

Геминальные электрон-ионные пары, генерированные ионизирующим излучением в неполярных углеводородных стеклах: рекомбинация, поляризация, разделение

Б.С.Яковлев, Г.Ф.Новиков

Филиал института энергетических проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл.

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., факс (096) 515–3588

Стеклоящиеся при низкой температуре неполярные углеводороды — «классическая» модельная система для изучения особенностей радиолиза неполярных органических соединений. Для углеводородных стекол в настоящее время накоплено наибольшее число экспериментальных данных, позволяющих в ряде случаев провести количественные оценки применимости различных теорий. Среди этих веществ особое место занимает 3-метилпентан. Основное внимание в обзоре уделено рекомбинации, поляризации и разделению электрон-ионных пар, генерируемых ионизирующим излучением.

Библиография — 163 ссылки.

Оглавление

I. Введение	402
II. Захваченные электроны в твердых неполярных углеводородах	404
III. Фото- и термостимулированная электрон-ионная рекомбинация	406
IV. Электрическая поляризация электрон-ионных пар	410
V. Термо- и фотостимулированное разделение электрон-ионных пар	414

I. Введение

К настоящему времени наибольшие успехи в изучении реакций, в которых принимают участие избыточные электроны, достигнуты для жидких сред (см. обзорные работы^{1–4}). Однако впервые электрон был зарегистрирован в слабополярных стеклах. Результаты многочисленных исследований жидких и твердых углеводородов показывают, что большая часть электронов, генерируемых ионизирующим излучением, в процессе взаимодействия с молекулами вещества термализуется на расстояниях, где кулоновский потенциал притяжения «своих» положительных ионов больше тепловой энергии.^{1,5} Пространственное распределение зарядов зависит от вида ионизирующего излучения. Например, излучение с низкой линейной плотностью потерь энергии (электроны высокой энергии, γ -излучение ^{60}Co и др.), согласно^{5,6}, приводит к образованию в основном изолированных пар заря-

дов, доля которых составляет 60–70%, доля пар, входящих в группы, содержащие от 4 до 30 пар, равна $\sim 14\%$, а свыше 30 пар $< 10\%$.

Поведение «геминальных» пар зарядов (или групп, образующих трек) не описывается уравнениями «обычной» гомогенной кинетики.⁷ Особенность, заключающаяся в генерации заряженных частиц под действием ионизирующего излучения, замечена давно.⁸ В настоящее время установлено, что она определяет характер кинетики ионных процессов жидкофазного радиолиза углеводородов. Данную особенность нельзя не учитывать при рассмотрении кинетики различных явлений также в твердых углеводородах, индуцированных ионизирующим излучением: изотермической и термостимулированной люминесценции, оптического поглощения, электропроводности и фотопроводимости.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по изучению поведения электронов в твердых и жидких неполярных углеводородах. Этот материал свидетельствует о сходстве таких систем. Значительное различие временного масштаба протекающих процессов обусловило на раннем этапе более интенсивные исследования твердых углеводородов. При этом выявлены некоторые детали процессов, ставшие доступными экспериментаторам, изучающим жидкие системы, лишь в последнее десятилетие. В частности, это относится к электрической поляризации электрон-ионных пар. Многие вопросы, касающиеся поведения электронов в различных твердых неполярных средах получили освещение в ряде обзорных публикаций (см., например,^{9–12}). Однако «классическая» система — стеклющиеся неполярные углеводороды — до сих пор остается в

Б.С.Яковлев. Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией электрофизики органических веществ ФИНЭПХФ РАН. Область научных интересов: элементарные процессы радиационной химии конденсированных сред.

Г.Ф.Новиков. Кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией фотодинамических процессов ИХФЧ РАН. E-mail: novikov@icph24.sherna.msk.su, телефон: 524–5006. Область научных интересов: элементарные процессы фото- и радиационной химии твердых сред.

Дата поступления 12 марта 1994 г.

поле зрения исследователей. Поведению электронов в этой системе в процессах ионизации, рекомбинации и разделения электрон-ионных пар посвящена данная работа.

1. Выход разделенных пар зарядов

Два важнейших процесса контролируют кинетику реакций при генерации зарядов ионизирующим излучением в неполярных стеклах: разделение и рекомбинация электрон-ионных пар. Для описания этих процессов в аморфном неполярном веществе обычно используют диффузионно-дрейфовые представления, основанные на рассмотрении движения классических частиц с длиной свободного пробега много меньшей характеристического размера задачи.^{13,14} Наиболее простой случай — когда пары изолированы.

Применив для этого случая уравнение Смолуховского, Онзагер¹⁵ получил точное выражение для вероятности $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{E})$ разделения заряженных частиц, положение которых задается вектором $\mathbf{r}$, направленным под углом θ к внешнему полю $\mathbf{E}$ с напряженностью E (рис. 1).

$$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{E}) = \exp\left[-\frac{r_c}{r} - \beta r(1 + \cos \theta)\right] \times \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{\beta^{n+m}(1 + \cos \theta)^{n+m} r_c^m r^n}{m!(m+n)!}. \quad (1)$$

После усреднения по углам θ имеем¹⁶

$$\phi(r, E) = 1 - (2\beta r)^{-1} \sum_{m=1}^{\infty} P(m, 2\beta r) P\left(m, \frac{r_c}{r}\right), \quad (2)$$

где

$$\beta = \frac{eE}{2k_B T}, \quad P(m, x) = [(m-1)!]^{-1} \int_0^x \exp(-t) t^{m-1} dt.$$

Для $E = 0$ выражение (1), известное как формула Онзагера, приводится к виду

$$\phi_0 = \exp\left(-\frac{r_c}{r}\right), \quad \text{где} \quad (3)$$

$$r_c = \frac{e^2}{\epsilon k_B T},$$

так называемый радиус Онзагера, ϵ — диэлектрическая постоянная, k_B — постоянная Больцмана, e — заряд электрона. Согласно¹⁷, модель Онзагера может быть использо-

вана и для электрон-ионных пар, создаваемых ионизирующим излучением.

При таком предположении можно связать функцию начального распределения термализованных электронов $F(r)$ с величиной выхода $G_{\text{н}}(E)$ разделенных пар зарядов (или числом разделенных пар на единицу поглощенной веществом энергии ионизирующего излучения):

$$G_{\text{н}}(E) = G_0 \int_0^{\infty} F(r) \phi(r, E) dr, \quad (4)$$

где G_0 — полный начальный выход пар зарядов. Соотношение (4) позволяет на основании экспериментальных данных для $G_{\text{н}}$ судить о функции распределения термализованных электронов. Такой подход является до настоящего времени одним из основных источников сведений о $F(r)$.^{18,19}

Для многих жидкостей экспериментальные данные о $G_{\text{н}}(E)$ получены еще в 1970-х годах главным образом с помощью электрических методов, основанных на измерении количества зарядов, вытягиваемых электрическим полем на электроды в условиях, исключающих влияние объемной рекомбинации (см., например,^{20,21}). Значение выхода в нулевом поле $G_{\text{н}}(0)$ может быть найдено путем экстраполяции зависимости $G_{\text{н}}(E)$ к $E = 0$. Другой, более надежный способ оценки $G_{\text{н}}(0)$ связан с использованием метода очищающего поля.²² Этот метод состоит в том, что электрическое поле, вытягивающее заряды на электроды, прикладывается после короткого импульса генерации электрон-ионных пар через некоторое время, достаточное для завершения парной рекомбинации.

До недавнего времени экспериментальные данные о $G_{\text{н}}$ относились почти исключительно к жидким диэлектрикам. Для твердых аморфных веществ определение величины $G_{\text{н}}$ методом вытягивания заряженных частиц затруднено тем, что подвижность таких частиц, как правило, очень низка. Данные о $G_{\text{н}}$ для твердых органических стекол были получены значительно позднее.

2. Функция пространственного распределения термализованных электронов

Вид зависимости $F(r)$ трудно определить, исходя из экспериментальных данных о $G_{\text{н}}(E)$ и соотношения (4). Для практических целей обычно используют какой-либо простой вид зависимости $F(r)$.^{1,13} Наибольшее внимание при анализе экспериментальных данных для жидкостей было уделено следующим видам распределения:

простому экспоненциальному²³

$$F(r) = C \exp\left(-\frac{r}{b}\right), \quad (5)$$

гауссову²⁴

$$F(r) = C r^2 \exp\left(-\frac{r^2}{b^2}\right), \quad (6)$$

дополненному гауссову²⁵

$$F(r) = \begin{cases} C r^2 \exp\left(-\frac{r^2}{b^2}\right) & r < 2.4b \\ C r^2 \exp\left(-\frac{r^2}{b^2}\right) + 0.5\left(\frac{b^2}{r^2}\right) & r > 2.4b \end{cases} \quad (7)$$

Здесь C — нормирующий множитель, b — параметр функции распределения.

Помимо зависимостей (5)–(7) были опробованы также другие: дельта-функция, гауссова зависимость со смещенным максимумом и т.д. Среди этих зависимостей функции (5) и (7) давали для $G_{\text{н}}(E)$ наиболее удовлетворительное согласие с экспериментальными данными.^{13, 18, 19, 26}

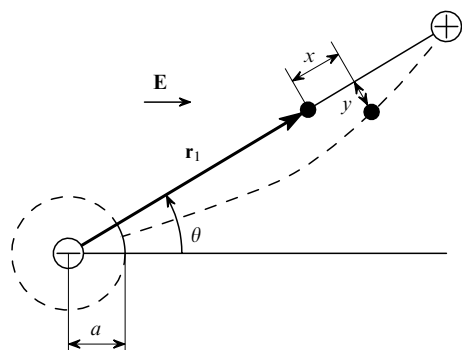


Рис. 1. Схема, поясняющая обозначения.

$\mathbf{r}_1$ — Радиус-вектор электрона в отсутствие внешнего поля; пунктиром показана траектория сближения ионов без учета диффузии при наличии внешнего поля $\mathbf{E}$; x и y — соответственно радиальное и тангенциальное отклонения положения электрона при наличии внешнего поля от $\mathbf{r}_1$

Оценка параметра b по соотношению (4) и данным о G_{tr} для различных жидкостей дает примерно одинаковые значения b для функций (5) и (7). В случае неразветвленных углеводородов величины b составляют 50–70 Å,^{20,26} что свидетельствует о довольно узком (по сравнению с радиусом Онзагера) распределении термализованных электронов.

Для сравнения пробегов надтепловых электронов в различных веществах удобно использовать величины b , нормированные на плотность (или произведение $b\rho$, где ρ — плотность вещества). Значения $b\rho$ в жидких углеводородах (в отличие от газов) не зависят от ρ и слабо зависят от температуры вещества.^{18,19}

II. Захваченные электроны в твердых неполярных углеводородах

1. Обнаружение захваченного электрона

Изучение захваченных (стабилизированных) электронов e_{tr}^- в твердых углеводородах начато давно. Первые попытки обнаружить e_{tr}^- , предпринятые в 1962 г. (см.²⁷), не привели к положительным результатам. В дальнейшем с использованием усовершенствованной техники измерения оптических спектров поглощения в замороженных и γ -облученных при 77 К углеводородах удалось обнаружить чрезвычайно чувствительную к «отбеливанию» ИК-светом полосу поглощения в 3-метилпентане,²⁸ максимум которой лежал при значительно больших длинах волн, чем относительно слабо чувствительная полоса поглощения захваченного электрона в спиртах.

Позже широкая ($\Delta E_{1/2} \approx 0.5$ эВ) бесструктурная полоса оптического поглощения с максимумом в области 1500–2000 нм была зафиксирована в других веществах: при радиолизе алкановых и олефиновых стекол, а также при УФ-облучении веществ с низким потенциалом ионизации или содержащих в качестве добавок анионы ароматических углеводородов в алкановых стеклах. Это поглощение, во всех случаях приписываемое захваченным электронам, легко отбеливается видимым и близким ИК-излучением в пределах полосы поглощения и постепенно исчезает в темноте уже при 77 К.¹²

Для идентификации полосы оптического поглощения в близкой ИК-области в облученных углеводородах при низкой температуре решающее значение имеет применение добавок акцепторов электронов. В их присутствии интенсивность оптического поглощения уменьшается, при этом одновременно образуются анион-радикалы добавки, которые надежно идентифицированы по известным спектрам оптического поглощения или спектрам ЭПР.

Концентрация стабилизированных в углеводородах электронов уменьшается также в присутствии веществ, реагирующих с медленными электронами по механизму диссоциативного захвата (галогеналкилы, сложные эфиры и т.д.). В то же время добавки акцепторов положительного заряда (олефины, спирты, эфиры, ароматические амины) увеличивают радиационный выход стабилизированных зарядов. Совокупность этих данных, а также наличие узкого сигнала в спектрах ЭПР,²⁹ позволили сделать вывод о том, что полоса оптического поглощения в близкой ИК-области в облученных углеводородах принадлежит захваченным электронам.¹²

Под действием света или при повышении температуры образца электроны, стабилизированные в облученных образцах, освобождаются. В присутствии акцептора это приводит к росту концентрации анион-радикалов, так как электроны, покидающие ловушки, захватываются добавкой.³⁰ Авторы работы³¹ при последовательном освещении образца наблюдали по спектрам поглощения обратимый перенос электрона между 3-метилпентаном и добавкой бифенила в полосах поглощения e_{tr}^- и анион-радикала бифенила. На

основании этих данных впервые был определен коэффициент экстинкции захваченного электрона ($\lambda = 1600$ нм) $\epsilon(e_{\text{tr}}^-) = 3 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. С использованием этого значения в работах^{31,32} определен радиационный выход G_{tr} захваченных электронов в 3-метилпентане. Сразу после γ -облучения при 77 К величина G_{tr} составила ~ 0.8 и это значение быстро уменьшается с увеличением дозы. Оценка $\epsilon(e_{\text{tr}}^-)$ с точностью до 25% совпадает с оценкой $4 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹ (для $\lambda = 1600$ нм), сделанной на основании спектра ЭПР.²⁹ Величины $\epsilon(e_{\text{tr}}^-)$ для большинства предельных углеводородов близки между собой.^{31,33–35}

2. Природа оптического поглощения захваченного электрона

В первых исследованиях³² γ -облученных алканов при 77 К было найдено, что квантовый выход ϕ фотоотбеливания e_{tr}^- составляет ~ 0.8 для $\lambda = 950$ нм, ~ 0.4 для $\lambda = 1300 \div 1600$ нм и 10^{-2} при $\lambda > 1700$ нм. Низкий квантовый выход для длинноволнового края поглощения e_{tr}^- , по мнению авторов работы³⁶, обусловлен переходом в связанное состояние при $\lambda > 1700$ нм, а $\phi \approx 1$ для коротковолнового края — переходом в континуум с образованием подвижного электрона e_{m}^- :



Более детальное исследование этой зависимости для области $1300 < \lambda < 2150$ нм в 3-метилпентане предпринято авторами работы³⁷, которые обнаружили, что $\phi(1800 \text{ нм}) = 0.7\phi(1600 \text{ нм})$, $\phi(2000 \text{ нм}) = 0.2\phi(1600 \text{ нм})$. Было также зафиксировано некоторое фотоотбеливание при $\lambda \approx 2150$ нм, при $\lambda > 2300$ нм фотоотбеливания не наблюдалось. Падение величины ϕ с ростом λ в области $\lambda > \lambda_{\text{max}}$ могло быть вызвано не переходом в связанное состояние в ловушке, а обусловлено повторным захватом электронов³⁷ или поглощением света молекулами углеводорода.³⁸

Позднее для получения зависимости числа актов фотоионизации в расчете на один поглощенный фотон от длины волны света $\beta'(\lambda)$ использовали³⁹ зависимость тока наведенной фотопроводимости $I_{\text{ph}}(\lambda)$. Это более прямой метод исследования фотоионизации e_{tr}^- , чем фотоотбеливание и рекомбинационная люминесценция. Данным методом найдено,³⁹ что в 3-метилгексане $\beta'(\lambda) \approx \text{const}$ для $\lambda < 1150$ нм; падение фототока в области $\lambda > 1150$ нм авторы работы³⁹ связали с уменьшением $\beta'(\lambda)$. Обнаружены^{39,40} узкие «провалы» в спектрах наведенной фотопроводимости γ -облученных изооктана, циклогексана, метилциклогексана и 3-метилпентана; установлено соответствие между провалами в спектрах и обертоном поглощением углеводородных матриц.

Небольшие «температурные» изменения формы спектров поглощения e_{tr}^- в длинноволновой области (голубое смещение) наблюдались для 3-метилпентана при постоянной температуре $T = 76$ К в интервалах времени от миллисекунд до минут,⁴¹ а также при изменении температуры облучения 3-метилпентана (в диапазонах от 4 до 73 К (см.³⁵), от 77 до 110 К (см.^{42,43})) и отжиге образцов до облучения.⁴⁴

Имеющиеся в литературе сведения, основанные главным образом на спектроскопических измерениях, позволяют отметить следующее:

1. Уменьшение интенсивности поглощения света e_{tr}^- , наблюдаемое при введении добавок акцептора, при изотермическом спаде, фотоотбеливании, отжиге образцов до облучения, не сопровождающееся существенными изменениями формы полосы оптического поглощения e_{tr}^- , свидетельствует о стабилизации электронов в ловушках одной природы.

† Следует различать величины $\beta'(\lambda)$ и $\phi(\lambda)$. Последняя падает, согласно³², по мере отбеливания e_{tr}^- .

2. Интегрирование полосы поглощения ϵ_{tr}^- дает значение силы осциллятора $f \approx 1$. Эта величина характерна для «начальных» спектров поглощения ϵ_{tr}^- в алкановых стеклах.^{31, 34, 35, 45}

3. Широкая бесструктурная полоса поглощения ϵ_{tr}^- не может быть полностью вызвана оптическими переходами в связанное состояние. По крайней мере, ее коротковолновый край обусловлен переходом в непрерывный спектр с квантовым выходом, близким к единице.^{30, 32, 37, 40, 41, 46–54}

Вопрос о природе оптического поглощения ϵ_{tr}^- в неполярных углеводородах — переход в связанное состояние в ловушке или переход в континуум — не решен до настоящего времени.⁵³ Обе точки зрения поддерживаются в большом числе публикаций. В частности, предполагается, что детальное сравнение спектров наведенных фотопроводимости и оптического поглощения в органических стеклах позволит разделить эти переходы для захваченных электронов.^{30, 40, 50–52, 54} Например, считается, что для переходов в непрерывный спектр спектры фотопроводимости должны накладываться на спектры оптического поглощения.⁴⁹ Однако это заключение очевидно только для свободных электронов.⁵³ Особенности вкладов в фотопроводимость связанных и свободных электронов обсуждаются ниже.

а. Природа ловушек электронов

Молекулы насыщенных углеводородов не имеют электронного сродства в основном состоянии. Естественно ожидать, что в твердой фазе при малых дозах облучения ловушками для электронов служат физические неоднородности матрицы.^{55, 56} В пользу этого свидетельствуют следующие факты: 1) зависимость рекомбинационной люминесценции и электропроводности, наведенной ионизирующим излучением, от степени кристалличности образцов; 2) влияние предварительного отжига при 77 К стекла 3-метилпентана на выход стабилизированных электронов; 3) непрерывность изменения оптических спектров стабилизированных электронов в облученных стеклах при добавлении другого стеклообразующего компонента.

При больших дозах облучения в низкомолекулярных углеводородах накапливаются свободные радикалы, которые могут служить ловушками для электронов.^{57, 58} Оценка радиуса реакции захвата электрона радикалом по измерениям наведенной фотопроводимости⁵⁹ и термостимулированного тока в γ -облученном 3-метилпентане дала значение⁶⁰

$$R_r = \frac{k_R}{4\pi D} = 15 \pm 3 \text{ \AA},$$

где k_R — константа захвата электрона радикалом; D — коэффициент диффузии.

Данные о концентрациях ловушек в углеводородах получены в основном методом конкурирующих добавок акцепторов электрона. Концентрации ловушек, оцененные в работах разных авторов, находятся в широких пределах — от 10^{16} до 10^{20} см^{-3} . По спектрам наведенной фотопроводимости наблюдали³⁰ обратимый перенос электронов между ловушками матриц метилциклогексана, 3-метилпентана (специально очищенных от акцепторов электронов) и добавкой пирена, а также ловушками в изооктане и свободными радикалами изооктана. На основании этих исследований получены следующие значения концентраций ловушек, см^{-3} : для 3-метилпентана — $1 \cdot 10^{18}$, для метилциклогексана — $3 \cdot 10^{17}$, для изооктана — $1 \cdot 10^{15}$.

Вероятно, первая оценка глубины ловушек для электрона сделана для 3-метилпентана, она составила 0.09 эВ.³¹ Такая же глубина ловушек найдена в ранних исследованиях рекомбинационной люминесценции при 77 К; в 3-метилпентане обнаружены ловушки с энергиями 0.1 и 0.25 эВ (см.^{61, 62}), в н-гептане — 0.18 и 0.21 эВ (см.⁶³). Относительно низкие

значения глубин ловушек электронов в углеводородных стеклах характерны для ранних исследований. В поздних работах, авторы которых использовали значительно более чистые вещества и применяли для анализа данных более обоснованные теоретические модели, найдены большие глубины. Например, из анализа формы пика радиотермоллюминесценции особо чистого γ -облученного 3-метилпентана получена величина энергии активации $0.65 \pm 0.05 \text{ эВ}$.⁶⁴ Последний результат совпадает с данными исследований^{65, 66} (метод температурного скачка). Авторы этих работ для объяснения большого значения найденной глубины ловушек предположили, что при термическом освобождении электрона существенную роль играет молекулярная перестройка углеводородной матрицы.

На рис. 2 приведены зависимости дрейфовой подвижности μ_d электрона от температуры в 3-метилпентане.⁶⁷ Как видно, в интервале температур 94–296 К величина μ_d изменяется более чем на восемь порядков величины, если учитывать только данные, полученные прямым методом. С учетом оценки для 77 К (время жизни электрона в ловушке $\tau_{77} \approx 1.5 \cdot 10^3 \text{ с}$ (см.⁶⁸)) изменения μ_d составляют более четырнадцать порядков величины. На зависимости $\mu_d(1/T)$ можно выделить два участка температур, которым отвечают энергии активации ~ 0.14 и $\sim 0.4 \text{ эВ}$; граница их примерно соответствует температуре плавления 3-метилпентана. В этом же температурном интервале резко изменяется вид зависимости $G_R(1/T)$.

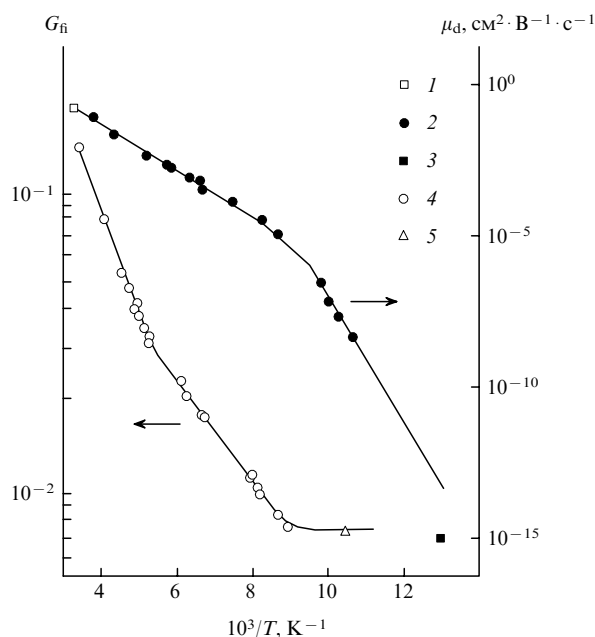


Рис. 2. Зависимости радиационного выхода $G_R(1/100 \text{ эВ})$ и дрейфовой подвижности μ_d электронов от температуры в 3-метилпентане.⁶⁷ Данные получены разными методами: 1 — по времени пролета и амплитуде проводимости; 2 — по амплитуде проводимости; 3 — расчет подвижности на основании величины $G\mu_0\tau_0$ при γ -облучении ^{60}Co и времени жизни электрона в ловушке τ_{77} ; 4 — по интервалу тока проводимости; 5 — по интегрированию пика термостимулированного тока

Для недеитерированного и дейтерированного аморфного метилциклогексана по начальным участкам низкотемпературных пиков радиотермоллюминесценции и термостимулированного тока найдены значения энергии активации. При 92 К в первом случае они составили 0.32 ± 0.05 и $0.37 \pm 0.08 \text{ эВ}$, во втором — 0.34 ± 0.05 и $0.38 \pm 0.08 \text{ эВ}$.⁶⁹

Оценки минимальной глубины ловушек по порогу фототрыва электрона из состояния ϵ_{tr}^- приводят к несколь-

большим энергиям, чем при термическом освобождении электрона из ловушек. Так, минимальная энергия кванта света, необходимого для освобождения электрона, в 3-метилпентане оценивается следующим образом, эВ: 0.7 (см.^{32,36}), 0.53 (см.³⁷), 0.37 (см.⁴⁶), 0.62 (см.⁵¹). Данные по влиянию ИК-освещения на выход свободных зарядов в 3-метилпентане лучше объясняются при пороге фотоотрыва 0.5 эВ.⁷⁰ Для метилциклогексана результаты экспериментов по влиянию фотоотбеливания на начальные спектры наведенной фотопроводимости показывают, что 80% ловушек имеют энергию фотоотрыва электрона в диапазоне 0.44–0.62 эВ.⁴⁰ Возможно, меньшие энергии фото- и термоотрыва соответствуют e_{tr}^- более «тесных» пар. Чаще всего обнаруживаемые большие энергии фотоотрыва электрона, по сравнению с термическим отрывом, связывают в большинстве работ с тем, что фотоотрыв электрона происходит в соответствии с принципом Франка – Кондона.

б. «Полярные» и «неполярные» модели захваченного электрона

Теоретические модели захваченных электронов в углеводородных стеклах обсуждались неоднократно (см., например, обзорные работы^{12,56}), однако надежной модели до сих пор нет. Несмотря на то, что эта тема не является основным предметом обсуждения в данной работе, сделаем несколько замечаний.

Можно было бы предположить, что при попадании термализованного электрона в область стабилизации, потенциальная яма возникает в результате поляризации окружающих молекул, и при этом рассматривать модель, аналогичную модели поляризованной полости для полярных веществ.⁷¹ Однако уже вскоре после обнаружения e_{tr}^- было отмечено,⁷² что модель полярона неприменима для описания локализованного состояния электрона в неполярных веществах; полная энергия электрона в полярной модели может быть записана в виде

$$E' \propto \frac{h^2}{8mr^2} - \frac{e^2}{r} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right), \quad (9)$$

где первый член в правой части — кинетическая энергия электрона, ограниченного сферой радиусом r с бесконечным потенциальным барьером, m — масса электрона; второй член представляет энергию притяжения, ϵ_∞ — оптическая, ϵ_0 — статическая диэлектрические постоянные. В полярных средах разность между ϵ_∞ и ϵ_0 достаточно велика, поэтому второй член в выражении (9) больше первого. В неполярных средах ϵ_∞ и ϵ_0 отличаются только вкладом атомной поляризации, которая не превышает 5–10% от величины ϵ_∞ .

Экспериментальная полоса e_{tr}^- уже, чем полоса на зависимости сечения фотоотрыва электрона от H^- от энергии,⁷³ если последнюю пересчитать для $\lambda_{max} = 1600$ нм.⁴⁶ В работе⁴⁵ для теоретического описания формы спектра e_{tr}^- варируют форму потенциала ловушки, используя модель водородоподобного атома. Лучшего согласия с экспериментом удалось добиться при расчете в предположении, что спектр поглощения e_{tr}^- обусловлен переходом в континуум. Необходимая форма потенциала ловушки оказалась более «прямоугольной», чем в случае кулоновской ямы. Первая попытка связать спектр поглощения e_{tr}^- со структурой замороженного углеводорода, по-видимому, сделана в статье⁷⁴. Авторами этой работы указано на принципиальную возможность описания формы спектра e_{tr}^- и в видимой, и в ИК-области в предположении, что ловушками в твердых углеводородах служат области с неупорядоченным расположением молекул.

Результаты большинства исследований свидетельствуют о том, что ловушками в алканах служат области низкой плотности (полости).⁵⁶ Это согласуется с «пузырьковой»

моделью, успешно применяющейся при описании свойств локализованного состояния электрона в сжиженных и твердых благородных газах,⁷⁵ которые также не имеют сродства к электрону в газовой фазе. Критерий стабильности, полученный при распространении этой модели на твердые углеводороды,⁷² отличается от найденного в случае полярной модели:

$$\frac{h^2}{8mr^2} - \frac{n'e^2\alpha_0 4\pi}{2r} \leq V_0, \quad (10)$$

где второй член в левой части учитывает энергию электронной поляризации (n' — плотность вещества для r больше радиуса полосы, α_0 — поляризуемость), а V_0 — уровень энергии квазисвободного состояния электрона в веществе относительно уровня в вакууме. В отличие от (9), критерий (10) может быть выполнен при разумных значениях V_0 , α_0 , r .⁷²

Согласно результатам⁷⁶ для дейтерированного 3-метилпентана (77 К, спиновое эхо), вклад в стабилизацию электрона дают не только диполи C–H-связей соседних молекул, как предполагалось вначале, но и поляризуемость C–C-связей. Удовлетворительное согласие расчета в рамках «пузырьковой» модели (потенциальная яма с вертикальными стенками) с начальным экспериментальным спектром фотоионизации e_{tr}^- в метилциклогексане достигнуто при радиусе полости 3.73–3.85 Å и пороге фотоионизации 0.40–0.44 эВ.⁴⁰

III. Фото- и термостимулированная электрон-ионная рекомбинация

Исходными экспериментальными работами, определившими направление исследований рекомбинации геминальных электрон-ионных пар в неполярных стеклах, по-видимому, следует считать работы по изучению радиационно наведенной люминесценции. Этот метод дал возможность наблюдать изменения скорости рекомбинации в большом динамическом диапазоне.

1. Исследования рекомбинационной люминесценции

В твердых насыщенных⁷⁷ и ненасыщенных⁷⁸ углеводородах, ароматических углеводородах,⁷⁹ подвергнутых действию ионизирующего излучения, замечено длительное (при 77 К время полураспада $\tau_{1/2} = 5 \div 20$ мин) послесвечение — изотермическая люминесценция (ИЛ). После его затухания новая вспышка свечения может быть вызвана повышением температуры — радиотермолюминесценция (РТЛ) — или освещением в области поглощения e_{tr}^- — радиофотолюминесценция (РФЛ).

Уже в ранних работах было установлено, что кинетика спадов ИЛ $L^*(t)$ ^{46,80} и оптической плотности захваченного электрона $D(t)$ ^{31,32,80} не соответствует ни первому, ни второму порядку и не может быть представлена как их комбинация. Совместные исследования спадов $D(t)$ и $L^*(t)$ показали,^{32,80} что оптическая плотность и интенсивность ИЛ связаны соотношением

$$\int_0^t L^*(t) dt \propto D^0 - D(t), \quad (11)$$

где D^0 — начальная оптическая плотность e_{tr}^- при $t = 0$.

Спады $D(t)$ и $L^*(t)$ в твердых неполярных углеводородах не зависят от дозы облучения. Во многих случаях спад $L^*(t)$ можно описать соотношением⁷⁸

$$\frac{L_0^*}{L^*(t)} = 1 + \varrho(t - t_0), \quad (12)$$

(ϱ — постоянная, t_0 — время начала наблюдения), формально отвечающим реакции второго порядка. Однако так как величина ϱ не зависит от дозы облучения, то $L^*(t)$ не

определяется средней концентрацией зарядов в объеме вещества, и в этом смысле закон спада (12) отвечает реакции псевдопервого порядка.⁸¹

Чистые углеводороды дают слабую РТЛ. Типичные кривые РТЛ состоят из нескольких пиков (например, два пика при $T_1 \simeq 81$, $T_2 \simeq 85$ К для 3-метилпентана^{32,82–86}). Люминесценция усиливается при добавлении акцепторов электронов,^{85,86} при этом наблюдается как мономерная, так и димерная люминесценция добавленного акцептора (в согласии с исследованиями люминесценции, возникающей при возбуждении ионизирующим излучением жидких растворов⁸⁷).

Если перед нагреванием отбелить γ -облученные образцы ИК-светом, низкотемпературные пики подавляются. Данный факт связывают с рекомбинацией электронов e_{tr}^- , освобожденных светом из ловушек.^{32,82} Наряду с этим, в особо чистых веществах при низких дозах облучения наблюдалось резкое увеличение интенсивности РТЛ при более высоких температурах, которое проявлялось в появлении новых пиков.^{84–86} Новые пики РТЛ не связаны с геминальной рекомбинацией, а обусловлены рекомбинацией свободных ионов, радиационный выход которых увеличивается при фотостимулированном (в сравнении с термостимулированным) разделении геминальных пар.

С увеличением дозы γ -облучения (например, для 3-метилпентана от $5 \cdot 10^2$ до $3 \cdot 10^4$ рад)⁶⁴ форма пиков РТЛ не изменяется, а их интенсивность остается пропорциональной дозе. Такая зависимость от дозы является обычной для РТЛ в органических диэлектриках^{88–90} и связывается с парным механизмом рекомбинации.

Разность между кривыми РТЛ в неотбеленном и отбеленном ИК-светом образцах по мере отбеливания сначала резко возрастает, затем (для 3-метилпентана в диапазоне от 10^2 до 10^3 в единицах $\sigma_{ph}Lt$, где σ_{ph} — сечение фотоионизации, L — интенсивность света) достигает насыщения. Спад РФЛ более чем в 10^3 раз, наблюдали в 3-метилпентане при 77 К.^{64,91} Интегральная интенсивность РТЛ_{отб} совпадает с интегральной интенсивностью РФЛ за время ИК-освещения (для 3-метилпентана проверено до уменьшения РФЛ в 400 раз).⁶⁴

2. Задача о кинетике термо- и фотостимулированной электрон-ионной рекомбинации

В настоящее время при анализе экспериментальных данных по кинетике негомогенных процессов в жидких углеводородах (геминальная рекомбинация, захват электрона геминальной пары акцептором, разделение пары) в равной степени используют как детерминистический, так и стохастический подходы (см., например, обзорные публикации^{7,13,92,93}). Для твердых углеводородов примеры анализа данных в рамках стохастического подхода (включая численные расчеты методами Монте – Карло) неизвестны.

В твердых углеводородах выделяют два типа процессов, значительно отличающихся по времени: 1) рекомбинация квазисвободных электронов, ни разу не захваченных ловушками до рекомбинации; 2) сравнительно медленная рекомбинация электронов, хотя бы раз испытавших захват ловушкой. Рекомбинация первого типа происходит с характеристическим временем $t \simeq \epsilon b^3 / 3\mu_0 e \simeq 10^{-13} \div 10^{-9}$ с, где b — длина термализации, μ_0 — подвижность квазисвободных электронов.⁹⁴ Характеристическое время рекомбинации второго типа определяется временем жизни электрона в локализованном состоянии и для систем при низкой температуре может достигать больших значений (минуты, часы). Именно этому типу рекомбинации посвящены почти все экспериментальные исследования кинетики рекомбинации в твердых аморфных веществах.

Общий подход к описанию кинетики парной рекомбинации e_{tr}^- и положительного иона M^+ должен учитывать три обстоятельства: во-первых, распределение по расстояниям в

паре $\{e_{tr}^-, M^+\}$; во-вторых, распределение e_{tr}^- по глубинам ловушек; в-третьих, возможность перезахвата, т.е. перехода электрона из одной ловушки в другую. Наиболее простым для описания кинетики является случай рекомбинации, когда можно не учитывать последний пункт. При такой рекомбинации электрон переходит из локализованного состояния e_{tr}^- к M^+ без захвата другой ловушкой. Переход может произойти либо в результате туннельного процесса, либо путем фото- или термоотрыва электрона от ловушки. Независимо от механизма перехода задача сводится к суммированию скоростей мономолекулярных реакций, протекающих с различными характеристическими временами.^{95,96}

Рассмотрим, какая часть e_{tr}^- рекомбинирует без перезахвата. Для фотостимулированной рекомбинации ответ на этот вопрос дают измерения квантового выхода ϕ отбеливания e_{tr}^- . Согласно данным^{32,97}, для облученного стекла 3-метилпентана, ϕ уменьшается по мере отбеливания от 0.4–0.8 до нуля. Эти данные свидетельствуют, что без перезахвата рекомбинирует значительная часть (40–80%), но далеко не все захваченные электроны. К этой части относятся в основном электроны, расположенные на близких расстояниях от M^+ .

Учет другой части e_{tr}^- , рекомбинирующих в результате одного или нескольких переходов между ловушками, представляется важным для анализа кинетики различных явлений.⁹⁸ Именно эта часть в основном ответственна за захват электронов молекулами акцептора при относительно низких концентрациях, а также за пострadiационное изменение электрических и оптических свойств диэлектриков.

Для описания кинетики рекомбинации таких пар в работе⁸³ при исследованиях изотермической люминесценции 3-метилпентана при 77 К использовали решение уравнения Смолуховского в форме, предложенной в статье⁹⁹:

$$\frac{1}{D_0} \frac{\partial W(r, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 W(r, \tau)}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} + \frac{r_c}{r^2} \right) \frac{\partial W(r, \tau)}{\partial r}, \quad (13)$$

где $\tau = t/t_{1/2}$ — безразмерное время, $t_{1/2}$ — время полуспада, $D_0 = Dt_{1/2}$ — коэффициент диффузии, не зависящий от температуры, $W(r, \tau)$ — вероятность обнаружить электрон в момент τ на расстоянии r от катиона. Представив зависимость интенсивности люминесценции $L^*(t)$ от времени как сумму экспонент

$$L^* = \sum a_i \exp(-k_i \tau) \quad (14)$$

(a_i , k_i — коэффициенты) с помощью подстановки $W(r, \tau) = \sum R_i \exp(-k_i \tau)$, уравнение (13) можно свести к системе обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\frac{d^2 R_i(r)}{dr^2} + \left(\frac{2}{r} + \frac{r_c}{r^2} \right) \frac{dR_i(r)}{dr} + \frac{k_i}{D_0} R_i(r) = 0, \quad (15)$$

с условиями $[R_i(r)]_{r=r_0} = 0$ и $[dR_i(r)/dr]_{r=r_0} = k_i a_i / 4\pi r_0^2 D_0$. При согласовании расчетных и экспериментальных данных в работе⁸³ получены значения времен полуспада 140 с и коэффициента диффузии электронов при 77 К $\sim 10^{-13}$ см²·с⁻¹.

Применение представления о диффузии классических частиц для описания парной рекомбинации в твердых аморфных веществах нельзя оправдать в общем случае, так как диффузия частиц здесь сильно затруднена: значительная часть электронов стабилизируется в ловушках, образуя сравнительно долгоживущее состояние e_{tr}^- . Расхождения диффузионной теории с экспериментом можно ожидать на ранних стадиях электрон-ионной рекомбинации.¹⁰⁰

Туннельный механизм рекомбинации надежно установлен для стекол при $T \sim 4$ К, а также для жестких углеводородных стекол (типа метилциклогексана) при более высоких температурах (см., например, обзоры^{95,96}). Вывод о таком механизме сделан на основании слабой температурной зави-

симости скорости спада изотермической рекомбинационной люминесценции, или концентрации ион-радикалов, регистрируемых оптическими или ЭПР-методами. Для туннельного механизма характерна зависимость концентрации, спрямляющаяся в координатах концентрация– $\lg t$ (см.¹⁰¹). Такая зависимость соответствует спаду интенсивности рекомбинационной люминесценции по закону (12).

Как и в случае реакций тяжелых частиц,¹⁰² доминирующую роль туннельного механизма рекомбинации следует ожидать при низких температурах и малых расстояниях между реагирующими частицами. С увеличением температуры среды или расстояния между реагирующими частицами должна повышаться роль надбарьерных переходов. Оценку температуры, при которой эффективность этих процессов становится одинаковой, можно сделать по соотношению¹⁰³

$$\tilde{T} = \frac{\hbar}{\pi k_B l} \sqrt{\frac{\Delta E}{2m}}, \quad (16)$$

где l — расстояние между реагирующими частицами, ΔE — высота барьера туннелирования или разность энергий основных состояний квазисвободного и захваченного электронов.

Согласно (16), преобладание активационного механизма в электрон-ионной рекомбинации можно ожидать в неполярных углеводородах при $\tilde{T} \geq 100$ К. Это согласуется с оценкой¹⁰¹ типичного среднего расстояния (40–50 Å) между анионом и катионом в неполярной среде, когда начинает превалировать туннельный механизм реакций. Одним из примеров термоактивированной рекомбинации служит электрон-ионная рекомбинация в стекле 3-метилпентана при $\tilde{T} \geq 70$ К.^{66, 83, 104}

3. Функция распределения пар по числу переходов электрона между ловушками до рекомбинации

Часто оказывается удобным условно разделить заряды на две группы — связанные или геминальные и свободные — в зависимости от того, рекомбинируют ли они с положительными ионами соответственно своего или чужого трека, и записать скорость рекомбинации в виде^{64, 68, 91, 105}

$$W_r(t) = W_g(t) + W_{\bar{n}}(t). \quad (17)$$

Член $W_g(t)$ — скорость реакции рекомбинации связанных зарядов — в соответствии с многочисленными экспериментальными данными должен отвечать псевдопервому порядку реакции.

Рекомбинация свободных зарядов может быть описана уравнениями обычной гомогенной кинетики, при этом

$$W_{\bar{n}} = k_r \bar{n}_+ \bar{n}_-, \quad (18)$$

где $\bar{n}_+$ и $\bar{n}_-$ — средние концентрации положительных и отрицательных зарядов, k_r — константа скорости реакции рекомбинации.

Рассмотрим простую модель, учитывающую повторный захват электрона.^{68, 105} При анализе кинетики рекомбинации мы будем принимать во внимание лишь ту часть $W_r(t)$, которая связана с рекомбинацией электронов, испытывающих захват ловушками. Предположим, что подвижен только один носитель тока — электрон — и что вклад в скорость реакции рекомбинации туннельных переходов пренебрежимо мал по сравнению с термическим освобождением электронов из ловушек.

Тогда для скорости реакции рекомбинации можно записать

$$W_r(t) \propto \sum_{N=1}^{\infty} Y(N) \omega_N(t) \left(\frac{1}{\tau} \right), \quad (19)$$

где $Y(N)$ — начальная функция распределения электронов по числу захватов N ловушками до рекомбинации; ω_N —

вероятность того, что электрон совершит $N-1$ переход между ловушками к моменту времени t ; τ — время жизни электрона в ловушке, равное, например, при фотоосвобождении $(\sigma_{ph} L)^{-1}$, σ_{ph} — сечение фотоионизации, L — интенсивность света.

Функции $\omega_N(t)$ удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned} \frac{d\omega_1}{dt} &= -\frac{1}{\tau} \omega_1, \\ \frac{d\omega_{i>1}}{dt} &= \frac{1}{\tau} (-\omega_i + \omega_{i-1}) \end{aligned} \quad (20)$$

и начальным условиям

$$\omega_{i=1}(t=0) = 1, \quad \omega_{i>1}(t=0) = 0.$$

Решением уравнения (20) является функция Пуассона

$$\omega_N(x) = \frac{(x)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-x}, \quad (21)$$

где

$$x = \int_0^t \frac{dt}{\tau}.$$

Функции $\omega_N(x)$ вида (21) нормированы на единицу, имеют максимум при $x = N-1$ с шириной на полувысоте $\Delta_{1/2} \simeq \sqrt{N}$ для $N \gg 1$.

Соотношения (19) и (21) при учете числа квантов света, приходящихся на один акт рекомбинации, позволяют при известных функциях $Y(N)$ и $\tau(t)$ найти зависимость рекомбинационной люминесценции $L^*(t) \propto W(t)$.

а. Время жизни электрона в ловушке.

Данные о распределении $Y(N)$

Поскольку оптическое поглощение ϵ_{tr}^- при $\lambda = 1000$ нм приводит к освобождению электрона из ловушки с квантовым выходом $\beta \simeq 1$ (см. раздел II.2), характеристическое время жизни электрона в ловушке при отбеливании можно представить как

$$\tau_b^{-1} = \sigma_{ph} L + \tau_{77}^{-1},$$

где τ_{77} — «темновое» время жизни ($L = 0$, $T = 77$ К). Из уравнения (19) следует, например, для РФЛ

$$\frac{L^*}{L} \propto \sum_{N=1}^{\infty} Y(N) \omega_N(x), \quad x = \int_0^t \sigma_{ph} L dt. \quad (22)$$

Используя формулу (22) и данные по спадам РФЛ, можно получить сведения о распределении $Y(N)$, если учесть термическое освобождение электрона из ловушки за время с момента генерации до начала ИК-освещения

$$x_0 = \frac{0.5 \Delta t_{\gamma} + \Delta t_{77}}{\tau_{77}},$$

где Δt_{γ} — длительность γ -облучения, Δt_{77} — время после прекращения облучения до начала освещения. Такая оценка дала значение τ_{77} , равное 20–35 мин.⁶⁴ К близкой величине τ_{77} привел также анализ данных^{31, 32, 46, 80}, проведенный в работе⁶⁸: $\tau_{77} \simeq 26.5 \pm 3$ мин. Удовлетворительное согласие с экспериментом достигнуто в исследованиях^{64, 91} при функции распределения

$$Y(N) = \begin{cases} 2.5 & N = 1 \\ N^{-3/2} & N > 1 \end{cases} \quad (23)$$

Конечно, это одно из возможных распределений. Вариант близкого распределения $Y(N) \propto N^{-3/2} + 6N^{-6}$ приведен в

статье⁶⁸. Следует, однако, отметить, что это распределение обосновано экспериментальными данными вплоть до $N \simeq 90$, поскольку в эксперименте $x \leq 90$, а функции $\omega_N(x)$ при $N \gg 1$ имеют резкий максимум при $x \simeq N$. Для таких условий восстановление функции $Y(N)$ при $x \gg 1$ по спаду $L^*(x)$ при $x \gg 1$ сводится, по существу, к использованию соотношения $Y(x) \propto L^*(x)$.

Сильное отличие форм зависимостей $\omega_N(x)$ для различных N при N и x , равных ~ 1 , дает основание сделать достаточно надежные выводы о характере зависимости $Y(N)$ и при $N \simeq 1$. Например, изменение величины $Y(1)$ на 30% от значения 2.5 (для тех же значений $Y(N)$ при $N > 1$, что и в выражении (23), и $\tau_{77} = 26$ мин) уже дает расхождение с экспериментом больше 15% в области $x \simeq 1$ для любых $Y(N)$ при $N \geq 1$. С учетом точности определения τ_{77} (20–35 мин) при тех же значениях $Y(N > 3)$, как и в выражении (23), удовлетворительное согласие с экспериментальной зависимостью можно получить при $Y(1) = 1.5 \div 3.5$.

Как показал численный расчет,⁶⁴ теоретическая форма кривой РТЛ_{отб}, включая максимум, удовлетворительно согласуется с экспериментальной при $\tau(T) = \tau_0 \exp(E/k_B T)$, где энергия активации $E = 0.65 \pm 0.05$ эВ и $\tau_0 = \tau_{77} = 26$ мин. Важно, что для описания начального участка кривой РТЛ_{отб}, включая максимум, понадобились сведения о $Y(N)$ всего лишь для $N \leq 10$, что соответствует области изменений x , в которой хорошо регистрируется кривая РФЛ.

б. Квантовый выход отбеливания e_{tr}^- .

Изотермический спад оптической плотности

Сведения о зависимости $Y(N)$ позволяют рассчитать кинетику изменения квантового выхода отбеливания, или числа захваченных электронов, рекомбинирующих при поглощении одного кванта света:

$$\varphi = \frac{1}{D} \frac{dD}{dx}, \quad x = \sigma_{ph} L t, \quad (24)$$

где $D(t)$ — концентрация e_{tr}^- в момент t , равная в модели с одним уровнем ловушек

$$D(t) = \sum_{N=1}^{\infty} Y(N) \sum_{i=1}^N \omega_i(t). \quad (25)$$

Численный расчет зависимости $\varphi(D/D_0)$ по соотношениям (21), (24) и (25), как следует из работ^{64,68,91}, удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.^{32,97}

Соотношения (19)–(21), (23), (25) можно использовать для описания кинетики изотермического спада оптической плотности e_{tr}^- . При этом экспериментальные зависимости $\varphi(t)$ и $D(t)$ позволяют определить величину τ на основании соотношения

$$\tau = \varphi \left(\frac{dD}{dt} \frac{1}{D} \right)^{-1}. \quad (26)$$

Использование данных³² для φ и D в интервале времени 0.3–30 ч приводит к величине τ , равной 26 ± 3 мин,⁶⁸ при этом удовлетворительно описываются также данные по изотермическим спадам $D(t)$ в 3-метилпентане при 77 К, приведенные в работах^{31,32,80}.

Таким образом, подход, основанный на использовании функции распределения электронов по числу захватов ловушками до рекомбинации позволяет с единой точки зрения рассмотреть кинетику электрон-ионной рекомбинационной люминесценции, возникающей как при термическом, так и при фотоосвобождении электронов из ловушек в аморфном неполярном диэлектрике.

в. Сравнение $Y(N)$ с данными по радиолизу жидких углеводородов

Смысл распределения $Y(N)$ легко понять, если сравнить данные по кинетике рекомбинации электрон-ионных пар в углеводородных стеклах с результатами исследования радиолиза жидких углеводородов. Согласно¹⁰⁶, выход электрон-ионных пар, избежавших рекомбинации к моменту t в жидких углеводородах, дается зависимостью

$$G(t) = G_0 \exp\{\lambda' t\} \operatorname{erfc}\{\lambda' t\}^{1/2}, \quad (27)$$

где $G_0 \simeq 4$ — полный начальный выход электрон-ионных пар, λ' — константа, характеризующая скорость рекомбинации. Для больших времен ($\lambda' t \gg 1$) соотношение (27) можно аппроксимировать как

$$-\frac{d}{dt} G(t) \approx \frac{\lambda' G_0}{2\sqrt{\pi}} (\lambda' t)^{-3/2}. \quad (28)$$

Соотношение (28) хорошо описывает спады оптической плотности избыточных электронов в ряде жидких углеводородов с относительно низкой подвижностью.¹⁰⁷ Если принять, что и в жидких, и в твердых углеводородах движение электрона можно представить как последовательность переходов из одной ловушки в другую,⁹⁴ так что в каждой ловушке электрон находится одинаковое время τ , то для электрон-ионной рекомбинации в жидкости можно записать

$$G(t) = G_{tr}^0 [1 - \zeta(t)], \quad (29)$$

где $\zeta(t)$ — вероятность нейтрализации пары к моменту t . Так, как для пар, совершающих перед рекомбинацией N переходов между ловушками

$$d\zeta_N = \frac{1}{\tau} \omega_N(t) dt, \quad (30)$$

то из выражений (29), (30) и (21) получим

$$\frac{d\zeta}{dt} = \sum_{N=1}^{\infty} Y'(N) \frac{d\zeta_N}{dt} = \frac{1}{\tau} \sum_{N=1}^{\infty} Y'(N) \omega_N \frac{t}{\tau}, \quad (31)$$

где

$$Y'(N) = \frac{Y(N)}{\sum_{N=1}^{\infty} Y(N)}$$

нормированная на единицу функция. Из уравнений (29) и (31) имеем

$$-\frac{dG(t)}{dt} = G_{tr}^0 \frac{1}{\tau} \frac{\sum_{N=1}^{\infty} Y(N) \omega_N \frac{t}{\tau}}{\sum_{N=1}^{\infty} Y(N)}. \quad (32)$$

Для $N \gg 1$ функции $\omega_N(t)$ имеют один острый максимум при $t_{\max} \simeq N\tau$. Поэтому для $t \gg \tau$ и $t \gg (\lambda')^{-1}$ из (28) и (32) получим

$$\frac{\lambda' G_0}{2\sqrt{\pi}} (\lambda' t)^{-3/2} \simeq G_{tr}^0 \frac{1}{\tau} \frac{Y(t/\tau)}{\sum_{N=1}^{\infty} Y(N)}. \quad (33)$$

Из уравнения (33) следует, что $Y(N) \simeq N^{-3/2}$ для $N \gg 1$. Этот результат согласуется с выражением (23), полученным для твердых углеводородов. Иначе говоря, при одинаковом пространственном распределении термализованных электронов и положительных ионов в жидкой и твердой фазах

время фотостимулированной рекомбинации для электрона, совершающего N скачков, пропорционально числу этих скачков: $t_r \propto N$.

IV. Электрическая поляризация электрон-ионных пар

Метод электропроводности, заключающийся в регистрации изменений электрической проводимости образца при воздействии короткого импульса ионизирующего излучения, — наиболее прямой метод исследования кинетики и механизма химических реакций заряженных частиц в конденсированной фазе. Если в проводимости участвуют лишь свободные ионы, условия применения этого метода очевидны. Однако такая относительно простая ситуация в неполярных веществах возникает тогда, когда большая часть генерированных зарядов, имевших начальное неоднородное пространственное распределение, уже прореагировала. Вклад в электропроводность «связанных» зарядов (например, электронов геминальных пар, рекомбинирующих в отсутствие акцепторов за короткие времена) требует специального рассмотрения.

1. Особенности релаксации электропроводности, наведенной ионизирующим излучением в низкомолекулярных углеводородах

В результате поляризации внешним электрическим полем в нестационарной электропроводности могут принимать участие электрон-ионные пары. Кинетика тока поляризации таких пар существенно отличается от кинетики поляризационного тока при обычных механизмах поляризации диэлектриков, связанных с неоднородностью образцов, неравномерностью генерации носителей тока и др. Действительно, рекомбинация электрона со «своим» положительным ионом означает нулевой интегральный перенос заряда:

$$\int_0^{\infty} I_r dt = 0, \quad (34)$$

что должно привести к своеобразному участию этого электрона в проводимости. Своеобразие заключается, например, в том, что при постоянном внешнем электрическом поле электрон сначала дает вклад в проводимость, а затем «отнимает» его, двигаясь против внешнего электрического поля.

Такая особенность электропроводности электронов, принимающих участие в парной рекомбинации, по-видимому, впервые была отмечена в работах^{108, 109}. Позднее подобные соображения использовались при интерпретации результатов исследования квазистационарной электропроводности,^{10, 11, 110–112} термостимулированного тока,^{60, 70} фотопроводности,^{10, 59, 68, 112–116} индуцированных ионизирующим излучением в органическом диэлектрике.

При достаточно большой интенсивности света с длиной волны в области поглощения e_{tr}^- вслед за начальным нарастанием со временем наблюдается уменьшение фототока. Это объясняется уменьшением концентрации захваченных электронов.^{10, 113}

Для изооктана при 77 К спад фотопроводности описывается гиперболической зависимостью.⁶⁸ Для 3-метилпентана и метилциклогексана форма начального участка кривой спада фотопроводности $\varpi_{ph}(t)$ не зависит от дозы вплоть до 10^5 рад,⁶⁸ скорость спада при больших временах возрастает с увеличением дозы.⁵⁹ Форма кривых спада фототока для $x = \sigma_{ph} Lt < 30$ в 3-метилпентане ($L \simeq 10^{14}$ фотон $\cdot$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$) в пределах ошибки эксперимента оставалась неизменной при десятикратном изменении дозы γ -облучения, тогда как для $x > 30$ форма кривых существенно зависела от дозы.

Прямые измерения поляризационного тока электрон-ионных пар в стекле 3-метилпентана при 77 К предприняты

авторами работы¹¹³. Непосредственно под действием γ -облучения наблюдалось увеличение электропроводности (радиационной проводимости) твердого 3-метилпентана при 77 К. Время установления квазистационарного значения тока I_γ было меньше времени измерения тока, а величина I_γ не зависела от времени γ -облучения до доз ~ 0.1 Мрад.

Характерные временные зависимости фототока, возбуждаемого ИК-светом в твердом диэлектрике (например, 3-метилпентане) при различных комбинациях электрического напряжения на электродах в течение (V_γ) и после (V_{ph}) радиационного воздействия, представлены на рис. 3.

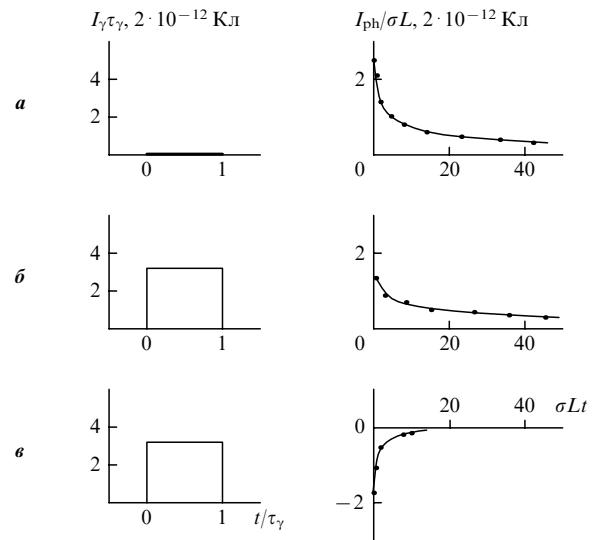


Рис. 3. Временные зависимости тока γ -наведенной проводимости и фототока для различных комбинаций напряжения на электродах образца 3-метилпентана при 77 К во время γ -облучения и при ИК-освещении.¹¹³

Доза 0.01 Мрад, $\lambda = 1600$ нм, $L = 3 \cdot 10^{14}$ фотон $\cdot$ см $^{-2}$; а — $V_\gamma = 0$, $V_{ph} = 1$ кВ; б — $V_\gamma = 1$ кВ, $V_{ph} = 1$ кВ; в — $V_\gamma = 1$ кВ, $V_{ph} = 0$

Зависимость $I_{ph}(x)$ в случае $V_\gamma = 0$, $V_{ph} = 1$ кВ (рис. 3, а) аналогична полученной в работах^{59, 68}. Как видно из рис. 3, наложение электрического поля ($V_\gamma = 1$ кВ, $V_{ph} = 1$ кВ) во время γ -облучения (рис. 3, б) сопровождается уменьшением начальной величины и скорости спада фототока ($\lambda = 1600$ нм) по сравнению с зависимостью $I_{ph}(x)$ для первого случая. При $V_\gamma = 1$ кВ, $V_{ph} = 0$ (рис. 3, в) наблюдается обратный фототок, или ток деполаризации, сравнимый по начальной абсолютной величине с фототоком в случае рис. 3, а. Сравнение нормированных амплитуд токов: $\tilde{I}_\gamma = I_\gamma \tau_\gamma$ и $\tilde{I}_{ph} = I_{ph}/L$ показывает, что $\tilde{I}_\gamma : \tilde{I}_{ph}^a : \tilde{I}_{ph}^b : \tilde{I}_{ph}^c = 1 : 0.7 : 0.4 : 0.5$, при этом $\int_0^{\tau_\gamma} \tilde{I}_\gamma dt$ с точностью до 50% равен $\int_0^{\infty} \tilde{I}_\gamma dt$.

2. Кинетика проводимости при наличии перезахвата

а. Зависимость кинетики тока от числа актов захвата электронов

Если фотопроводимость обусловлена участием свободных электронов, в отсутствие рекомбинации (что соответствует линейной области зависимости $I_{ph} \propto D_r$) спад фотопроводности со временем освещения в полосе поглощения e_{tr}^- можно представить так:⁶⁸

$$\varpi = \frac{\varpi_0}{1 + k_r \tau_0 n_0 L \sigma_{ph} t}, \quad (35)$$

где $\varpi_0 = en_0 \mu_0 \tau_0 L \sigma_{ph}$, $n_0 = GD_r$ — начальная концентрация свободных электронов; k_r , μ_0 и τ_0 — соответственно кон-

станта скорости реакции рекомбинации, подвижность и время жизни электрона, освобожденного светом из ловушки в состояние проводимости.

Кривые спада фотопроводимости в изооктане хорошо описываются зависимостью (35), поэтому авторы работы⁶⁸ считают, что свободные заряды определяют основную компоненту фототока, т.е. $I_{ph} \approx I_{fi}$. Более того, отношение $k_r/\mu_0 \approx 10^{-6}$ см²·В, вычисленное на основании (35) и измеренной величины $(d\varpi/dt)|_{t=0}$, оказалось равным $\sim 4\pi e/\varepsilon$, что характерно для свободных зарядов при ланжевеновском законе рекомбинации. Зависимость $\varpi(t, D_r)$ для 3-метилпентана не описывается формулой (35); формально вычисленная на основании (35) величина k_r/μ_0 оказалась много больше $4\pi e/\varepsilon$. Это свидетельствует о связи фототока в 3-метилпентане с зарядами, рекомбинирующими в парах,⁶⁸ т.е. $I_{ph} \approx I_{gi}$.

Различие кинетик фототока в изооктане и 3-метилпентане можно понять, если принять во внимание различие величин $\mu_0\tau_0$ для этих веществ. Произведение $\mu_0\tau_0$ определяет число актов захвата N , испытываемых электроном при его движении к положительному иону. Для изолированной пары зарядов (e_{tr}^- и положительный ион)

$$N \approx \frac{t_r}{\tau_0}, \quad (36)$$

где $t_r \approx r_0^3/3e\mu_0$ — время рекомбинации пары с начальным расстоянием r_0 без учета времени жизни в локализованном состоянии. При $N \approx 0$ и постоянной времени регистрации тока $\tau_d \gg \tau_0$ фототок, обусловленный связанными зарядами, отсутствует. Осуществление хотя бы одного перезахвата электрона ловушкой и, следовательно, вклада связанной пары зарядов в фотопроводимость нужно ожидать при

$$\mu_0\tau_0 < \frac{r_c^3}{3e} \approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}. \quad (37)$$

Для изооктана $\mu_0\tau_0 \gg 10^{-8}$ см²·В⁻¹ и при фотоотрыве электрона из ловушки связанные заряды рекомбинируют без повторного захвата. Напротив, для 3-метилпентана $\mu_0\tau_0 \ll 10^{-9}$ см²·В⁻¹ и при $r_0 \approx r_c$ и $G \approx 0.1$ число N равно $\sim 10^3$.

Предполагая участие в проводимости только свободных электронов, трудно объяснить независимость формы кривой спада фототока от дозы облучения, наблюдаемую для $x < 30$ (см.⁵⁹) и линейную зависимость амплитуды обратного тока I_{ph}^w от дозы γ -облучения D_γ . При таком предположении возникновение обратного тока можно было бы связать с образованием объемного заряда в приэлектродных областях, но в этом случае нужно ожидать, что $I_{ph}^w \propto D_\gamma^2$.

В то же время вид зависимостей $I_{ph}(x)$ и $I_{ph}(D_\gamma)$, соотношение амплитуд фототоков в случаях, представленных на рис. 3, и тока радиационной проводимости можно удовлетворительно описать, если считать, что наблюдаемый ток обусловлен в основном поляризацией электронных пар.¹¹³

Учитывая различия закономерностей изменения наведенной электропроводности в разных углеводородах, часто оказывается возможным разделить фототок, индуцированный ионизирующим излучением, на две компоненты^{10, 68}

$$I_{ph} = I_{gi} + I_{fi}, \quad (38)$$

где I_{fi} — часть, обусловленная свободными электронами, I_{gi} — часть, обусловленная связанными электронами.

6. Поляризация электрон-ионных пар

Анализу поведения изолированной пары ионов, первоначально расположенных в диэлектрической среде на близких расстояниях друг от друга, посвящено большое число работ. Использование модели Онзагера,¹⁵ по-видимому, наиболее

обосновано для термализованных пар в неполярной жидкости.² Влияние внешнего электрического поля на поведение пары рассмотрено в ряде работ,^{17, 117, 118} однако малоизученным в рамках этой модели осталось действие внешнего поля на электрический дипольный момент пары.

Если пары изолированные, и в поляризации участвуют лишь термализованные электроны[†] в состоянии проводимости с постоянной подвижностью μ_0 (≈ 1 см²·В⁻¹·с⁻¹ для 3-метилпентана при 77 К (см.¹¹⁹)), обладающие начальным сферически симметричным распределением по радиусам, то токи радиационной и фотопроводимости можно представить в виде¹¹³

$$I_r = \frac{1}{\tau_r} \sum_{N=1}^{\infty} Y(N) q_0^N, \quad (39)$$

$$I_{ph} = \sum_{N=1}^{\infty} Y(N) I_q^N(t). \quad (40)$$

При этом для фототока $I_q^N(t)$, обусловленного электронами, совершающими N скачков до рекомбинации имеем

$$I_q^N(t) = \sum_{i=1}^N q_i^N \omega_i(t) \frac{1}{\tau}, \quad \frac{1}{\tau} = \sigma L, \quad (41)$$

где q_i^N — средний для пар разной начальной ориентации заряд, переносимый во внешней цепи либо за время с момента генерации электрона до захвата его ловушкой (q_0), либо за время перехода электрона из i -го в $(i+1)$ -ое локализованное состояние ($q_{i \neq 0}$).

Для оценки q_i , согласно^{68, 113}, в невысоких внешних электрических полях оправдывается предположение, что зависимость расстояния r между положительным ионом и электроном от времени пребывания электрона в состоянии проводимости t_0 определяется в основном дрейфом иона в электрическом поле. Среднее число захватов, испытываемых электроном с начальным расстоянием r_0 от положительного иона до рекомбинации, определяется соотношением (36). Это приводит к величине q_0^N примерно равной заряду, переносимому по направлению внешнего поля свободным электроном за время жизни до захвата ловушкой,^{68, 70}

$$q_0^N \approx q_0 = \frac{e\mu_0\tau_0 E}{d}, \quad (42)$$

где d — расстояние между электронами.

Рассмотренная модель удовлетворительно описывает особенности изменения тока радиационной проводимости в неполярном диэлектрике¹¹¹ и соотношение токов при различной комбинации электрического напряжения на электродах образца во время действия ионизирующего излучения и фотовозбуждения e_{tr}^- (см.^{59, 68, 113}).

Если пары взаимодействуют между собой, то вследствие возможности рекомбинации электрона с чужим ионом, вообще говоря, нельзя пренебречь вкладом в проводимость электронов, рекомбинирующих без предварительного захвата ловушкой, и считать справедливым выражение (34), как в случае изолированных пар. Однако ввиду того, что среднее по всем электронам в месте их термализации кулоновское поле (создаваемое всеми зарядами в месте расположения данного электрона) равно нулю ($E_k' = 0$), соотношение (42) сохраняется для тока поляризации и в случае взаимодействующих пар.^{68, 113}

[†] Интерес представляют лишь те электроны, которые за время жизни до рекомбинации t_r хотя бы раз были захвачены ловушкой; электроны, рекомбинирующие без захвата ловушкой, ввиду (34) и соотношения $t_r \approx \tau_0 \ll \tau_d$ не дадут вклад в измеряемый ток.

3. Диффузионно-дрейфовая модель

В ранних исследованиях^{68, 113, 120} ток поляризации пар рассматривали без учета диффузии частиц. Этот приближенный подход в принципе не позволял изучать такие существенные особенности, как возникновение отрицательного тока, изменение тока при больших временах. В работах^{112, 116, 121–123} рассмотрена кинетика электрической поляризации изолированной пары ионов в предположении, что ионы совершают броуновское движение в кулоновском поле своего партнера и слабом внешнем электрическом поле (см. также обзорную статью¹¹).

Если в качестве единицы тока использовать ток свободных электронов $I_{\text{н}}$, а подвижность положить равной суммарной подвижности положительных и отрицательных ионов, то ток поляризации N изолированных пар можно представить в виде¹¹²

$$I(t) = \frac{1}{e\mu NE} \frac{d}{dt} P_E(t), \quad (43)$$

где P_E — проекция суммарного электрического момента всех пар на направление электрического поля $\mathbf{E}$, создаваемого зарядами на электродах. Ввиду аксиальной симметрии задачи,

$$P_E(t) = N \int_0^\infty \int_{-1}^1 2\pi r^3 n(r, \tilde{\mu}, t) d\mu dr, \quad (44)$$

где r — расстояние между ионами пары; $n(r, \tilde{\mu}, t)$ — плотность вероятности нахождения пары ионов с параметрами r и $\tilde{\mu}$, $\tilde{\mu} = \cos \theta$.

Предположим, что заряженные частицы совершают броуновское движение в кулоновском поле своего партнера $\mathbf{E}_c$ и внешнем поле $\mathbf{E}$ и рекомбинируют при сближении с противоположно заряженной частицей на расстояние a , примерно равное размеру молекулы. Тогда расчет тока сводится к решению уравнения Смолуховского

$$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{J} \\ \mathbf{J} = -D\vec{\nabla}n + \mu(\mathbf{E}_c + \mathbf{E})n \end{cases} \quad (45)$$

с начальным и граничным условиями

$$n(r, \tilde{\mu}, 0) = f(r), \quad (46)$$

$$n(a, \tilde{\mu}, t) = 0, \quad (47)$$

где D — суммарный коэффициент диффузии положительных и отрицательных ионов. Наиболее прост для анализа случай, когда можно пренебречь диффузией частиц и рассматривать только их дрейф в электрическом поле. Поскольку отношение скоростей диффузии и дрейфа падает с понижением температуры, этот случай соответствует низким температурам.

а. Низкие температуры

Если пренебречь диффузией частиц, то задача сводится к нахождению временной зависимости радиуса-вектора $\mathbf{r}(r_0, \tilde{\mu}, t)$ для пары ионов, взаимное положение которых описывается уравнением

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mu(\mathbf{E}_c + \mathbf{E}). \quad (48)$$

Смысл обозначений понятен из рис. 1.

В работе¹¹² рассмотрен поляризационный ток для четырех типов сферически симметричных начальных распределений, обычно предполагаемых при интерпретации кинетики

ионных процессов в фото- и радиационной химии:^{124, 125} δ -функция, экспоненциальное, гауссово и смещенное гауссово ($f(r) \propto \exp[-16(r - b')^2 / (b')^2]$) распределения, b' — константа. Для распределения $f(r) \propto \delta(r - r_0)$ при коротких временах ток поляризации примерно равен току такого же числа свободных ионов; с ростом t ток сначала возрастает, затем после начала рекомбинации падает и становится отрицательным.

Такое изменение тока нетрудно понять. С учетом выражений (43) и (48) имеем

$$I \propto \bar{E} = \bar{E}_c + E, \quad (49)$$

где $\bar{E}$ и $\bar{E}_c$ — соответственно проекции среднего для всех пар поля $\mathbf{E}_c + \mathbf{E}$ и поля $\mathbf{E}_c$ на направление внешнего поля. $\bar{E}_c \approx 0$ при $t \approx 0$, поэтому вначале $I \propto E$, как и для свободных ионов. В результате движения ионов, пары, для которых векторы $\mathbf{E}_c$ и $\mathbf{E}$ направлены в одну сторону, попадают в области более сильного кулоновского поля раньше, чем пары с противоположной ориентацией. Это приводит к увеличению $\bar{E}$ и, следовательно, увеличению I . Монотонный рост тока происходит до начала рекомбинации. Первыми начинают рекомбинировать пары, для которых направления полей $\mathbf{E}_c$ и $\mathbf{E}$ совпадают. Для таких пар дипольный момент пары $p < 0$, поэтому начало их гибели приводит к скачкообразному увеличению тока. Аналогичное изменение тока (от отрицательных значений до нуля) происходит при окончании рекомбинации. Максимальные абсолютные величины отрицательного и положительного токов примерно равны $5aE_c^0/r_0E$, где $E_c^0 = e/er_0^2$.

В отличие от распределения $f(r) \propto \delta(r - r_0)$, в случае других распределений ток с ростом t сначала монотонно падает, становится отрицательным, а затем возрастает, стремясь к нулю. Для достаточно широких распределений ($b' \gg a$) максимальный отрицательный ток практически не зависит от b' . При этом значения $I_{\text{max}}^-/I_{\text{н}}$ для этих распределений равны соответственно $6 \cdot 10^{-3}$, 0.09 и 0.6 (см.¹¹²).

б. Учет диффузии ионов

Для численного решения уравнения (45) были использованы различные подходы.^{17, 117, 118} Наиболее строгий и общий метод решения, предложенный авторами статей^{117, 118}, основан на расчете функции Грина для уравнения (45). Поскольку чаще всего интересны решения для гладких начальных распределений $f(r)$, при анализе экспериментальных данных удобнее использовать для численного решения уравнения (45) более простой подход — метод конечных разностей. Трудности, которые возникают при решении уравнения Смолуховского с граничным условием (47) таким методом, связаны с большим градиентом $n(r, \tilde{\mu}, t)$ на границе, требующим применения мелких шагов. Заметим, однако, что при притягивающем потенциале между ионами и $a \leq 1$ нм скорость гибели частиц вблизи границы определяется в основном не диффузией, а дрейфом частиц в кулоновском поле. Поэтому во многих случаях численный расчет можно существенно упростить,¹¹² разбив область решения на две части: узкую приграничную область, в которой можно пренебречь диффузией, т.е. положить $D = 0$ в уравнении (45), и основную область, в которой уравнение (45) решается без пренебрежения диффузией частиц с условием на внутренней границе

$$\left. \frac{\partial n}{\partial r} \right|_{r=a'} = 0. \quad (50)$$

На рисунке 4 приведены результаты расчета тока поляризации пар для начальных экспоненциальной и смещенной гауссовой функций распределения.¹¹² На этом же рисунке показана зависимость от времени функции «выживания» Ω

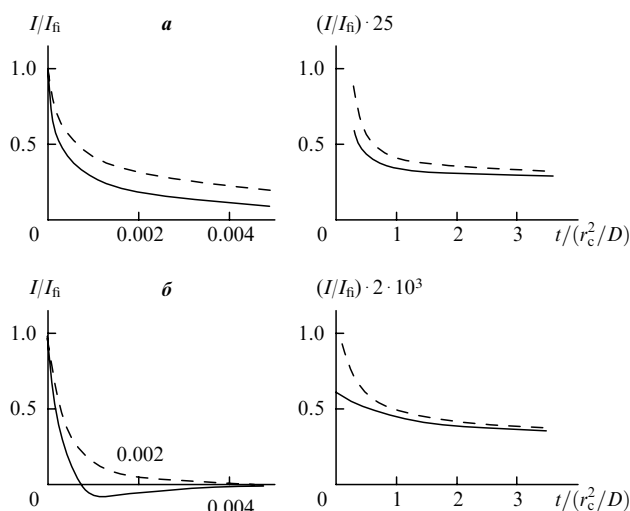


Рис. 4. Временная зависимость тока, рассчитанная на основании численного решения уравнения Смолуховского для экспоненциального начального (а) и смещенного гауссова (б) распределения пар.¹¹² $a = 0.05r_c$, $b' = 0.1r_c$; пунктиром показана временная зависимость вероятности выживания пар $\Omega(t)$

(t) полного числа пар ионов в момент t . При $t \geq 0.2r_c^2/D$ полученные значения $\Omega(t)$ соответствуют асимптотической формуле¹⁷

$$\Omega(t) = \Omega_{\infty} \left(1 + \sqrt{\frac{r_c^2}{\pi D t}} \right).$$

Зависимость от времени среднего поля $\bar{E} = I(t)/\Omega(t)$ имеет минимум при $tD/r_c^2 \simeq 10^{-4} \div 10^{-3}$, что связано с поляризацией пространственного распределения геминальных электронов во внешнем поле.¹²³

Суммируем особенности поляризационного тока, возникающего после образования ионных пар при $t = 0$ в постоянном электрическом поле.

1. Для экспоненциальной и гауссовой функций распределения пар по начальным расстояниям между ионами ток поляризации вначале (при $\Omega(t)/\Omega(0) \geq 0.5$) примерно равен току такого же числа свободных ионов.

2. Величина максимального отрицательного тока $I_{\max}^-$ существенно зависит от вида начального распределения.

3. Учет диффузии частиц (или переход к высоким температурам) приводит к появлению при больших временах постоянного тока, связанного с разделением ионных пар на свободные заряды (см. рис. 4). Максимальное значение отрицательного тока I_0 уменьшается с ростом температуры, а время, при котором ток изменяет знак, увеличивается. Будет ли ток отрицательным, зависит от вида распределения.

в. Наведенная фотопроводимость в «модели двух состояний электрона»

Кинетика тока, обусловленного геминальными ионами, неоднократно обсуждалась многими авторами.^{68, 112–116} Однако все эти работы касались только термализованных заряженных частиц. В то же время обнаруженное влияние длины волны ИК-освещения на выход свободных зарядов (см. ниже) свидетельствует о том, что особенности стадии термализации освобождаемых светом электронов из ловушек существенны при описании кинетики процессов с их участием.

Для учета этого обстоятельства в работах^{53, 126, 127} предложена модель, предполагающая, что фотовозбуждение e_{tr}^- создает нетермализованные, «горячие» электроны e_{hot}^- , которые переходят в новое захваченное состояние, пройдя ста-

дию термализованного состояния e_0^- . Это предположение не противоречит соображениям о захвате электрона в молекулярной среде, высказанным Мозумдером.¹²⁸ Если к тому же принять, что дрейфовое смещение e_{hot}^- в единичном электрическом поле Δ_{hot} пренебрежимо мало[†] по сравнению со смещением Δ термализованного электрона e_0^- за время до сольватации, т.е. $\Delta_{\text{hot}} \ll \Delta$, то в такой «двухступенчатой» модели для описания диффузии и дрейфа заряженных частиц в уравнение Смолуховского следует включить дополнительный член.

Вычисление фототока $I(t)$ может быть сведено к вычислению новой функции распределения $f_i(r, \theta)$ пар $\{e_{\text{tr}}^-, M^+\}$ после i -го акта фотоионизации e_{tr}^-

$$I(t) = \frac{1}{d} \frac{dP_E}{dt}, \quad (51)$$

где P_E — проекция всех диполей на направление $\mathbf{E}$:

$$P_E(t) = \sum_{i=0}^N p_i \omega_i(\sigma_{\text{ph}} L t), \quad (52)$$

$$p_i = e N \int 2\pi r_i^2 \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot f_i(r, \theta) d\theta dr. \quad (53)$$

Здесь p_i — проекция дипольного момента пар, для которых захваченные электроны фотоионизовались i раз, на направление $\mathbf{E}$; $\omega_i(x) = x_i \exp(-x)/(i!)$ — функция Пуассона. Функция $f_i(r, \theta)$ есть

$$f_i(r, \theta) = \int n(r, \theta, t) \tau_0^{-1} dt, \quad (54)$$

где τ_0^{-1} — константа скорости реакции $e_0^- \rightarrow e_{\text{tr}}^-$, $n(r, \theta, t)$ — плотность e_0^- , определяемая уравнением Смолуховского

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -D_0 \Delta n + \mu_0 (\mathbf{E}_c + \mathbf{E}) \text{grad } n - \tau_0^{-1} n, \quad (55)$$

с начальным условием

$$n(r, \theta, t = 0) = n_i(r, \theta) = \int b(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) f_{i-1}(r, \theta) d(\mathbf{r}')^3. \quad (56)$$

Здесь $\mathbf{E}_c$ — кулоновское поле, $b(a)$ — распределение e_{hot}^- по длинам термализации, $D_0 = \mu_0 k_B T/e$ и μ_0 — соответственно средний коэффициент диффузии и подвижность e_0^- . Таким образом, в этой модели $\Delta = \mu_0 \tau_0$. Если вид распределений $b(a)$ и $f_0(r, \theta)$ известен, то при таком подходе можно оценить $I(t)$ из экспериментальных данных для $\mu_0 \tau_0$ и σ_{ph} .

В работе⁵³ показано, что модель двух состояний предсказывает сильную зависимость фототока, вызываемого возбуждением геминальных электронов от длины термализации освобожденного электрона. В этом случае спектральная зависимость фототока, нормированная на оптическое поглощение e_{tr}^- , может зависеть от длины волны возбуждающего света даже в том случае, когда квантовый выход ионизации равен единице во всей полосе поглощения e_{tr}^- . Поэтому заключение о природе оптического поглощения e_{tr}^- как переходе в связанное состояние, основанное на некотором различии спектров фототока и оптического поглощения геминальных электронов, и использование для фототока уравнений обычной гомогенной кинетики нельзя признать достаточно обоснованными.

[†] Предположение основано на оценке $\Delta_{\text{hot}} = 4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$ для углеводородных жидкостей, подобных 3-метилпентану, с низкой подвижностью избыточных электронов¹²⁹ и на оценке $\Delta \simeq 5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$ для фотоосвобожденного электрона в стекле 3-метилпентана при 77 К.¹²⁶

V. Термо- и фотостимулированное разделение электрон-ионных пар

Несмотря на то, что локализации избыточных электронов в неупорядоченных молекулярных средах посвящено большое число публикаций, механизм этого процесса все еще остается невыясненным.^{128,130–137} При образовании термодинамически стабильных локализованных электронов выделяют три стадии: термализацию, локализацию и сольватацию

$$e_{\text{hot}}^- \rightarrow e_{\text{qf}}^- \rightarrow e_{\text{loc}}^- \rightarrow e_{\text{sol}}^-, \quad (57)$$

описывающие деградацию энергии «горячего» электрона e_{hot}^- с образованием квазисвободного электрона e_{qf}^- и сольватацию предварительно локализованного электрона e_{loc}^- (для неполярных сред — «захваченного» электрона e_{tr}^-). Благодаря эффективному применению метода оптического поглощения наибольшее число данных собрано о e_{tr}^- . Однако очень мало известно о предшественниках e_{tr}^- , в частности, о пространственной эволюции низкоэнергетических электронов при их трансформации в e_{sol}^- или в e_{tr}^- . В то же время этот процесс включает перемещение e_{hot}^- до термализации, перемещение термализованного электрона e_{qf}^- до локализации, а также возможное смещение e_{loc}^- во время сольватации.

При обсуждении процессов термализации низкоэнергетических электронов в углеводородных стеклах также выделяют три стадии:^{138,139} 1) возбуждение электронных состояний молекул с пороговой энергией ~ 6 эВ; 2) внутримолекулярные возбуждения при энергиях электронов $6 \geq E_e \geq 0.4$ эВ; 3) возбуждение вращательных и межмолекулярных колебаний при $E_e < 0.4$ эВ. Для твердых аморфных диэлектриков сведения о пространственных распределениях термализованных ($F(r)$) и захваченных ($F_{\text{tr}}(r)$) электронов весьма ограничены и основаны главным образом на анализе немногочисленных данных о радиационном выходе свободных ионов.

1. Влияние внешнего электрического поля на радиационный выход свободных ионов

Метод, основанный на интегрировании термостимулированного тока, возникающего при разогревании γ -облученных невысокими дозами при 77 К образцов, был применен авторами работ^{67,70} для определения G_{fi} в 3-метилпентане и метилциклогексане. Интеграл Q разности токов I_{TCT} γ -облученного и необлученных образцов в 3-метилпентане пропорционален дозе облучения D_γ при $D_\gamma < 10$ рад. Аналогичная зависимость $Q(D_\gamma)$ для метилциклогексана получена в области доз < 3 рад. Величина Q и линейная зависимость $Q(D_\gamma)$ свидетельствовали о том, что большая часть заряженных частиц, создаваемых ионизирующим излучением в объеме между электродами, вытягивалась на электроды, а не рекомбинировала в объеме образца.¹⁴⁰ Радиационный выход разделенных пар зарядов в 3-метилпентане оценен по линейному участку зависимости $Q(D_\gamma)$.^{67,70}

$$G_{\text{fi}}(E = 6 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}) = \frac{Q}{\nu D_\gamma} = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ (1 пара на 100 эВ)} \quad (58)$$

где ν — объем между электродами.

Для определения G_{fi} в нулевом поле в статье⁷⁰ использовали метод, аналогичный методу очищающего поля,²² применяемому для жидких диэлектриков. Согласно данным исследования термостимулированной рекомбинационной люминесценции γ -облученного 3-метилпентана, при разогревании 3-метилпентана от 77 К электрон-ионная рекомбинация завершается в основном при ~ 90 К. Поэтому, если после γ -облучения 3-метилпентана сначала разогреть образец при $E = 0$ до ~ 90 К, затем заморозить и разогреть при

$E \neq 0$, то разделение преобладающего числа электрон-ионных пар будет происходить в нулевом поле. Число образованных при разогревании в нулевом поле разделенных электрон-ионных пар определяли⁷⁰ путем интегрирования I_{TCT} при повторном разогревании образца в поле $E_{\text{TCT}} = 6 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Для стекла 3-метилпентана получено: $G_{\text{fi}}(0) = (6 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ пар свободных ионов на 100 эВ поглощенной энергии излучения. Найденное значение $G_{\text{fi}}(0)$, также, как и G_{fi} при $E_\gamma = E_{\text{TCT}} \neq 0$, отнесено к температуре 85 ± 5 К.

Такой же метод был применен в работе⁷⁰ и для определения $G_{\text{fi}}(0)$ в метилциклогексане с той лишь разницей, что предварительное размораживание γ -облученного при 77 К образца проводили до ~ 100 К. Эта температура соответствует области, в которой наблюдается пик РТЛ метилциклогексана.^{141,142} Выход разделенных пар зарядов в метилциклогексане составляет $(2.0 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$ на 100 эВ; он отнесен к температуре $T \simeq 100 \pm 10$ К, при которой происходит разделение большей части электрон-ионных пар.⁷⁰ Как и следовало ожидать, в пределе малых полей из уравнения (1), зависимости $G_{\text{fi}}(E)$ в 3-метилпентане и метилциклогексане оказались линейными.

2. Влияние ИК-освещения на величину G_{fi} , скорость рекомбинации и захват

В работе¹⁴³ было обнаружено, что ИК-освещение γ -облученного образца 3-метилпентана перед размораживанием заметно увеличивало I_{TCT} . Поскольку оптическое поглощение в области 600–2000 нм для γ -облученного 3-метилпентана при 77 К обусловлено главным образом захваченными электронами, увеличение G_{fi} при ИК-освещении было связано¹⁴³ с тем, что разделение электрон-ионных пар происходит более эффективно при фотоосвобождении e_{tr}^- , чем при термоактивированном движении заряженных частиц.

Согласно¹⁵, вероятность разделения заряженных частиц (в рамках диффузионно-дрейфовых представлений о разделении ионных пар, находящихся в тепловом равновесии со средой) не зависит от их коэффициентов диффузии и определяется соотношением (3). Считая, что соотношение (3) справедливо для электрон-ионных пар в γ -облученном 3-метилпентане, увеличение G_{fi} при ИК-освещении связали^{70,143} с образованием при ИК-освещении горячих электронов (имеющих среднюю кинетическую энергию больше $(3/2)k_{\text{B}}T$). Такое предположение согласуется с интерпретацией оптического поглощения e_{tr}^- в 3-метилпентане в области 600–2000 нм как прямого перехода в континуум,^{30,40,132} так как в этом случае на начальной стадии реакции (8) образуется фотоосвобожденный электрон e_{hot}^-

$$e_{\text{tr}}^- + h\nu \rightarrow e_{\text{hot}}^- \quad (59)$$

с начальной кинетической энергией $E_0 = h\nu - E_{\text{tr}}$, где $h\nu$ — энергия кванта света, $E_{\text{tr}} \simeq 0.5$ эВ (см.^{38,40}) — пороговая энергия фотоотрыва e_{tr}^- .

а. Зависимость G_{fi} от энергии кванта отбеливающего света

В исследованиях^{70,143} обнаружено, что при ИК-освещении G_{fi} увеличивается со временем отбеливания и повышением $h\nu$ (рис. 5), достигая предельных значений $G_{\text{fi}}^{h\nu}$. Это можно понять, если принять оценку среднего расстояния, которое подвижный электрон e_{m}^- проходит в 3-метилпентане при 77 К до локализации, $l \simeq 80 \text{ Å}$,¹⁴⁴ и учесть, что расстояние от положительного иона для большей части e_{tr}^- ($\sim 10^2 \text{ Å}$)²⁵ значительно меньше $r_c \simeq 10^3 \text{ Å}$, т.е. электрону нужно совершить несколько переходов из одного локализованного состояния в другое, прежде чем он уйдет от своего положительного иона. Число таких переходов можно оценить из соотношения

$$N \simeq \frac{r_c^2}{l^2} \simeq 200.$$

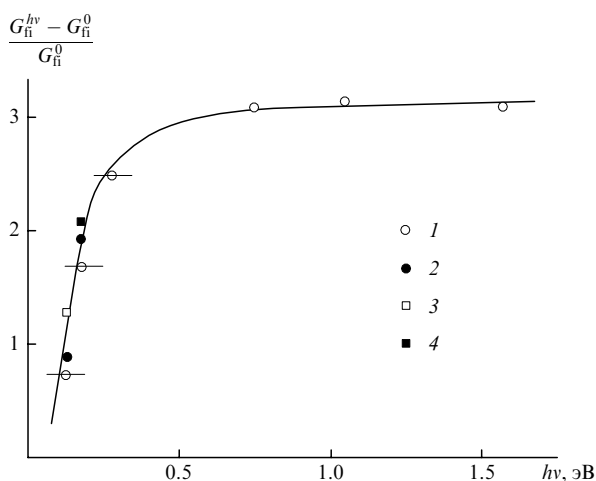


Рис. 5. Зависимость выхода свободных ионов в 3-метилпентане от энергии кванта отбеливающего света.⁷⁰

1 — отбеливание светом одной длины волны; 2 — учтены ионы, остающиеся после отбеливания; 3 — точка получена после освещения образца сначала светом с $h\nu = 0.62$ эВ, затем с $h\nu = 1.2$ эВ; 4 — точка получена после освещения сначала светом с $h\nu = 0.69$ эВ, затем светом с $h\nu = 1.2$ эВ

Как и в случае разделения пар в темноте, зависимости G_{fi}^{hv} оказываются линейными.

Анализ показал,⁷⁰ что увеличение предельных по времени отбеливания значений выхода G_{fi}^{hv} при уменьшении длины волны отбеливающего света нельзя связать с распределением ловушек по порогу фотоотрыва электрона E_i ; если после отбеливания светом с длиной волны, равной 2000 или 1800 нм, образец отбелить еще светом с $\lambda = 1000$ нм, то эффект будет меньше, чем для света с $\lambda = 1000$ нм (см. рис. 5).

Наблюдавшееся увеличение G_{fi} при дополнительном отбеливании образца светом $\lambda \approx 1000$ нм (см.^{70, 143}) может быть связано с тем, что после длительного отбеливания светом (например, с $\lambda \approx 2000$ или 1800 нм) некоторая часть α от общего числа e_{tr}^- до начала отбеливания остается еще вблизи «своих» положительных ионов. Оценка⁷⁰ дала следующие значения для α : 0.18 ($\lambda \approx 2000$ нм), 0.13 ($\lambda \approx 1800$ нм). Отсюда следует, что структурные ловушки с порогом фотоотрыва $E_i > 0.65$ эВ составляют в 3-метилпентане лишь малую часть $\delta \approx 10^{-3}$.

6. Участие горячих электронов в реакциях

Влияние ИК-освещения на выход свободных электронов, а также на рекомбинационную люминесценцию,^{84–86} обусловленную свободными электронами, подтверждает участие горячих электронов в процессах фотостимулированной электрон-ионной рекомбинации. Можно ожидать, что горячий электрон принимает заметное участие и в других реакциях, инициируемых фотоионизацией захваченного электрона. Указанием на это, по-видимому, служат данные работ^{44, 145–147}, позволяющие предположить различную эффективность захвата электрона алкильным радикалом⁴⁴ и некоторыми галогенсодержащими акцепторами¹⁴⁷ в твердых углеводородах при фото- и термостимулированном освобождении электронов из ловушек.

Участие горячих электронов в реакции образования димеров пирена в 3-метилпентане при 77 К доказано авторами работ^{85, 86}. В этих работах обнаружено более чем 20-кратное увеличение интенсивности пиков РТЛ, связанных с димерной люминесценцией пирена, возникающей в результате реакции свободных ионов при фотоотбеливании e_{tr}^- .

3. Дрейфовое смещение фотоосвобожденного электрона в единичном электрическом поле

Измерения радиационной проводимости и наведенной фотопроводимости до настоящего времени оказываются наиболее надежным способом получения данных о дрейфовом смещении электронов в единичном поле $\mu_0\tau_0$. Чаще всего эти данные приводят в виде произведения $G\mu_0\tau_0$, где под G понимается радиационный выход зарядов, участвующих в проводимости, μ_0 и τ_0 — подвижность и время жизни в состоянии проводимости. Зависимость удельной радиационной электропроводности от мощности излучения J , согласно¹¹³, для γ -облученного 3-метилпентана можно представить как $\varpi = 10^{-19} J \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{рад}^{-1} \cdot \text{с}$. Это соотношение при электронном механизме радиационной проводимости твердых насыщенных углеводородов дает значение произведения¹⁰

$$G\mu_0\tau_0 = \frac{10^2 \varpi}{eJ} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}. \quad (60)$$

Многими авторами^{10, 30, 40, 50, 51, 54, 148} с целью определения $G\mu_0\tau_0$ при УФ- и γ -возбуждении исследовалась наведенная фотопроводимость в углеводородах. Начальный наклон зависимости проводимости от дозы $\varpi(D_r)$ позволяет оценить величину

$$G\mu_0\tau_0 = \frac{1}{e\sigma_{ph}L} \frac{d\varpi}{dD_r}. \quad (61)$$

Эта величина разная в кристаллических и аморфных углеводородах и, например, для специально очищенных от акцепторов электронов изооктана, метилциклогексана, 3-метилпентана она равна⁶⁸ соответственно $1.2 \cdot 10^{-7}$, $2.3 \cdot 10^{-10}$, $0.8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-1}$ (радиационный выход G рассчитан на 100 эВ энергии, поглощенной в 1 см³). Полученное значение $G\mu_0\tau_0$ в 3-метилпентане при 77 К с точностью до 30% совпадает с оценкой,¹¹³ сделанной на основании измерений радиационной проводимости. Данные по фотопроводимости с учетом величин G и β' привели к значению дрейфового смещения электрона в 3-метилпентане при 77 К $\mu_0\tau_0 = 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$ (см.⁶⁸), что близко к значению $1.5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$ (см.⁵¹).

Тем не менее следует заметить (несмотря на такое согласие экспериментальных данных разных авторов), что большинство оценок сделано в условиях фотовозбуждения электронов геминальных пар.¹²⁶ Оценка $\mu_0\tau_0$ в этом случае требует детального анализа вклада в фотопроводимость свободных и связанных зарядов, что оказывается непростой задачей.^{53, 112}

По-видимому, есть единственная работа,⁵⁹ в которой фототок в γ -облученном 3-метилпентане при 77 К измерялся на достаточно больших временах, когда происходило почти полное разделение пар $\{e_{tr}^-, M^+\}$. Эти данные вместе с данными⁷⁰ по выходу свободных ионов $G_{fi}^{hv} = 0.05$, измеренному при фотоотбеливании γ -облученного образца в тех же условиях ($h\nu = 1.2$ эВ и $E = 6 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$) и квантовом выходе фотоионизации $\beta' \approx 1$, приводят к величине $\mu_0\tau_0$, равной $(5 \pm 1) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$ (см.^{59, 126}).

4. Пространственное распределение термализованных и захваченных электронов

Данные о G_{fi} для твердых диэлектриков позволяют получить сведения о начальном пространственном распределении термализованных электронов $F(r)$, если, как и для жидких систем, использовать соотношение (4). Кроме того, полученные значения G_{fi} позволяют судить о начальном пространственном распределении захваченных электронов $F_{tr}(r)$ по данным о радиационном выходе захваченных электронов G_{tr}^0 :

$$G_{\text{tr}}(0) = G_{\text{tr}}^0 \int_0^{\infty} F_{\text{tr}}(r) \exp\left(-\frac{r_c}{r}\right) dr, \quad (62)$$

где $F_{\text{tr}}(r)$ — нормированная на единицу функция.

Численный расчет $G_{\text{tr}}(0)$ по соотношению (4) с использованием для $F(r)$ простых распределений (функции (5)–(7)) проведен авторами работы⁷⁰. При $G_0 = 4$ (см.^{23,149}) согласие с экспериментальными величинами $G_{\text{tr}}(0)$ получено (при $b \simeq 60$ Å для 3-метилпентана и $b = 70$ Å для метилциклогексана) как для функции (5), так и для (7). Найденные значения b близки к аналогичным величинам, известным для тех же углеводородов в жидкой фазе. Такого результата можно было бы ожидать, предположив примерно одинаковым процесс термализации электронов в жидких и твердых аморфных углеводородах. Однако если предположить экспоненциальное распределение (5) и для $F_{\text{tr}}(r)$, то из соотношения (62) при $G_{\text{tr}}^0 = 0.8$ для 3-метилпентана³² и $G_{\text{tr}}(0) = 6 \cdot 10^{-3}$ получаем $b = 105$ Å,⁷⁰ что существенно выше аналогичного параметра распределения для термализованных электронов. Учет особенностей процесса термализации электронов в рамках модели двух состояний (см. раздел IV) приводит к другим результатам.

Если связать увеличение G_{tr} при ИК-освещении с тем, что кинетическая энергия электрона e_m выше тепловой, то естественно приписать такому электрону некоторую эффективную температуру T_{ef} . Оценить T_{ef} можно из величины $G_{\text{tr}}^{hv}(0)$ в нулевом поле по соотношению, аналогичному (62),

$$G_{\text{tr}}^{hv}(0) = G_{\text{tr}}^0 \int_0^{\infty} F_{\text{tr}}(r) \exp\left(\frac{-e^2}{ek_B T_{\text{ef}} r}\right) dr. \quad (63)$$

Расчет зависимости T_{ef} от энергии кванта отбеливающего света⁷⁰ по соотношению (63), исходя из данных о G_{tr} (см.¹⁴³) в предположении, что функция $F_{\text{tr}}(r)$ экспоненциальная с параметрами $b = 105$ Å и $G_{\text{tr}}^0 = 0.8$ (см.³²), показывает: при $h\nu < 0.6$ эВ величина T_{ef} мало отличается от температуры среды, при увеличении $h\nu$ значение T_{ef} сначала быстро растет, а затем при $1.0 < h\nu < 2.5$ эВ практически не изменяется и соответствует ~ 140 К. Удовлетворительное согласие расчетов и экспериментальных данных для T_{ef} при $h\nu < 0.8$ эВ достигалось при $E_t = 0.5 \pm 0.1$ эВ. Слабое изменение T_{ef} с ростом $h\nu$ при $h\nu > 0.1$ эВ может быть связано с предполагаемым¹³⁸ резким увеличением скорости потерь энергии электрона на возбуждение внутримолекулярных колебаний в области кинетической энергии электрона ~ 0.4 эВ.¹⁵⁰

Возможность использования формулы Онзагера можно было бы оправдать тем, что фотоосвобожденный электрон испытывает большое число захватов ловушками (~ 200), прежде чем уйдет из «кулоновской ямы» своего иона. Действительно, в рамках модели Онзагера ϕ не зависит от механизма перемещения частиц. По существу, вероятность разделения пары определяется конкуренцией двух процессов: диффузионным движением частицы за время перехода между локализованными состояниями, приводящего в среднем к «убеганию» частицы от центра, и ее смещением к центру в результате дрейфа в кулоновском поле иона за то же время. Первый процесс можно охарактеризовать средним квадратом расстояния между последовательными локализованными состояниями (l_s^2), второй — средним смещением частицы за время перехода между локализованными состояниями в единичном поле Δ . Для термализованной частицы отношение этих величин

$$\frac{l_s^2}{\Delta} = 6 \frac{k_B T}{e} \quad (64)$$

соответствует соотношению Эйнштейна

$$\frac{D}{\mu} = \frac{k_B T}{e},$$

поскольку коэффициент диффузии $D = l_s^2/6\tau$, а дрейфовая подвижность $\mu = \Delta/\tau$, где τ — время перехода между локализованными состояниями.

Однако участие в процессе миграции нетермализованных частиц, казалось бы, должно нарушать уравнение (64). Чтобы избежать этого противоречия, предложено^{53, 126, 127, 151} определять эффективную температуру соотношением

$$T_{\text{ef}} = \frac{e}{6k_B} \frac{l_s^2}{\Delta}. \quad (65)$$

Такой подход позволяет на основании данных о G_{tr}^{hv} , полученных при длительном отбелывании облученных образцов, определить отношение l_s^2/Δ и при известной величине Δ найти l_s^2 . Оценка нижней границы дает $l_s \simeq 20$ Å (см.¹⁵¹) на основании результатов исследования⁷⁰.

Более детальный подход к описанию процесса разделения, основанный на применении модели двух состояний, применен в статье¹²⁶. Средняя квадратичная длина термализации в 3-метилпентане (l_{hot}) оценена в ~ 49 Å, среднеквадратичный пробег термализованного предшественника электрона — $l_0 \simeq 45$ Å, среднеквадратичная длина сольватации — $l_s = (l_{\text{hot}}^2 + l_0^2)^{1/2} \simeq 66$ Å, эффективная температура $T_{\text{ef}} \simeq 169$ К. Отметим следующее: если считать, что приведенные в работах^{144, 152} оценки относятся не к l_{hot} (как утверждают авторы), а к l_s , то величины l_s , приведенные в исследовании¹²⁶ согласуются также с оценками ~ 80 Å для 3-метилпентана (инжекция электронов при 77 К)¹⁴⁴ и ~ 65 Å для метилциклогексана (термолюминесценция).¹⁵²

Определенная в статье¹²⁶ среднеквадратичная длина термализации электронов в 3-метилпентане согласуется также с экспериментальными данными по термализации низкоэнергетических электронов (20–60 Å) в жидких углеводородах с низкой подвижностью электронов. Для получения этих данных использовались разные методы: фотоэмиссия из металлов в жидкость,¹⁵³ перенос электронов через тонкие пленки,¹⁵⁴ фотоионизация жидких растворов.^{155–159} Указанная величина близка также к аналогичной величине для водных растворов,^{160, 161} хотя ее монотонный рост при повышении энергии электронов, обнаруженный в более поздней работе,¹⁶² выходит за расчетные пределы ошибки¹²⁶ в области энергий электронов 0.5–2 эВ.

Если принять, что электроны, генерированные ионизирующим излучением, локализуются подобно фотоосвобожденным электронам, то для определения $f_0(r)$ из уравнений (54) и (55) необходимы только данные о начальном распределении термализованных электрон-ионных пар и о величине $\mu_0\tau_0$. Наилучшее согласие с экспериментальными результатами достигнуто в работе⁵³ при использовании в расчете распределения захваченных электронов $f_0(r)$, соответствующего начальному распределению термализованных пар, и состоящему из двух частей: функции Гаусса с максимумом при 20 Å и полушириной 35 Å и экспоненциальной функции, начинающейся при 240 Å с параметром 70 Å (при этом общая плотность второй части составляет $\sim 5\%$). Аналогичные распределения пар по длинам термализации с высокой плотностью в начале и длинным «хвостом» предлагались и ранее для интерпретации данных по выходу свободных ионов в жидких углеводородах^{19, 163} и для описания кинетики рекомбинационной люминесценции в стеклах.⁸³

Литература

1. A.Hummel. *Can. J. Phys.*, **68**, 858 (1990)
2. A.Hummel. In *Advances in Radiation Chemistry. V.4.* (Eds M.Burton, J.L.Magee). Wiley, New York, 1974. P.1
3. Б.С.Яковлев. *Успехи химии*, **48**, 1153 (1979)
4. B.S.Yakovlev, L.V.Lukin. *Adv. Chem. Phys.*, **60**, 99 (1985)

5. A.Mozumder. In *Advances in Radiation chemistry. V.1.* (Eds M.Burton, J.L.Magee). Wiley, New York, 1969. P.1
6. A.Mozumder. *J. Chem. Phys.*, **55**, 3020 (1970)
7. G.R.Freeman. *Can. J. Phys.*, **68**, 655 (1990)
8. J.L.Magee. *Can. J. Phys.*, **68**, 853 (1990)
9. В.А.Андреев, М.В.Курик, С.Нешпурек, Э.А.Силинш, В.И.Сугаков, Л.Ф.Тауре, Е.Л.Франкевич, В.Чапек. *Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Перенос, захват, спиновые эффекты.* (Под ред. Э.А.Силинша). Зинатне, Рига, 1992, С.363
10. E.L.Frankevich, B.S.Yakovlev. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **6**, 281 (1974)
11. А.П.Тютнев, А.В.Ванников, Г.С.Мингалеев. *Радиационная электрофизика органических диэлектриков.* Энергоатомиздат, Москва, 1989
12. L.Kevan. In *Advances in Radiation chemistry. V.4.* (Eds M.Burton, J.L.Magee). Wiley, New York, 1974. P.181
13. T.Goulet, I.Mattel, J.-P.Jay-Gerin. *Can. J. Phys.*, **68**, 912 (1990)
14. Yu.A.Berlin. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **8**, 305 (1976)
15. L.Onsager. *Phys. Rev.*, **54**, 554, (1938)
16. J.Terlecki, J.Fiutak. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **4**, 469 (1972)
17. A.Mozumder. *J. Chem. Phys.*, **55**, 3026 (1971)
18. G.Ramananan, N.Gee, G.R.Freeman. *Can. J. Phys.*, **68**, 925 (1990)
19. N.Gee, G.R.Freeman. *Can. J. Phys.*, **68**, 930 (1990)
20. G.R. Freeman. *Kinetics of Nonhomogeneous Processes.* (Ed. G.R.Freeman). Wiley-Interscience, New York, 1987
21. R.Schiller, S.Vass. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **7**, 193 (1975)
22. W.F.Schmidt, A.O.Allen. *J. Phys. Chem.*, **72**, 3730 (1968)
23. K.Fueki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2236 (1975)
24. J.P.Dodelet, P.G.Fuochi, G.R.Freeman. *Can. J. Chem.*, **50**, 1617 (1972)
25. J.P.Dodelet, K.Schinsaka, U.Korsch, G.R.Freeman. *J. Chem. Phys.*, **59**, 2376 (1973)
26. A.Hummel. In *Kinetics of Nonhomogeneous Processes.* (Ed. G.R.Freeman) Wiley, New York, 1987. P.215
27. M.R.Ronayne, J.P.Guarino, W.H.Hamill. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4230 (1962)
28. J.P.Guarino, W.H.Hamill. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 777 (1964)
29. D.R.Smith, J.J.Pieroni. *Can. J. Chem.*, **43**, 2141 (1965)
30. Г.Ф.Новиков, Б.С.Яковлев. *Оптика и спектроскопия*, **39**, 93 (1975)
31. J.B.Gallivan, W.H.Hamill. *J. Chem. Phys.*, **44**, 1279, 2378 (1966)
32. D.W.Skelly, W.H.Hamill. *J. Chem. Phys.*, **44**, 2891 (1966).
33. J.Lin, K.Tsuji, F.Williams. *J. Am. Chem.Soc.*, **90**, 2766 (1968)
34. N.V.Klassen, H.A.Gillis, D.C.Walker. *J. Chem. Phys.*, **55**, 1979 (1971)
35. H.Hase, T.Higashimura, M.Ogasawara. *Chem. Phys. Lett.*, **16**, 214 (1972)
36. W.H.Hamill. *J. Chem. Phys.*, **53**, 473 (1970)
37. J.R.Miller, J.E.Willard. *J. Phys. Chem.*, **76**, 2341 (1972)
38. M.Magat. In *International Discussion on Progress and Problems in Contemporary Radiation Chemistry. V.2.* Prague, 1971. P.423
39. L.Kevan. *J. Phys. Chem.*, **76**, 3830 (1972)
40. Г.Ф.Новиков, Б.С.Яковлев. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **7**, 479 (1975)
41. N.V.Klassen, H.A.Gillis, G.G.Teather. *J. Phys. Chem.*, **76**, 3847 (1972)
42. G.V.Buxton, G.A.Salmon, J.L.Gebicki. *Radiat. Phys. Chem.*, **6**, 397 (1981)
43. G.V.Buxton. In *Radiation Chemistry, Principles and Application.* (Eds Farahataziz, M.A.J.Rodgers). VHC Publishers, New York, 1987. P.321
44. T.B.Truong, A.Bernas. *J. Phys. Chem.*, **76**, 3894 (1972)
45. T.Shida, S.Iwata, T.Watanabe. *J. Phys. Chem.*, **76**, 3683 (1972)
46. M.Burton, K.Funabashi. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **9**, 153 (1969)
47. R.Lugo, P.Delahay. *J. Chem. Phys.*, **57**, 2122 (1972)
48. A.Bernas, D.Grand, T.B.Truong. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 759 (1972)
49. S.A.Rice, L.Kevan. *J. Phys. Chem.*, **81**, 847 (1977)
50. K.Funabashi, N.Okabe, T.Kimura, K.Fueki. *J. Chem. Phys.*, **75**, 1576 (1981)
51. N.Okabe, T.Kimura, K.Fueki. *Can. J. Chem.*, **61**, 2789 (1983)
52. T.Kimura, K.Hirao, N.Okabe, K.Fueki. *Can. J. Chem.*, **62**, 64 (1984)
53. B.S.Yakovlev. *Radiat. Phys. Chem.*, in press (1994)
54. T.Huang, L.Kevan. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3122 (1973)
55. Е.Л.Франкевич. *Успехи химии*, **35**, 1161 (1966)
56. K.Funabashi. In *Advances in Radiation Chemistry. V.4.* (Eds M.Burton, J.L.Magee). Wiley, New York, 1974. P.103
57. В.Л.Тальрозе. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 369 (1959)
58. Б.С.Яковлев, Е.Л.Франкевич. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 402 (1966)
59. Г.Ф.Новиков, К.К.Аметов, Б.С.Яковлев. *Химия высоких энергий*, **16**, 555 (1982)
60. К.К.Аметов, Г.Ф.Новиков, Б.С.Яковлев. *Химия высоких энергий*, **12**, 377 (1978)
61. K.Funabashi, D.Herley, M.Burton. *J. Chem. Phys.*, **43**, 3939 (1965)
62. M.Burton, M.Dillon, R.Rein. *J. Chem. Phys.*, **41**, 2228 (1964)
63. J.Boustead. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **319**, 237 (1970)
64. B.S.Yakovlev, K.K.Ametov, G.F.Novikov. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **11**, 219 (1978)
65. J.Bullot, D.Ceccaldi, H.Szwarc. *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 528 (1975)
66. D.Ceccaldi. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **8**, 539 (1976)
67. G.F.Novikov, B.S.Yakovlev. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **8**, 517 (1976)
68. Б.С.Яковлев, Г.Ф.Новиков. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **7**, 679 (1975)
69. G.Dolivo, T.Gaumann. *Radiat. Phys. Chem.*, **10**, 207 (1977)
70. B.S.Yakovlev, K.K.Ametov, G.F.Novikov. *Radiat. Phys. Chem.*, **11**, 77 (1978)
71. А.К.Пикаев. *Современная радиационная химия. Радиоллиз газов и жидкостей.* Наука, Москва, 1986
72. M.Magat. *Ber. Bun. Phys. Chem.*, **75**, 666 (1971)
73. T.Ohmura, H.Ohmura. *Phys. Rev.*, **118**, 154 (1960)
74. K.Funabashi, Y.Maruyama. *J. Chem. Phys.*, **55**, 4494 (1971)
75. J.Jortner. *Ber. Bun. Phys. Chem.*, **75**, 696 (1971)
76. P.A.Narayana, L.Kevan. *J. Chem. Phys.*, **65**, 3379 (1976)
77. В.Г.Никольский, Н.Я.Бубен. *Докл. АН СССР*, **134**, 134 (1960)
78. X.C.Багдасарьян, Р.Н.Милютинская, Ю.В.Ковалев. *Химия высоких энергий*, **1**, 127 (1967)
79. М.В.Алфимов, В.Г.Никольский, Н.Я.Бубен. *Кинетика и катализ*, **5**, 268 (1964)
80. K.Funabashi, G.Hebert, J.L.Magee. *J. Chem. Phys.*, **75**, 3221 (1971)
81. L.Kevan. *Act. Chim. Biol. Radiat.*, **15**, 81 (1971)
82. J.A.Leone, W.H.Hamill. *J. Chem. Phys.*, **49**, 2544 (1968)
83. U.Bruhlmann, J.R.Huber. *J. Phys. Chem.*, **81**, 386 (1977)
84. К.К.Аметов, Б.С.Яковлев. *Химия высоких энергий*, **12**, 471 (1978)
85. Г.Ф.Новиков, Л.И.Новикова, Б.С.Яковлев. *Химия высоких энергий*, **14**, 8 (1980)
86. B.S.Yakovlev, L.I.Novikova, G.F.Novikov. *Radiat. Phys. Chem.*, **15**, 355 (1980)
87. Л.И.Новикова, К.К.Аметов, Б.С.Яковлев. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **6**, 15 (1974)
88. B.Brocklehurst. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **6**, 483 (1974)
89. A.Mozumder, M.Tachia. *J. Chem. Phys.*, **62**, 979 (1975)
90. O.A.Anisimov, A.M.Raitsimiring, Yu.N.Molin. In *4-th Int. Conf. Positron Annihilation.* Helsingor, Denmark, 1975. P.32
91. K.K.Ametov, E.L.Frankevich, G.F.Novikov, B.S.Yakovlev. *Can. J. Chem.*, **11**, 2063 (1977)
92. G.R.Freeman. In *Kinetics of Nonhomogeneous Processes.* (Ed. G.R.Freeman). Wiley-Interscience, New York, 1987
93. J.L.Magee. *Chattergee in Kinetics of Nonhomogeneous Processes.* (Ed. G.R.Freeman). Wiley-Interscience, New York, 1987
94. H.T.Davis, R.G.Brown. *Adv. Chem. Phys.*, **31**, 329 (1975)
95. J.R.Miller. *Science*, **189**, 221 (1975)
96. K.I.Zamaraev, R.F.Khairutdinov. *Chem. Phys.*, **4**, 181 (1974)
97. K.Oka, H.Yamazaki, Y.Hatano. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 1107 (1975)
98. А.А.Белый, А.А.Овчинников. *Химия высоких энергий*, **4**, 346 (1967); **5**, 331 (1971)
99. T.Ichikawa, H.Yoshida, K.Hayashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2685 (1975)
100. V.I.Goldanskii, L.I.Trakhtenberg, V.N.Flerov. *Tunneling Phenomena in Chemical Physics.* Gordon and Breach, New York, 1989
101. А.И.Михайлов. *Докл. АН СССР*, **197**, 186 (1971)
102. V.A.Benderskii, V.I.Goldanskii. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **11**, 1 (1992)

103. В.И.Гольдманский. Докл. АН СССР, **124**, 1261; **127**, 1037 (1959)
104. F.Kieffer, C.Laporse-Meyer, J.Rigaut. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **6**, 79 (1974)
105. Г.Ф.Новиков, К.К.Аметов, Б.С.Яковлев. *Химия высоких энергий*, **7**, 136 (1973)
106. S.J.Rzad, P.P.Infelta, J.Warman, R.H.Schuller. *J. Chem. Phys.*, **52**, 3971 (1970)
107. J.H.Vaxendale, G.Bell, P.Wardman. *Chem. Phys. Lett.*, **12**, 347 (1971)
108. Е.Л.Франкевич, Е.И.Балабанов. *Физика твердого тела*, **7**, 1667 (1965)
109. Е.Л.Франкевич, Б.С.Яковлев. *Журн. физ. химии*, **40**, 1617 (1966)
110. Е.Л.Франкевич. *Химия высоких энергий*, **1**, 572 (1967)
111. Б.С.Яковлев, Г.Ф.Новиков. *Физика твердого тела*, **174**, 3070 (1975)
112. Г.Ф.Новиков, Б.С.Яковлев. *Химия высоких энергий*, **19**, 282 (1985)
113. К.К.Аметов, G.F.Novikov, B.S.Yakovlev. *Radiat. Phys. Chem.*, **10**, 43 (1977)
114. M.C.Sauer, jr., A.D.Trifunac, R.Cooper, L.D.Meise. *Chem. Phys. Lett.*, **92**, 178 (1982)
115. K.H.Schmidt. *Chem. Phys. Lett.*, **103**, 129 (1983)
116. A.V.Tolmachev, B.S.Yakovlev. *Chem. Phys. Lett.*, **113**, 99 (1985)
117. J.Noolandi, K.M.Hong. *Chem. Phys. Lett.*, **58**, 575 (1978)
118. K.M.Hong, J.Noolandi. *J. Chem. Phys.*, **68**, 5172 (1978)
119. A.C.Albrecht. In *International Discussion on Progress and Problems. In Contemporary Radiation Chemistry. V.2. Prague, 1971. P.331*
120. А.В.Шеленин, А.П.Тютнев. В кн. *Тр. ВНИИЭМ. Т.69. Москва, 1982. С.88*
121. Л.В.Лукин, А.В.Толмачев, Б.С.Яковлев. *Хим. физика*, **4**, 367 (1985)
122. A.V.Tolmachev, W.M.Bartczak, J.Kroh. In *The Xth International Conference on Dielectric Liquids. Grenoble, France, 1990. P.80*
123. Л.В.Лукин, А.П.Чалов, Б.С.Яковлев. *Хим. физика*, **12**, 1242 (1993)
124. G.C.Abell, K.Funabashi. *J. Chem. Phys.*, **58**, 1079 (1973)
125. H.Sano, A.Mozumder. *J. Chem. Phys.*, **66**, 689 (1977)
126. B.S.Yakovlev. *Radiat. Phys. Chem.*, **40**, 37 (1992)
127. B.S.Yakovlev. *Chem. Phys. Lett.*, in press (1994)
128. A.Mozumder. *Radiat. Phys. Chem.*, **32**, 287 (1988)
129. A.A.Balakin, B.S.Yakovlev. *Chem. Phys. Lett.*, **66**, 299 (1979)
130. J.Jortner, N.R.Kestner. In *Electron in Fluids. (Eds J.Jortner, N.R.Kestner). Springer-Verlag, Berlin. 1973. P.1*
131. R.Schiller, S.Vass. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **6**, 223 (1974)
132. J.E.Willard. *J. Phys. Chem.*, **79**, 2966 (1975)
133. K.Fueki, D.-F.Feng, L.Kevan. *J. Phys. Chem.*, **80**, 1381 (1976)
134. G.A.Kenney-Wallace. *Can. J. Chem.*, **55**, 2009 (1977)
135. L.Kevan. *J. Phys. Chem.*, **84**, 1232 (1980)
136. D.C.Wolker. *J. Phys. Chem.*, **84**, 1140 (1980)
137. J.Rips, R.J.Silbey. *J. Chem. Phys.*, **94**, 4495 (1991)
138. A.Mozumder, J.L.Magee. *J. Chem. Phys.*, **47**, 939 (1967)
139. Б.С.Яковлев. *Изв. АН Латв.ССР. Сер. физ. тех. наук*, 31 (1981)
140. P.Langevin. *C.R. Acad. Sci.*, **134**, 533 (1902)
141. J.Kroh, R.Leszczynski, J.Mayer. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **8**, 247 (1976)
142. J.Kroh, E.Hankiewer, J.Piekarska. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **8**, 289 (1976)
143. К.К.Аметов, Г.Ф.Новиков, Б.С.Яковлев. *Физика твердого тела*, **18**, 3720 (1976)
144. J.Bulot. *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 216 (1974)
145. A.Bernas, J.Blais, M.Gauthier, D.Grand, T.B.Truong. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **6**, 401 (1974)
146. M.Kongshoug, J.Moan, B.Bockmann, H.Hovik. *Chem. Phys. Lett.*, **47**, 225 (1977)
147. K.Harada, M.Irie, H.Yoshida. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **8**, 331 (1976)
148. K.D.Cadogan, A.C.Albrecht. *J. Chem. Phys.*, **51**, 2710 (1969)
149. M.Tanaka, K.Fueki. *J. Phys. Chem.*, **77**, 2524 (1973)
150. A.A.Balakin, I.A.Boriev, E.L.Frankevich, L.V.Lukin, B.S.Yakovlev. *Can. J. Chem.*, **55**, 2156 (1977)
151. Б.С.Яковлев. *Химия высоких энергий*, **15**, 435 (1981)
152. M.Gauthier-Bodard, J.Bulot. *Ber. Bun. Phys. Chem.*, **72**, 348 (1968)
153. R.A.Holroyd, B.K.Dietrich, H.A.Schwarz. *J. Phys. Chem.*, **76**, 3794 (1972)
154. Y.C.Chang, J.Berry. *J. Chem. Phys.*, **61**, 2727 (1974)
155. H.T.Choi, D.C.Sethi, C.L.Braun. *J. Chem. Phys.*, **77**, 6027 (1982)
156. I.Gyorgy, G.R.Freeman. *J. Chem. Phys.*, **86**, 681 (1987)
157. A.M.Brealy, D.D.McDonald. *Chem. Phys. Lett.*, **155**, 83 (1989)
158. W.F.Schmidt, M.C.Sauer, jr., Y.Lu, A.Lin. *J. Phys. Chem.*, **94**, 244 (1990)
159. Y.Hirato, N.Mataga. *J. Phys. Chem.*, **95**, 1640 (1991)
160. А.М.Райцимринг, С.Д.Бабенко, Г.И.Величко, А.Г.Кривенко, В.А.Бендерский, А.А.Овчинников, Ю.Д.Цветков. Докл. АН СССР, **247**, 627 (1979)
161. C.D.Jonah, A.C.Chernovitz. *Can. J. Phys.*, **68**, 935 (1990)
162. V.V.Konovalev, A.M.Raitsimring, Yu.D.Tsvetkov. *Rad. Phys. Chem.*, **32**, 623 (1988)
163. J.P.Dodelet, K.Schinsaka, G.R.Freeman. *Can. J. Chem.*, **54**, 744 (1976)

THE GEMINATE ELECTRON-ION PAIRS GENERATED BY IONISING RADIATION IN NONPOLAR HYDROCARBON GLASSES. THE RECOMBINATION, POLARISATION AND SEPARATION PROCESSES

B.S.Yakovlev (deceased), G.F.Novikov

Institute of Chemical Physics Energy Problems (Branch), Russian Academy of Sciences

12432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences

12432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515-3588

Nonpolar hydrocarbons, being at low temperatures in a glass state, are the 'classic' model system to study nonpolar organic molecules radiolysis peculiarities due to their accessibility to investigations by optic and electric methods. Presently a great deal of experimental data has been collected for the hydrocarbon glasses, what permits one to make some quantitative estimations of applicability of various theories. Between these substances 3-methylpentane takes up a special place. In the review the recombination, polarisation and separation of electron-ion pairs generated by ionising radiation.

Bibliography — 163 references.

Received 12th March 1994