., Сухов Ф. Ф. Химия высоких энергий, 1973, т. 7, с. 412.
174. Kieffer F., Lapersonne-Meyer C., Rigaut J. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1974, v. 6, p. 79.
175. Bagdas'yan Kh. S., Milutinskaya R. I., Kovalev Yu. V. Ibid., 1974, v. 6, p. 465.
176. Ershov B., Kieffer F. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 25, p. 576.
177. Moeckel H., Yuén J., Kevan L. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1975, v. 7, p. 251.
178. Moan J., Ho K. K., Kewan L. J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 1285.
179. Bernas A., Grand D., Truong T. B. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 2974.
180. Böhm G. G. A. J. Polym. Sci., Phys. Ed., 1976, v. 14, p. 437.
181. Ho K. K., Moan J., Kewan L. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 37, p. 425.
182. Tsujikawa H., Fueki K., Kuri Z. Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, v. 38, p. 2210.
183. Dexter D. L. Phys. Rev., 1954, v. 93, p. 985.
184. Михайлов А. И. ДАН СССР, 1971, т. 197, с. 136.
185. Замараев К. И., Хайрутдинов Р. Ф., Михайлов А. И., Гольданский В. И. Там же, 1971, т. 199, с. 640.
186. Miller J. R. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 5173.
187. Tachiya M., Mozumder A. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 28, p. 87.
188. Zamaraev K. I., Khairutdinov R. F. Chem. Phys., 1974, v. 4, p. 181.
189. Tachiya M., Mozumder A. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 34, p. 77.
190. Marshall E. J., Pilling M. J., Rice S. A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1975, v. 71, p. 1555.
191. Pilling M. J., Rice S. A. Ibid., 1975, v. 71, p. 1563.
192. Pilling M. J., Rice S. A. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 3035.
193. Dainton F. S., Pilling M. J., Rice S. A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1975, v. 71, p. 1311.
194. Гольданский В. И. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 2121.
195. Miller J. R. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 1070.
196. Hagston W. E. J. Phys., 1976, v. C9, p. 647.
197. Mozumder A. In: Electron-Solvent and Anion-Solvent Interactions. Ed. Kevan L., Webster B. C. New York: Elsevier, 1976, p. 139.
198. Хайрутдинов Р. Ф. ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 149.
199. Берлин Ю. А. Там же, 1976, т. 228, с. 628.
200. Аниколенко В. А., Михайлов А. И. Там же, 1976, т. 230, с. 102.
201. Brocklehurst B. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 39, p. 61.
202. Bartczak W. M., Kroh J., Stradowski Cz. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 2737.
203. Alexandrov I. V., Khairutdinov R. F., Zamaraev K. I. Chem. Phys., 1978, v. 32, p. 123.
204. Замараев К. И., Хайрутдинов Р. Ф. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 992.
205. Webman I., Kestner N. R. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 451.
206. Brocklehurst B. Ibid., 1979, v. 83, p. 536.
207. Ершов Б. Г., Бяков В. М., Сухов Н. Л. ДАН СССР, 1976, т. 226, с. 1097.
208. Хайрутдинов Р. Ф., Замараев К. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 2207.
209. Аулов В. А. ДАН СССР, 1980, т. 254, с. 910.
210. Lin D. P., Kevan L., Steen H. B. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1976, v. 8, p. 713.
211. Ho K. K., Kewan L. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 1865.
212. Miller J. R. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 1867.
213. Miller J. R. J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 767.
214. Gallivan J. B., Hamill W. H. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 1279.
215. Wiseall B., Willard J. E. Ibid., 1967, v. 46, p. 4387.
216. Moan J., Steen H. B. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 2887.
217. Albrecht A. C., Green M. E. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 261.
218. Cadogan K. D., Albrecht A. C. Ibid., 1965, v. 43, p. 2550.
219. McClain W. M., Albrecht A. C. Ibid., 1965, v. 43, p. 465.
220. McClain W. M., Albrecht A. C. Ibid., 1966, v. 44, p. 1594.
221. Johnson G. E., Albrecht A. C. Ibid., 1966, v. 44, p. 3162.
222. Cadogan K. D., Albrecht A. C. Ibid., 1969, v. 51, p. 2710.
223. Partridge R. H. In: Radiation Chemistry of Macromolecules. Ed. Dole M., 1972, v. 1, p. 194.
224. Bullet J., Albrecht A. C. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 2220.
225. Bullet J., Albrecht A. C. Acta Phys. Polon., 1968, v. 34, p. 615.
226. Charlesby A., Owen G. P. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1976, v. 8, p. 343.
227. Blake A. E., Randle K. J. J. Phys., 1977, v. D10, p. 759.
228. Pender L. F., Fleming R. J. Ibid., 1977, v. C10, p. 1571.

229. Doheny A. J., Albrecht A. C. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 2065.
230. Хайрутдинов Р. Ф., Берлин Ю. А., Замараев К. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 1977.
231. Ceccaldi D., Bullot J. Chem. Phys. Letters, 1971, v. 9, p. 551.
232. Bullot J., Ceccaldi D., Gallais O. Canad. J. Chem., 1973, v. 51, p. 3428.
233. Bullot J., Ceccaldi D., Szwarc H. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 34, p. 528.
234. Albrecht A. C., Johnson P. M., McClain W. M. In: Proc. Int. Conf. on Luminescence, Budapest, 1966, p. 53.
235. Klinger D. S., Laposia J. D., Albrecht A. C. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 4326.
236. Moan J. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 3859.
237. Leone J. A., Hamill W. H. Ibid., 1968, v. 49, p. 5294.
238. Kenney G. A., Walker D. C. Ibid., 1969, v. 50, p. 4074.
239. Buxton G. V. Proc. Roy. Soc., 1972, v. A328, p. 9.
240. Jonah C. D., Hart E. J., Matheson M. S. J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 1838.
241. Moan J., Høvik B. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 43, p. 477.
242. Kieffer F., Lapersonne-Meyer C. Ibid., 1976, v. 40, p. 492.
243. West M. L. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 377.
244. Miller J. H., West M. L. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 2793.
245. West M. L., Miller J. H. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 1205.
246. Brocklehurst B., Gibbons W. A., Lang F. T., Porter G., Savadatti M. I. Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, № 523, p. 1793.
247. Kropp J. L. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 3340.
248. Алфимов М. В., Батеха И. Г., Шекк Ю. Б. Химия высоких энергий, 1968, т. 2, с. 215.
249. Батеха И. Г., Алфимов М. В., Шекк Ю. Б. Там же, 1969, т. 3, с. 48.
250. Спурны Ф., Андреев Е. А., Килин С. Ф. Там же, 1973, т. 7, с. 11.
251. Dolivo G., Gäumann T. Radiat. Phys. Chem., 1977, v. 10, p. 207.
252. Лисовская И. А., Алфимов М. В. Оптика и спектроскопия, 1971, т. 31, с. 200.
253. Лисовская И. А., Алфимов М. В. Там же, 1973, т. 34, с. 613.
254. Лисовская И. А., Алфимов М. В., Милинчук В. К., Скворцов В. Г. Химия высоких энергий, 1975, т. 9, с. 437.
255. Лисовская И. А., Милинчук В. К. В кн.: Обзорная информация, сер. Радиационная стойкость органических материалов. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1979, с. 1.
256. Sugawara I., Tabata Y. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 41, p. 357.
257. Перекупка А. Г., Аулов В. А. ДАН СССР, 1979, т. 247, с. 1408.
258. Перекупка А. Г., Аулов В. А. Высокомол. соед., 1980, т. Б22, с. 578, 583.
259. Самойлов С. М., Аулов В. А. Там же, 1976, т. А18, с. 984.
260. Кириюшин С. Г., Шляпников Ю. А. ДАН СССР, 1977, т. 232, с. 845.
261. Никольский В. Г., Бубен Н. Я. Там же, 1960, т. 134, с. 134.
262. Никольский В. Г., Точин В. А., Бубен Н. Я. Физика тв. тела, 1963, т. 5, с. 2248.
263. Аулов В. А., Сухов Ф. Ф., Черняк И. В. Словохотова Н. А. Химия высоких энергий, 1968, т. 2, с. 191.
264. Никольский В. Г., Бурков Г. И. Там же, 1971, т. 5, с. 416.
265. Никольский В. Г., Златкевич Л. Ю., Константинопольская М. Б., Осинцева Л. А., Сокольский В. А. ДАН СССР, 1973, т. 213, с. 134.
266. Boustead I., Charlesby A. Proc. Roy. Soc., 1970, v. A316, p. 291.
267. Сичкарь В. П., Вайсберг С. Э., Тютнев А. П. В кн.: Материалы Всесоюзн. совещ. «Влияние ионизирующего излучения на диэлектрические материалы, включая полимеры». Душанбе, 1979, с. 144.
268. Springett B. E., Jortner J., Cohen M. H. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 2720.
269. Jortner J. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1971, v. 75, p. 696.
270. Томпсон Дж. Электроны в жидким аммиаке (пер. с англ.). М.: Мир, 1979.
271. Feng D.-F., Kevan L. Chem. Rev., 1980, v. 80, p. 1—20.
272. Yoshida H., Higashimura T. Canad. J. Chem., 1970, v. 48, p. 504.
273. Feng D. F., Yoshida H., Kevan L. J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 4440.
274. Ichikawa T., Yoshida H. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1976, v. 8, p. 391.
275. Schmidt W. F. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 2197.
276. Ванников А. В. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 1931.
277. Funabashi K. Adv. Radiat. Chem., 1974, v. 4, p. 103.
278. Shiller R., Vass S. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1975, v. 7, p. 193.
279. Sano H., Mozumder A. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 689.
280. Shiller R. Ibid., 1972, v. 57, p. 2222.
281. Shiller R., Vass S., Mandics J. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1973, v. 5, p. 491.
282. Kestner N. R., Jortner J. J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 26.
283. Minday R. M., Schmidt L. D., Davis H. T. Phys. Rev. Letters, 1971, v. 26, p. 360.
284. Beck G., Thomas J. K. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 3649.
285. Davis H. T., Schmidt L. D., Minday R. M. Chem. Phys. Letters, 1972, v. 13, p. 413.
286. Nyikos L., Schiller R. Ibid., 1975, v. 34, p. 128.
287. Bernas A., Gauthier M., Grand D. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 2236.
288. Bernas A., Gauthier M., Grand D., Parlant G. Chem. Phys. Letters, 1972, v. 17, p. 439.

289. Bernas A., Blais J., Gauthier M., Grand D. *Ibid.*, 1975, v. 30, p. 383.  
 290. Buliot J., Gauthier M. *Ibid.*, 1976, v. 40, p. 402.  
 291. Buliot J., Gauthier M. *Canad. J. Chem.*, 1977, v. 55, p. 1821.  
 292. Blais J., Gauthier M. *J. Phys. Chem.*, 1977, v. 81, p. 349.  
 293. Grand D., Bernas A. *Ibid.*, 1977, v. 81, p. 1209.  
 294. Noda S., Kevan L., Fueki K. *Ibid.*, 1975, v. 79, p. 2866.  
 295. Eisele I., Huang T., Kevan L. *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 6334.  
 296. Maruyama Y., Funabashi K. *Ibid.*, 1972, v. 56, p. 2342.  
 297. Huang T., Kevan L. *Ibid.*, 1974, v. 61, p. 4660.  
 298. Holstein T. *Ann. Phys.*, 1959, v. 8, p. 343.  
 299. Munn R. W., Siebrand W. *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 6391.  
 300. Schein L. B., Duke C. B., McGhie A. R. *Phys. Rev. Letters*, 1978, v. 40, p. 197.  
 301. Schein L. B., McGhie A. R. *Chem. Phys. Letters*, 1979, v. 62, p. 356.  
 302. Schein L. B., McGhie A. R. *Phys. Rev.*, 1979, v. B20, p. 1631.  
 303. Le Blanc O. H. *J. Chem. Phys.*, 1959, v. 30, p. 1443.  
 304. Hoesterey D. C., Leston G. M. *Phys. Chem. Solids*, 1963, v. 24, p. 1609.  
 305. Fromhold L. *Phys. Rev.*, 1968, v. 172, p. 118.  
 306. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М.: Мир, 1970, с. 696.  
 307. Novikov G. F., Yakovlev B. S. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 1976, v. 8, p. 517.  
 308. Dehoust O. Z. *Angew. Phys.*, 1969, B. 27, S. 268.  
 309. Tanaka T., Calderwood J. H. *J. Phys.*, 1974, v. D7, p. 1295.  
 310. Davis D. K., Lock P. J. *J. Electrochem. Soc.*, 1973, v. 120, p. 266.  
 311. Nishitani T., Yoshino K., Inuishi Y. *Japan J. Appl. Phys.*, 1976, v. 15, p. 931.  
 312. Yoshino K., Kyokane J., Nishitani T., Inuishi Y. *J. Appl. Phys.*, 1978, v. 49, p. 4849.  
 313. Yoshino K., Harada S., Kyokane J., Iwakawa S., Inuishi Y. *Ibid.*, 1980, v. 51, p. 2714.  
 314. Inuishi Y., Hayashi K., Yoshino K. In: *Energy and Charge Transfer in Organic Semiconductors*.—London, 1974, p. 101.  
 315. Caserta G., Rispoli B., Serra A. *Phys. Stat. Solidi*, 1969, v. 35, p. 237.  
 316. Ванников А. В., Гришина А. Д., Меркулов Е. И. Высокомол. соед., 1976, т. A18, с. 183.  
 317. Bromberg A., Thomas J. K. *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 63, p. 2124.  
 318. Аметов К. К., Яковлев Б. С. Химия высоких энергий, 1978, т. 12, с. 471.  
 319. Костин А. К., Ванников А. В. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1977, с. 1503.  
 320. Костин А. К., Голованов В. В., Золотаревский В. И., Ванников А. В. Химия высоких энергий, 1977, т. 11, с. 252.  
 321. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974, с. 472.  
 322. Костылев С. А., Шкут В. А. Электронное переключение в аморфных полупроводниках. Киев: Наукова думка, 1978, с. 203.  
 323. Zallen R., Scher H. *Phys. Rev.*, 1971, v. B4, p. 4471.  
 324. Eggarter T. P. *Ibid.*, 1972, v. A5, p. 2496.  
 325. Cohen M. H. *Canad. J. Chem.*, 1977, v. 55, p. 1906.  
 326. Мотт Н. Успехи физ. наук, 1979, т. 127, с. 41.  
 327. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Там же, 1975, т. 117, с. 401.  
 328. Boer K. W. J. *Non-Crystal. Solids*, 1970, v. 4, p. 583.  
 329. Губанов А. И. Квантово-электронная теория аморфных проводников. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 250.  
 330. Brown F. C. *Phys. Rev.*, 1955, v. 97, p. 355.  
 331. Spear W. E. *Proc. Phys. Soc.*, 1957, v. B70, p. 669.  
 332. Kepler R. G. *Phys. Rev.*, 1960, v. 119, p. 1226.  
 333. Spear W. E. *J. Non-Crystal. Solids*, 1969, v. 1, p. 197.  
 334. Tabak M. D. *Phys. Rev.*, 1970, v. B2, p. 2104.  
 335. Scharfe M. E. *Ibid.*, 1970, v. B2, p. 5025.  
 336. Бах Н. А., Ванников А. В., Гришина А. Д. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М.: Наука, 1971, с. 136.  
 337. Marshall J. M., Owen A. E. *Phil. Mag.*, 1971, v. 24, p. 1281.  
 338. Pai D. M., Scharfe M. E. *J. Non-Crystal. solids*, 1972, v. 8—10, p. 752.  
 339. Gill W. D. *J. Appl. Phys.*, 1972, v. 43, p. 5033.  
 340. Mort J. *Phys. Rev.*, 1972, v. B5, p. 3329.  
 341. Spear W. E., Le Comber P. G. *J. Non-Crystal. Solids*, 1972, v. 8—10, p. 727.  
 342. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973, с. 416.  
 343. Scher H., Montroll E. W. *Phys. Rev.*, 1975, v. B12, p. 2455.  
 344. Pfister G., Scher H. *Ibid.*, 1975, v. B15, p. 2062.  
 345. Pfister G., Scher H. *Adv. Phys.*, 1978, v. 27, p. 747.  
 346. Pfister G. *Contemporary Phys.*, 1979, v. 20, p. 449.  
 347. Banerji J., Hirsch J. *Solid State Commun.*, 1974, v. 15, p. 925.  
 348. Hirsch J. *Phys. Stat. Solidi*, 1974, v. a25, p. 575.  
 349. Owen A. E., Spear W. E. *Phys. Chem. Classes*, 1976, v. 17, p. 174.  
 350. Pollak M. *Phil. Mag.*, 1977, v. B36, p. 1157.

351. Marshall J. M. *Ibid.*, 1978, v. B38, p. 335.  
 352. Hirsch J. J. *Phys.*, 1979, v. C12, p. 321.  
 353. Schmidlin F. W. *Phil. Mag.*, 1980, v. B41, p. 535.  
 354. Kivelson S. *Phys. Rev.*, 1980, v. B21, p. 5755.  
 355. Noolandi J. *Ibid.*, 1977, v. B16, p. 4466.  
 356. Silver M., Cohen L. *Ibid.*, 1977, v. B15, p. 3276.  
 357. Lakin W. D., Marks L., Noolandi J. *Ibid.*, 1977, v. B15, p. 5834.  
 358. Rudenko A. I. *J. Non-Crystal. Solids*, 1976, v. 22, p. 215.  
 359. Schmidlin F. W. *Phys. Rev.*, 1977, v. B16, p. 2362.  
 360. Rudenko A. I., Arkhipov V. I. *J. Non-Crystal. Solids*, 1978, v. 30, p. 163.  
 361. Fleming R. J. J. *Appl. Phys.*, 1979, v. 50, p. 8075.  
 362. Архипов В. И., Руденко А. И. В кн.: Влияние ионизирующих излучений на свойства диэлектриков и полупроводников. М.: Атомиздат, 1979, вып. 1, с. 93.  
 363. Monteith L. K. J. *Appl. Phys.*, 1966, v. 37, p. 2633.  
 364. Blackney R. M., Grunwald H. P. *Phys. Rev.*, 1967, v. 159, p. 658.  
 365. Noolandi J. *Ibid.*, 1977, v. B. 16, p. 4474.  
 366. Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А., Казакова Л. П. Физика и техника полупроводников, 1978, т. 12, с. 1771.  
 367. Helman W. P., Funabashi K. J. *Chem. Phys.*, 1977, v. 66, p. 5790.  
 368. Schaffman M., Silver M., Corbett C., Hughes R. C. J. *Appl. Phys.*, 1980, v. 51, p. 490.  
 369. Perlman M. M., Bamji S. *Appl. Phys. Letters*, 1978, v. 33, p. 581.  
 370. Tachiya M., Tabata Y., Oshima K. J. *Phys. Chem.*, 1973, v. 77, p. 263.  
 371. Tachiya M., Tabata Y., Oshima K. *Ibid.*, 1973, v. 77, p. 2286.  
 372. Tachiya M. J. *Chem. Phys.*, 1974, v. 60, p. 2275.  
 373. Лиховидов В. С., Голованов В. В., Ванников А. В. Высокомол. соед., 1976, т. A18, с. 2058.  
 374. Noyes R. M. *Progress in Reaction Kinetics*. Ed. Porter G. New York, Pergamon Press, 1961, v. 1, p. 129.  
 375. Mozumder A., Magee J. L. *Int. Radiat. Phys. Chem.*, 1975, v. 7, p. 83.  
 376. Berlin Yu. A. *Ibid.*, 1976, v. 8, p. 305.  
 377. Boriev I. A., Yakovlev B. S. *Ibid.*, 1976, v. 8, p. 511.  
 378. Schiller R., Nyikos L. J. *Phys. Chem.*, 1977, v. 81, p. 267.  
 379. Hamill W. H., Funabashi K. *Phys. Rev.*, 1977, v. 16, p. 5523.  
 380. Hamill W. H. J. *Phys. Chem.*, 1978, v. 82, p. 2073.  
 381. Shlesinger M. F. J. *Chem. Phys.*, 1979, v. 70, p. 4813.  
 382. Funabashi K., Hamill W. H. *Canad. J. Chem.*, 1979, v. 57, p. 197.  
 383. Rice S. A., Pilling M. J. *Progress in Reaction Kinetics*, 1978, v. 9, p. 93.  
 384. Wu K. C., Lipsky S. J. *Chem. Phys.*, 1977, v. 66, p. 5614.  
 385. Lee K., Lipsky S. Radiat. Phys. Chem., 1980, v. 15, p. 305.  
 386. Сичкарь В. П., Тютнев А. П., Вайсберг С. Э. Высокомол. соед., 1980, т. B22, с. 544.  
 387. Warman J. M., de Haas M. P., Verberne J. B. J. *Phys. Chem.*, 1980, v. 84, p. 1240.  
 388. Perkey L. M., Smalley J. F. *Ibid.*, 1979, v. 83, p. 2959.  
 389. Wiesenfeld J. M., Ippen E. P. *Chem. Phys. Letters*, 1980, v. 73, p. 47.  
 390. van Leeuwen J. W., Straver L. H., Nauta H. J. *Phys. Chem.*, 1979, v. 83, p. 3008.  
 391. Rice S. A. *Ibid.*, 1980, v. 84, p. 1280.  
 392. Борисенко Г. Л., Ванников А. В. Химия высоких энергий, 1978, т. 12, с. 496.  
 393. Walker D. C. J. *Phys. Chem.*, 1980, v. 84, p. 1140.  
 394. Wooten F. *Phys. Letters*, 1975, v. A55, p. 255.  
 395. Вайсбурд Д. И., Таванов Э. Г. Письма в Ж. техн. физики, 1975, т. 1, с. 531.  
 396. Вайсбурд Д. И., Таванов Э. Г. В кн.: IV Всесоюзн. совещ. по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Рига, 1978, ч. 2, с. 435.  
 397. Yokoyama M., Hanabata M., Tamamura T., Nakano T., Mikawa H. J. *Chem. Phys.*, 1977, v. 67, p. 1742.  
 398. Соколик И. А., Франкевич Е. Л. Успехи физ. наук, 1973, т. 111, с. 261.  
 399. Франкевич Е. Л. Химия высоких энергий, 1980, т. 14, с. 195.  
 400. Силиньш Э. А. Электронные состояния органических молекулярных кристаллов. Рига: Зинатне, 1978, с. 344.  
 401. Силиньш Э. А. Химия высоких энергий, 1980, т. 14, с. 211.  
 402. Силиньш Э. А., Tayre L. F. Органические полупроводники. М.: Знание, 1980, с. 64.

Институт электрохимии АН СССР, Москва  
 Физико-химический институт  
 им. Л. Я. Карпова, г. Москва