Кинетика радиационно-химических процессов:

2. Кинетика трековых процессов в жидкости. Рекомбинационно-диффузионная модель

Вопросы и консультации:
feldman@rc.chem.msu.ru

Эволюция первичных радиационно-индуцированных наноструктур в жидкости

- **Жидкость: диффузионное размывание шпор и треков в конкуренции с рекомбинацией и другими локальными химическими реакциями (*рекомбинационно-диффузионная модель*)**

$$\frac{\partial C_i(r,t)}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i - \sum_{i,j} k_{ij} C_i C_j + \sum_{j,k\neq i} k_{jk} C_j C_k - k_S C_i C_S$$

Общая кинетическая схема в системе с одним акцептором

$$X_i + X_j \rightarrow P_l$$

$$X_j + X_k \rightarrow P_m$$

$$X_i + S \rightarrow P_S$$

$X_{i,j,k}$ – «активные частицы» (по умолчанию – радикалы, но могут быть также ионы и ион-радикалы)

S - акцептор; P – продукты соответствующих реакций

Допущения: 1) в системе протекают только бимолекулярные реакции;

2) не учитываются кулоновские эффекты для заряженных частиц (справедливо при $r > r_D$

Временной диапазон применимости модели в маловязких жидкостях: 10^{-12} – 10^{-7}с

«время жизни» шпор в жидкой воде – 10 – 100 нс (до полной гомогенизации)

вероятность рекомбинации растет с ростом ЛПЭ

Механизм радиолиза воды

H_2O --/\/\-→ $H_2O^{+\cdot}$, H_2O^*, e^-

«Сверхбыстрые» реакции (процессы в субпикосекундном диапазоне)

$H_2O^{+\cdot} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^\cdot$ ($\tau \sim 10^{-13}$с)

$e^- \rightarrow e^-_{aq}$ ($\tau \sim 10^{-12}$с)

$H_2O^* \rightarrow H^\cdot + OH^\cdot$ (?)

«Начальные» выходы, частиц /100 эВ (~ 10^{-12} с):

$G(e^-_{aq}) \sim 4.8$; $G(OH^\cdot) \sim 5.6$; $G(H^\cdot) \sim 0.6$

Реакции в «шпорах» ($\tau \sim 10^{-12} - 10^{-7}$с) :

$[OH^\cdot + OH^\cdot] \rightarrow H_2O_2$ (1)

$[H_3O^+ + e^-_{aq}] \rightarrow H^\cdot + H_2O$ (2)

$[H^\cdot + H^\cdot] \rightarrow H_2$ (3)

$[H^\cdot + OH^\cdot] \rightarrow H_2O$ (4)

$[e^-_{aq} + OH^\cdot] \rightarrow OH^-$ (5)

$[e^-_{aq} + e^-_{aq}] \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (6)

Выходы по завершении реакций в «шпорах» (~10^{-7}с) :

$G(e^-_{aq}) = 2.8$; $G(OH^\cdot) = 2.9$; $G(H_2O_2) = 0.75$; $G(H^\cdot) = 0.6$; $G(H_2) = 0.45$

Дополнительные реакции в «объеме» ($\tau > 10^{-7}$с):

$H^\cdot + OH^\cdot \rightarrow H_2O$; $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2\,H_2O$; $e^-_{aq} + H_2O_2 \rightarrow OH^\cdot + OH^-$;

$H^\cdot + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\cdot + H_2$; $HO_2^\cdot + HO_2^\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$

Конкретные варианты формулировок рекомбинационно-диффузионной модели для промежуточных продуктов радиолиза воды

$$\frac{\partial C_{OH}(r,t)}{\partial t} = D_{OH}\nabla^2 C_{OH} - k_4 C_H C_{OH} - 2k_1 C_{OH}{}^2 - k_5 C_{OH} C_{e^-_{aq}} - k_S C_H C_S$$

$$\frac{\partial C_{e^-_{aq}}(r,t)}{\partial t} = D_{e^-_{aq}}\nabla^2 C_{e^-_{aq}} - k_2 C_{H_3O^+} C_{e^-_{aq}} - k_5 C_{OH} C_{e^-_{aq}} - 2k_6 C_{e^-_{aq}}{}^2 - k_S C_{e^-_{aq}} C_S$$

(возможна неклассическая диффузия)

$$\frac{\partial C_H(r,t)}{\partial t} = D_H\nabla^2 C_H + k_2 C_{e^-(aq)} C_{H_3O^+} - k_4 C_H C_{OH} - 2k_3 C_H{}^2 - k_S C_H C_S$$

(есть функция источника)

Дополнительные условия и упрощения модели

Предполагается, что шпоры и треки не перекрываются

Гипотеза «предписанной диффузии»

для сферической шпоры с начальным радиусом *a*

$$C(r,t) = n(t)\frac{\exp\left[(-r^2/(a^2+4Dt)\right]}{[\pi(a^2+4Dt)]^{3/2}}$$

$$C(r,0) = n_0\frac{\exp(-r^2/a^2)}{\pi^{3/2}a^3}$$

для цилиндрического трека с начальным радиусом *b* и длиной *L* >> *b*

$$C(r,t) = n(t)\frac{\exp\left[(-r^2/(b^2+4Dt)\right]}{\pi(b^2+4Dt)L}$$

$$C(r,0) = n_0\frac{\exp(-r^2/b^2)}{\pi b^2 L}$$

Зависимость константы скорости бимолекулярных диффузионно-контролируемых реакций от времени (существенно при t = 10^{-12} – 10^{-9} с)

$$k_{ij}(t) = k_{diff}(\infty)[1+\frac{k_{diff}(\infty)}{(4\pi)^{3/2}(D_i+D_j)^{3/2}t^{1/2}}]$$

Однорадикальное приближение

$$R^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow M$$

$$R^{\cdot} + S \rightarrow RS^{\cdot}$$

Для сферической шпоры с малым числом частиц *n*:

$$\frac{\partial C_R(r,t)}{\partial t} = D_R \nabla^2 C_R - 2k_r \left(\frac{n-1}{n}\right) C_R^{\;2} - k_S C_R C_S$$

При малой концентрации растворенного вещества ($C_S < 10^{-3}$ M)

$$\frac{\partial C_R(r,t)}{\partial t} = D_R \nabla^2 C_R - 2k_r \left(\frac{n-1}{n}\right) C_R^{\;2}$$

Аналитические решения для сферической шпоры и цилиндрического трека

Сферическая шпора

$$n(t)/n_0 = [1+\kappa(1+\frac{1}{\sqrt{1+4Dt/a^2}})]^{-1}$$

$$\kappa = (\frac{2}{\pi})^{1/2}\frac{k_r(n_0-1)}{4\pi Da}$$

$$\frac{n_\infty}{n_0} = \frac{1}{1+\kappa} \qquad \frac{2N_M}{n_0} = \frac{\kappa}{1+\kappa}$$

Цилиндрический трек

$$n(t)/n_0 = \frac{\ln[1+\frac{2k_r n_0 t}{\pi(b^2+4Dt)L}]}{2k_r n_0 t}\pi(b^2+4Dt)L$$

$$\frac{n_\infty}{n_0} = \frac{\ln(1+\frac{k_r n_0}{2\pi DL})}{k_r n_0}2\pi DL$$

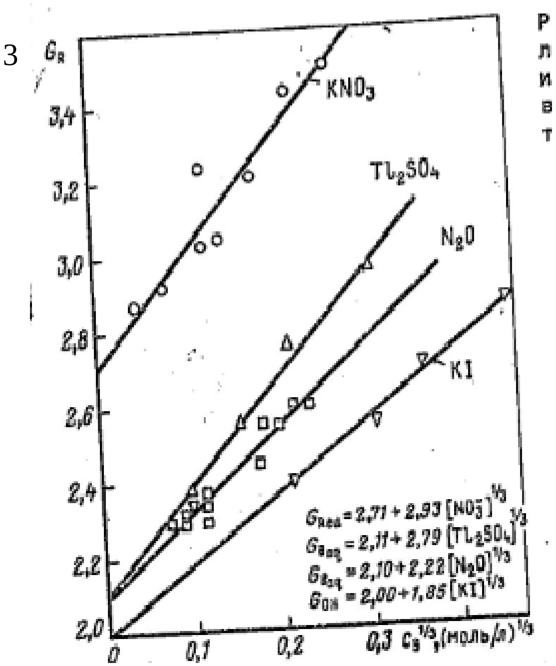
Рекомбинация в присутствии акцептора: приближенные аналитические решения

Средние концентрации акцептора ($C_S = 10^{-3} - 10^{-1}$ М)

$$\frac{G_R}{G_R^0} = 1 + \kappa\left[\frac{1}{(1+\kappa)^2}\frac{k_S C_S V_0}{2k_r n_0}\right]^{1/3}$$

$$\frac{G_M}{G_M^0} = 1 - \left[\frac{1}{(1+\kappa)^2}\frac{k_S C_S V_0}{2k_r n_0}\right]^{1/3}$$

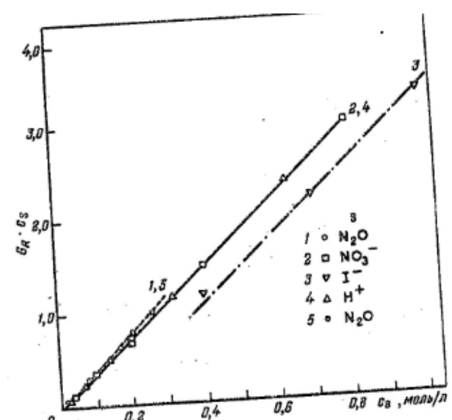
$$G_M = G_M^0 - qC_S^{1/3}$$



V_0 – начальный объем шпоры

Высокие концентрации акцептора ($C_S = 10^{-1} - 1$ М)

$$G_R = G_R^{\max} - AC_S^{-1}$$



В.М. Бяков, Ф.Г. Ничипоров, Внутритрековые химические процессы, М.: Энергоатомиздат, 1985

Учет распределения шпор по размерам

- $f(r) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-1/2\left(\frac{r-\mu}{\sigma}\right)^2}$

μ – наиболее вероятный радиус шпоры

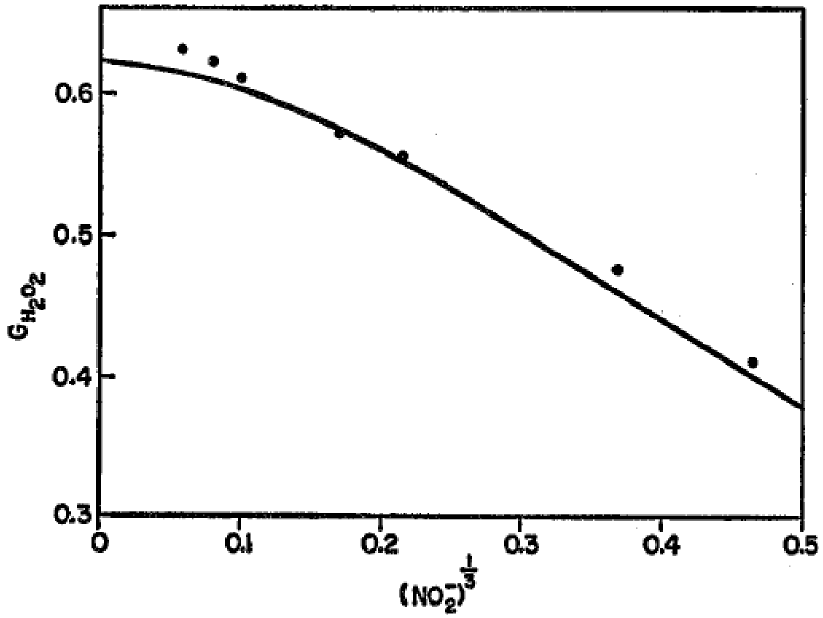
<u>Решение прямой и обратной задачи</u>

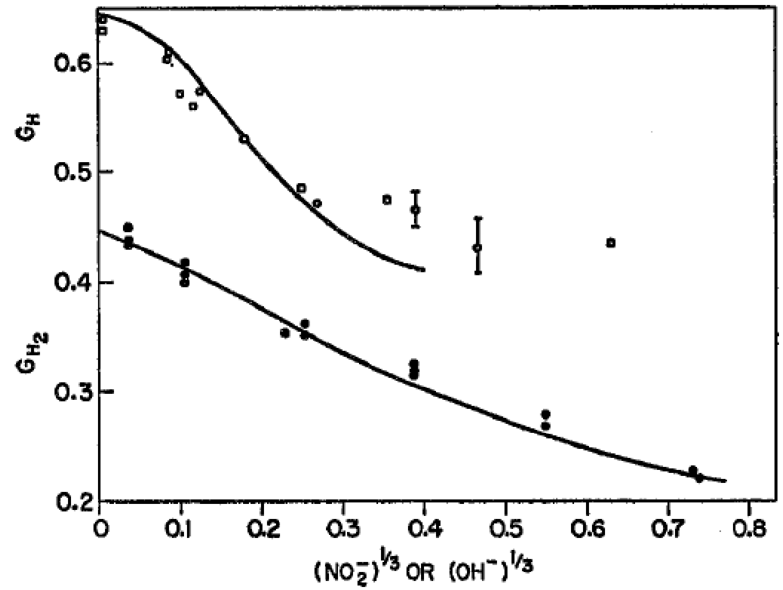
<u>Прямая задача</u>: f(E) → f(r) → n(t), G(C_S)

<u>Обратная задача</u>: n(t), G(C_S) → f(r)

Для радиолиза воды излучениями с низкой ЛПЭ
получено μ ≈ 2 nm, σ ≈ 6 (G. Girija, C. Gopinathan, 1980)

Примеры численного решения обратной задачи (fitting)





H.A. Schwarz, 1969