

**ФОТОХИМИЯ**

УДК 541.15+537.29

**О ВОЗМОЖНОСТИ ИДЕНТИФИКАЦИИ  
МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ КАТИОНОВ  
С ПОМОЩЬЮ ТУШЕНИЯ РЕКОМБИНАЦИОННОЙ  
ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ**

© 1996 г. С. В. Анищик, В. И. Боровков, О. А. Анисимов

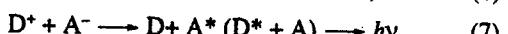
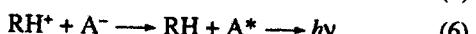
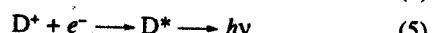
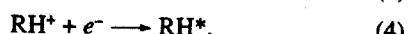
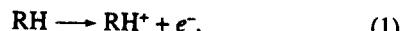
*Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3*

Поступила в редакцию 20.03.95 г.  
После доработки 06.07.95 г.

Предложен способ экспериментальной проверки гипотезы о существовании механизма быстрого образования вторичных катион-радикалов в разбавленных органических растворах с помощью тушения рекомбинационной флуоресценции электрическим полем. Для подтверждения способа проведено моделирование методом Монте-Карло временных профилей тушения в различных условиях. Показано, что профиль существенно зависит от механизма образования вторичных катионов и концентрации акцепторов. В то же время отмечается малая чувствительность профиля тушения к форме и параметру начального распределения по расстояниям в парах, а также к плотности тока.

**ВВЕДЕНИЕ**

Как известно, на первичных стадиях радиолиза разбавленных органических растворов акцепторов электронов (A) и дырок (D) образуются катион- и анион-радикалы акцепторов. Возникновение таких вторичных ион-радикалов подтверждено многочисленными экспериментами, выполненными в 60–70-х годах. Тогда же была сформулирована, ставшая впоследствии канонической, схема образования вторичных ион-радикальных пар и их рекомбинации:



где RH – молекула растворителя.

Излучательная дезактивация возбужденных молекул A\* и D\* сопровождается так называемой рекомбинационной флуоресценцией. Исследование рекомбинационной флуоресценции, в том числе времязарешенной, стало действенным инструментом исследования первичных механизмов радиолиза.

В 70–80-х годах были проведены исследования воздействия магнитных и СВЧ-полей на рекомбинационную флуоресценцию [1–3]. В этих рабо-

тах участие в парной рекомбинации частиц D<sup>+</sup> и A<sup>-</sup> было подтверждено прямой регистрацией их спектров ЭПР в процессе рекомбинации. В то же время изучение магнитных эффектов в рекомбинационной флуоресценции поставило под сомнение универсальность диффузионно-контролируемой реакции (2), как источника катион-радикала добавки D<sup>+</sup>. Анализ результатов этих экспериментов привел к заключению [4], что во многих случаях образование D<sup>+</sup> происходит значительно быстрее, чем это можно ожидать в соответствии с реакцией (2).

Один из возможных механизмов быстрого образования катионов D<sup>+</sup> обсуждался в работе [5]. Он основан на гипотезе, выдвинутой в работах [6–9]. Согласно этой гипотезе, предшественником RH<sup>+</sup> является высокоподвижная дырка, причем подвижность ее в углеводородах типа  $\alpha$ -гептана и циклогексана составляет 0.01–0.02 см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> [6]. В отсутствие растворенных веществ дырка мигрирует путем передачи электрона дырке от соседней молекулы углеводорода. При этом на отдельной молекуле она находится ~10<sup>-12</sup> с [8]. Как следует из результатов работ [8, 9], время жизни высокоподвижной дырки в  $\alpha$ -гептане при комнатной температуре составляет менее 10<sup>-9</sup> с. При большем времени такая дырка трансформируется в “массивный” катион-радикал RH<sup>+</sup> с обычной подвижностью. В присутствии акцептора D высокоподвижная дырка может реагировать с ним, образуя D<sup>+</sup>. Участием высокоподвижной дырки в образовании D<sup>+</sup> авторы работ [7–9] объясняют высокие скорости реакций типа (2).

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИДЕНТИФИКАЦИИ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ

441

Другим механизмом быстрого образования катионов  $D^+$  может быть ионизация пенниговского типа, привлекаемая для объяснения механизмов ионизации в газах [10]



где  $RH^{**}$  – высоковозбужденное состояние молекулы растворителя. Если радиус взаимодействия  $RH^{**}$  и  $D$  в реакции (2a) и скорость диффузии  $RH^{**}$  велики, то за короткое время жизни  $RH^{**}$  в жидким углеводороде образуется значительное количество катионов  $D^+$ . Миграция энергии в случае образования экситона Ванье может происходить значительно быстрее, чем диффузия молекулярной частицы, обеспечивая высокую скорость реакции (2a). Высокие значения констант скорости переноса энергии в жидким циклогексане были получены в работах [11–15]. В работе [14] для объяснения этого привлекалась гипотеза об участии в таком переносе высоковозбужденных состояний растворителя  $RH^{**}$ .

Экспериментальная проверка механизма быстрого образования  $D^+$  наталкивается на значительные трудности. В частности, магниточувствительные методы дают лишь косвенную информацию о механизмах образования  $D^+$ , поскольку спиновая эволюция в рекомбинирующих ион-радикальных парах происходит за десятки наносекунд, в то время как процесс (2a) происходит, по-видимому, в субнаносекундном диапазоне.

Возможность исследования процессов типа (2a) предоставляет метод тушения рекомбинационной флуоресценции электрическим полем [16]. В этом случае воздействие поля, уменьшая вероятность парной рекомбинации, будет сказываться на любом рекомбинационном процессе (4)–(7) независимо от скорости его протекания.

Как было показано в работе [16], временной профиль кривой тушения существенно зависит от подвижности рекомбинирующих частиц. Эффект тушения полем нарастает тем быстрее, чем выше подвижность. Учитывая это, можно ожидать, что в случае многостадийного процесса типа (1)–(7), в котором подвижность частиц меняется при переходе от одной стадии к другой, временной профиль кривой тушения электрическим полем будет зависеть от времени протекания отдельных стадий процесса. В частности, существенно различный профиль электрического эффекта можно ожидать для ситуации, описываемой канонической схемой (1)–(7), и в случае замены реакций (1)–(2) альтернативной реакцией (2a).

В связи с сказанным выше целью настоящей работы явилось моделирование методом Монте-Карло разрешенных во времени эффектов электрического поля в рекомбинационной флуоресценции.

Кроме конкретной задачи о поиске критериев выяснения механизмов образования вторичных катионов, такое моделирование позволяет выяснить чувствительность эффектов электрического поля к таким важным параметрам трека, как плотность ионизации и вид функции распределения по начальным расстояниям при ионизации.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Скорость рекомбинации  $I(t)$  рассчитывалась в предположении о диффузионно-дрейфовом движении электронов и ион-радикалов как классических частиц. Расчет производился методом Монте-Карло, описанным ранее [17]. На первом шаге производилась генерация начальной конфигурации. Затем все заряды сдвигались с шагом по времени  $\Delta t$ , причем диффузионный и дрейфовый сдвиги полагались аддитивными. На каждом шаге контролировалось расстояние между положительными и отрицательными зарядами. Если оно было меньше радиуса рекомбинации  $R$ , считалось, что пара исчезла, и определялось время до рекомбинации. При расчете в присутствии акцепторов положительного и отрицательного зарядов на каждом шаге контролировался захват частиц. Процесс продолжался до исчезновения всех зарядов, либо до истечения заданного времени. Затем генерировалась новая стартовая конфигурация, и проводился новый цикл расчета. Для получения необходимого отношения сигнала к шуму требовалось проведение  $10^6$ – $10^7$  циклов.

Начальная конфигурация заряженных частиц создавалась следующим образом. Для расчета  $N$  пар вначале случайным образом помещались  $N$  положительно заряженных частиц внутри сферы радиуса  $R_B$ . Затем около каждого положительно заряда сферически симметрично располагался отрицательный заряд с функцией распределения  $f_0(r)$  по расстояниям.

Сдвиг зарядов  $\Delta x$  за время  $\Delta t$  вычислялся в виде суммы дрейфового и диффузионного смещения:  $\Delta x = \Delta x_Q + \Delta x_D$ , где  $\Delta x_Q = \mu E \Delta t$  – дрейфовый сдвиг частицы с подвижностью  $\mu$  под действием поля  $E$ , являющегося суммой кулоновского поля остальных зарядов и внешнего электрического поля;  $\Delta x_D = \sqrt{6D\Delta t} n$  – диффузионное смещение,  $D$  – коэффициент диффузии,  $n$  – случайный вектор, компонентами которого являются случайные числа, равномерно распределенные от  $-1$  до  $1$ .

Для повышения скорости счета шаг по времени  $\Delta t$  изменялся в зависимости от расстояния между частицами. Для  $j$ -го типа пар частиц (например, электрон–электрон или катион–электрон) на каждом шаге эволюции вычислялся временной интервал  $\Delta t_j = \beta r_{min}$ , где  $r_{min}$  – минимальное расстояние между частицами в парах данного

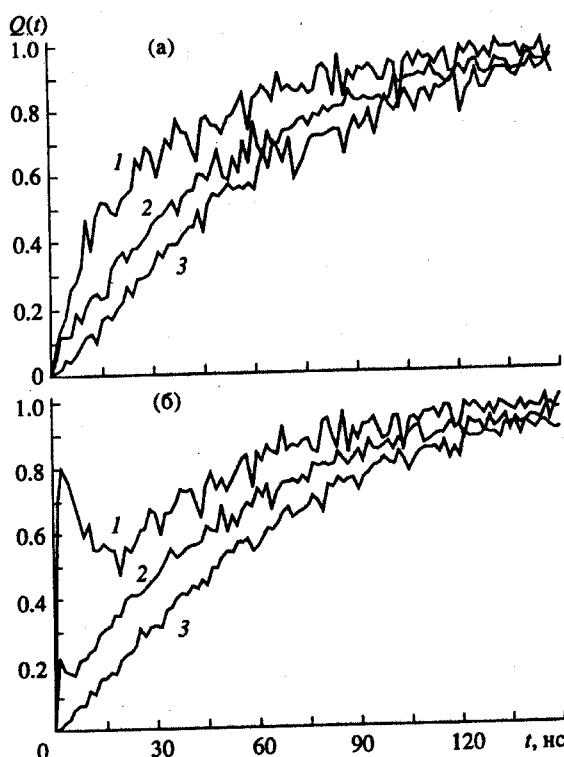


Рис. 1. Временная зависимость эффективности тушения рекомбинационной флуоресценции электрическим полем в случае канонического механизма образования вторичных катион-радикалов (а) и быстрого образования катион-радикалов (б), рассчитанная для геминальной рекомбинации изолированных пар с начальной функцией распределения по расстояниям  $f_0(r) = \frac{1}{d} e^{-r/d}$  при  $d = 6$  нм. Концентрации акцепторов  $10^{-4}$  (1),  $10^{-3}$  (2) и  $10^{-1}$  моль/л (3).

типа,  $\beta_j$  – эмпирический параметр, зависящий от взаимной подвижности частиц в данной паре. Интервал  $\Delta t$  полагался равным минимальному значению из всех  $\Delta t_j$ .

Захват частиц рассчитывался путем сравнения случайного числа, равномерно распределенного от 0 до 1, с вероятностью захвата, вычисленной в предположении о диффузионно-контролируемой реакции с акцепторами с константой скорости  $k_S = 4\pi R_S D$ , где  $R_S$  – радиус захвата,  $D$  – сумма коэффициентов диффузии частицы и акцептора. Если случайное число оказывалось меньше значения вероятности захвата, то частица считалась захваченной. Предполагалось также, что на первом шаге эволюции частицы захватываются мгновенно с вероятностью  $\frac{4}{3}\pi R_S^3 C$ , где  $C$  – концентрация акцепторов.

Скорость рекомбинации  $I(t)$  (пропорциональная интенсивности рекомбинационной флуоресценции в случае быстрого высыпчивания возбужденных продуктов рекомбинации) определялась как количество пар, прорекомбинировавших в диапазоне времени от  $t$  до  $t + \tau$ . Величина  $\tau$  выбиралась из соображений удобства представления результатов расчетов. Эффективность тушения электрическим полем  $Q(t)$  определялась по формуле

$$Q(t) = 1 - \frac{I_E(t)}{I_0(t)},$$

где  $I_E(t)$  – скорость рекомбинации во внешнем поле с напряженностью  $E$ ,  $I_0(t)$  – скорость рекомбинации в отсутствие поля.

При расчете использовались значения параметров, характерные для гексана [18–20]: диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 1.88$ , подвижность электрона  $0.07 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , подвижность дырки растворителя  $1.1 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , подвижность ионов  $8 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ .

Радиус захвата  $R_S$  принимался равным 1 нм (согласно [21], радиус захвата электрона в гексане порядка 1.5 нм для пирана и ~0.5 нм – для 1-хлоргептана), радиус рекомбинации  $R = 1$  нм (результаты расчета слабо чувствительны к значению этого параметра). Температура принималась равной 293 К, напряженность электрического поля  $E = 36 \text{ кВ/см}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а и 1б приведены графики эффективности тушения рекомбинационной флуоресценции электрическим полем  $Q(t)$ , вычисленные для случаев канонической схемы (рис. 1а) и при быстром образовании катион-радикалов  $D^+$  по реакции (2а) (рис. 1б). В расчетах предполагалось, что реакция (2а) происходит мгновенно, а вводимая добавка являлась одновременно акцептором электронов и дырок ( $A \equiv D$ ).

Как видно из рисунков, при высокой концентрации добавки кривые  $Q(t)$  на рис. 1а и 1б практически совпадают. При понижении концентрации появляется различие хода кривых, которое становится весьма выраженным при концентрации добавки  $10^{-4}$  моль/л. Наблюдаемая зависимость профиля тушения от концентрации акцептора обусловлена тем, что при захвате электронов подвижность отрицательно заряженной частицы в рекомбинирующей паре резко уменьшается. Как уже отмечалось выше, это приводит к растягиванию во времени кривой  $Q(t)$ . При высокой концентрации акцептора, когда захват электрона происходит очень быстро, кривая  $Q(t)$  соответствует рекомбинации малоподвижных ионов. При уменьшении концентрации отрицательный заряд в рекомбинирующих парах дальше находится

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИДЕНТИФИКАЦИИ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ

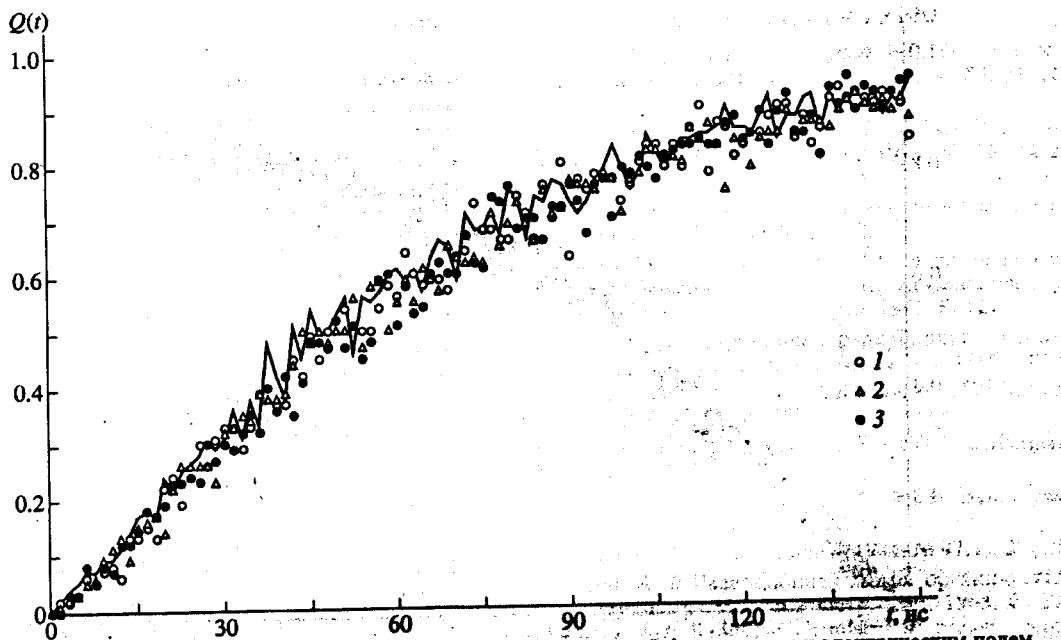


Рис. 2. Временная зависимость эффективности тушения рекомбинационной флуоресценции электрическим полем для различных плотностей ионизации в треке: шесть пар ионов в сфере радиуса  $R_B = 6$  (1), 3 (2) и 1.5 нм (3) и геминальная рекомбинация изолированных пар (сплошная линия). Начальная функция распределения по расстояниям

$$f_0(r) = \frac{1}{d} e^{-r/d} \text{ при } d = 6 \text{ нм.}$$

высокоподвижном состоянии, что приводит к более крутыму нарастанию кривой  $Q(t)$ .

Для объяснения отличия хода кривых на рис. 1а и 1б следует учесть, что вклад в рекомбинационное свечение вносят процессы (5)–(7) (в расчетах предполагался равный квантовый выход свечения в этих процессах). В процессе (5) взаимная подвижность партнеров велика, что приводит к очень кругому нарастанию кривой  $Q(t)$ . Однако в случае канонической схемы (1)–(7) вклад этого процесса в рекомбинацию незначителен, поскольку скорость захвата электрона значительно превосходит скорость образования  $D^+$  по реакции (2). В результате кривые  $Q(t)$  соответствуют в основном процессам рекомбинации малоподвижных ионов (6) и (7). В случае замены реакций (1) и (2) реакцией (2а) происходит быстрое образование  $D^+$ , что приводит к большому вкладу реакции (5) в рекомбинацию при низких концентрациях акцепторов. Соответствующие кривые 1 и 2 на рис. 1б резко немонотонно нарастают.

Приведенные данные позволяют сделать вывод о принципиальной возможности использования экспериментов с наложением электрического поля для выяснения механизма образования катион-радикалов  $D^+$ . Конечно, следует принимать во внимание, что в реальном эксперименте может иметь место одновременное наличие обоих механизмов образования  $D^+$ . В этом случае

кривая  $Q(t)$  будет суперпозицией кривых на рис. 1а и 1б. Однако и в этом случае присутствие механизма (2а) должно приводить к резкому нарастанию начального участка кривой  $Q(t)$  при малых концентрациях акцептора.

Расчеты, результаты которых приведены выше, сделаны для случая геминальной рекомбинации изолированных пар. В то же время в реальной ситуации в зависимости от вида источника ионизирующего излучения рекомбинация происходит в треках различной плотности. В этой связи представляет интерес расчет эффективности тушения электрическим полем в таких треках. Для задачи различия механизмов (2) и (2а) учет плотности трека важен еще и потому, что перенос энергии по механизму (2а) может осуществляться на достаточно большое расстояние. При этом рекомбинация будет происходить в изолированной геминальной паре в отличие от канонического механизма (1)–(7).

На рис. 2 приведены результаты расчетов эффективности тушения  $Q(t)$  для процесса рекомбинации в блобе, состоящем из шести пар ионов с различной начальной плотностью (различным радиусом сферы  $R_B$ ). Исследовался одностадийный процесс рекомбинации тяжелых ионов. Как видно на рис. 2, в исследованном диапазоне плотности блоба ход кривых  $Q(t)$  практически идентичен и совпадает со случаем изолированной пары.

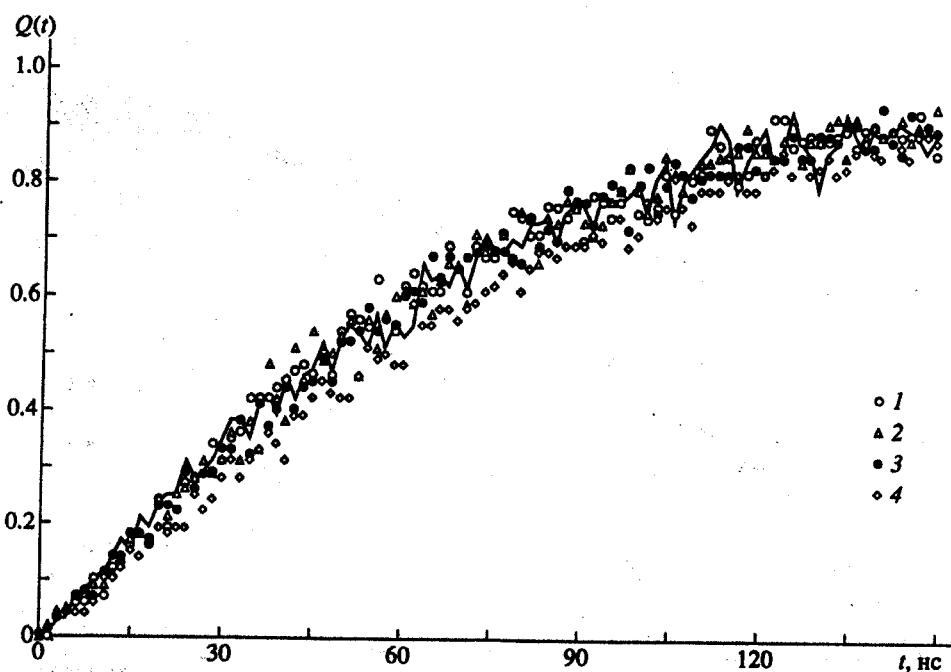


Рис. 3. Временная зависимость эффективности тушения рекомбинационной флуоресценции электрическим полем при различных начальных функциях распределения  $f_0(r)$  для геминальной рекомбинации изолированных пар.

$$f_0(r) = \frac{1}{d} e^{-r/d} \text{ при } d = 5 \text{ (1), } 6 \text{ (2), } 7 \text{ (3) и } 20 \text{ нм (4). } f_0(r) = \frac{r^2}{2d^3} e^{-r/d} \text{ при } d = 2.9 \text{ нм (сплошная линия).}$$

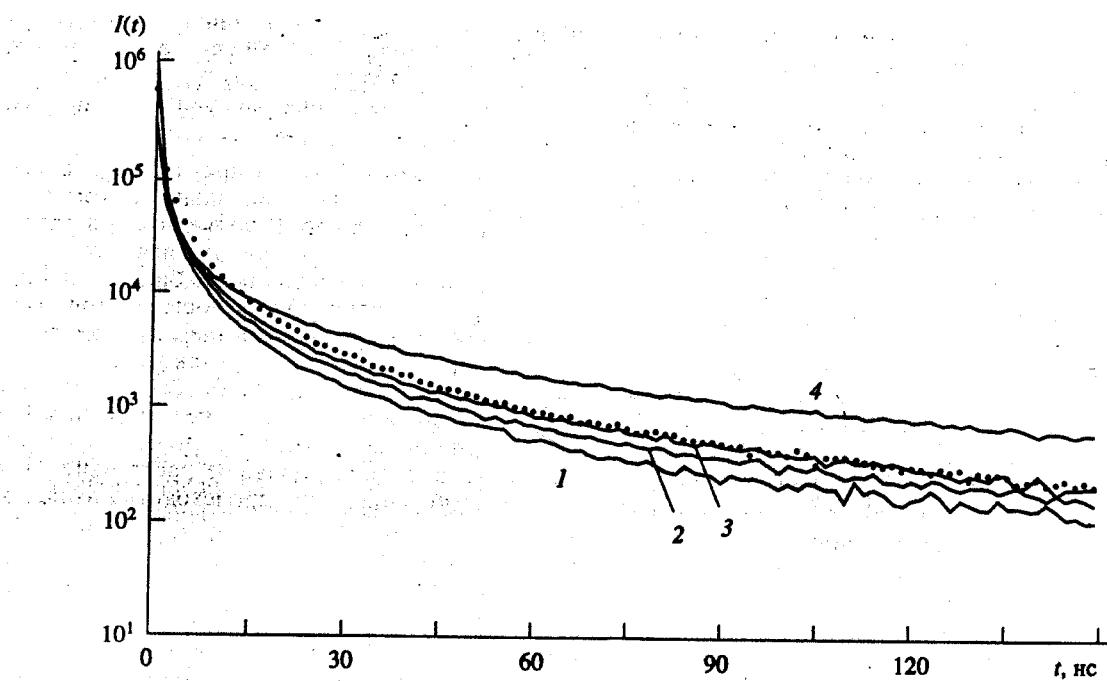


Рис. 4. Временная зависимость скорости рекомбинации  $I(t)$  при различных начальных функциях распределения  $f_0(r)$  в случае геминальной рекомбинации изолированных пар в отсутствие электрического поля. Для  $f_0(r) = \frac{1}{d} e^{-r/d}$  при  $d = 5$  (1),  $6$  (2),  $7$  (3) и  $20$  нм (4); точки – для  $f_0(r) = \frac{r^2}{2d^3} e^{-r/d}$  при  $d = 2.9$  нм.

Поскольку при ионизации пенниговского типа начальная функция распределения по расстояниям в паре может отличаться от таковой в реакции (1), представляет интерес исследовать зависимость  $Q(t)$  от параметров начального распределения по расстояниям в парах. На рис. 3 приведены зависимости  $Q(t)$  для случаев различных начальных распределений в парах. Как видно, ход кривых  $Q(t)$  практически не зависит от вида и параметров начального распределения.

Слабая зависимость  $Q(t)$  от плотности трека и от начальной функции распределения по расстояниям не противоречит экспериментальным данным по влиянию плотности трека [22] и начальной функции распределения [23] на выход свободных ионов в объем. Такие стационарные характеристики, как выход свободных ионов, являются функциями от свертки  $Q(t)$  со скоростью рекомбинации  $I(t)$ . А, как видно на рис. 4, скорость рекомбинации  $I(t)$  существенно зависит от вида и параметров начальной функции распределения  $f_0(r)$  по расстояниям в парах.  $I(t)$  зависит также и от плотности трека. Таким образом, экспериментально наблюдаемая зависимость выхода свободных ионов в объем связана с влиянием плотности трека и начальной функции распределения на кинетику рекомбинации.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проделанных расчетов свидетельствуют о критичности времязарезенных эффектов электрического поля к механизму образования вторичных катионов в облучаемых растворах акцепторов.

Показано, что такие параметры, как плотность ионизации в треке и распределение по начальным расстояниям, существенно влияющие на стационарные эффекты электрического поля, не оказывают заметного влияния на временные профили эффективности тушения. Последнее обстоятельство весьма благоприятствует идентификации упомянутых механизмов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-05017), Международного научного фонда (грант NPN 000 и NPN 300), а также фонда INTAS (грант 93-1626).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dixon R.S., Sargent F.P., Lopata V.J., Gardy E.M., Brocklehurst B. // Can. J. Chem. 1977. V. 55. № 11. P. 2093.
- Anisimov O.A., Grigoryants V.M., Molchanov V.K., Molin Yu.N. // Chem. Phys. Letters. 1979. V. 66. № 2. P. 265.
- Анисимов О.А., Молин Ю.Н. // Химия высоких энергий. 1980. Т. 14. № 4. С. 307.
- Anisimov O.A. Spin dependent phenomena in radical spur recombination. In: Abstracts of Oji Conference on spin chemistry. Tomakomai. Japan, 1991. P. 127.
- Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.
- Mehnert R., Brede O., Böls J., Naumann W. // ZfL-Mitteilungen. 1981. № 43a. S. 167.
- Mehnert R., Brede O., Naumann W. // ZfL-Mitteilungen. 1984. № 97(1). S. 109.
- Mehnert R., Brede O., Naumann W. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1984. Bd 80. № 1. S. 71.
- Naumann W. // ZfL-Mitteilungen. 1984. № 97(1). S. 115.
- Сволово А. // Радиационная химия органических соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 27. (Swallow A.J. Radiation chemistry of organic compounds. London: Pergamon Press, 1960.)
- Beck G., Thomas J.K. // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 25. P. 3856.
- Katsumura Y., Tagawa S., Tabata Y. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. № 8. P. 833.
- Helman W.P. // Chem. Phys. Letters. 1972. V. 17. № 3. P. 306.
- Luthjens L.H., de Leng H.C., Wojnarovits L., Hummel A. // ZfL-Mitteilungen, 1984. № 97(1). S. 124.
- Hirayama F., Lipsky S. Organic Scintillations and Liquid Scintillation Counting. D.L. Horroche and C.T. Peng, Eds. London: Academic Press, 1971. 528 с.
- Боровков В.И., Аницик С.В., Анисимов О.А. // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 6. С. 434.
- Lorozov V.V., Anishchik S.V., Medvedev N.N., Anisimov O.A., Molin Yu.N. // Chem. Phys. Letters. 1990. V. 167. № 1, 2. P. 122.
- Ахадов Я.Ю. Дизэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1972. 412 с.
- Schmidt W.F. // Can. J. Chem. 1977. V. 55. № 11. P. 2197.
- Sauer M.C., Jonah C.D., Naleway C.A. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 2. P. 730.
- Сараева В.В. Радиолиз углеводородов в жидкой фазе. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. С. 89.
- Holroyd R.A., Jicha D.L. // Radiat. Phys. Chem. 1982. V. 20. № 4. P. 259.
- Lee K., Lipsky S. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 8. P. 3650.