

γ 辐照 TBP 体系, TBP⁺ 离子分子与正 穴清除剂三烷基胺, 反式二苯 乙烯等的电荷转移*

潘宪明 刘克建 吴季兰

(北京大学)

摘要 用 ^{60}Co γ 源辐照 TBP 体系, 研究了 TBP 与溶质分子反式二苯乙烯、TOA、TEA、吡啶的能量转移机理。实验发现, 在能量接受体(反式二苯乙烯, 三烷基胺)的电离电位低于 TBP 的电离电位时, 电荷转移反应是能量传递的主要形式。

关键词 γ 辐照, TBP, 电荷转移。

前 言

近年来发现 γ 辐照磷酸三丁酯可形成三种易于区分的活性粒种^[1~3]——第一种激发态(TBP 的单重态), 第二种激发态(可能三重态)和不易被保护的超激发态或高激离子电荷。因此, 可以把 TBP 作为一种理想的化学探针来研究烷烃和酮, 苯体系的能量转移。但林念芸等曾提出^[4]萘、葱对 TBP 辐解的抑制作用, 可能为电荷转移。此外苯能等效的抑制 TBP 第一种激发态和第二种激发态的分解^[5], 并服从 $G_0 = G_0(1 - x)$ 规律。这些事实和解释与 γ 辐照 TBP 可形成三种易于区分的态似乎矛盾, 但实际并不矛盾——TBP 激发态的前身可能为正负离子对。使用不同的清除剂时, 其机理有所不同。为了判明这一假说是否正确, 我们研究了三烷基胺, 反式二苯乙烯, 吡啶等正穴清除剂对 TBP 辐解的抑制规律。

实 验 方 法

1. 仪器

定标器, 液体 G-M 计数管。

2. 试剂

TBP: 北京化工厂产品。分析纯。用 0.2 mol/L HNO_3 (0.2 N HNO_3) 1 mol/L NaOH (1 N NaOH) 和 H_2O 依次洗涤三次, 减压蒸馏, 沸程 $119 \sim 120^\circ / 1 \text{ mmHg}$ 。标记 TBP(^{32}P): 按 C. E. Higgins^[10]法合成, 用萃取分离法鉴定, 含酸性产物小于 0.02%。通过一中性 Al_2O_3 柱后, 酸性产物小于 0.001%。甲基异丁基酮(MIBK): 分析纯, 用 10% AgNO_3 溶液除去醇、醛等还原性杂质。用 5% NaHCO_3 洗涤, 无水 CaSO_4 干燥脱水, 常压蒸馏, 收集 $115 \sim 116^\circ\text{C}$ 馏分。三辛胺

* 本校技术物理系毕业生单宇参加了部份工作

(TOA): 上海化学试剂商店进口分装, 化学纯, 在 -30°C 乙醚中转化为结晶铵盐, 重结晶四次。用 40% NaOH 水溶液释放 TOA, 减压蒸馏, 收集中间馏分。沸程 $164\sim 168^{\circ}\text{C}/1\text{ mmHg}$ 。吡啶(PY): 分析纯, 与粒状氢氧化钾一起回流 1 小时, 在干燥条件下蒸馏, 收集 $115\sim 116^{\circ}\text{C}$ 馏分, 密闭保存。三乙胺(TEA): 分析纯, 常压蒸馏, 取中间馏分, 沸程 $89\sim 90^{\circ}\text{C}$ 。反式二苯乙烯(Stilbene): 实验试剂, 上海试剂一厂产品, 用无水乙醇重结晶 4 次, 真空干燥。M·P = 124°C

3. 辐照源和剂量率测定

辐照源为 2800 克镅当量 ^{60}Co 源, 用硫酸亚铁法测定剂量, 取 $G_{\text{Fe}^{3+}} = 15.5^{[16]}$ 。辐照条件: 剂量率 I 为 $1.0 \times 10^{18} \text{ eV/ml} \cdot \text{min}$ 。按比例样品装入辐照玻璃管($\phi 1 \times 17 \text{ cm}$)至 5 cm 高, 加磨口塞密封。

4. 分析和计算方法

用放射性示踪法测定 TBP(^{32}P) 辐射生成酸性产物 DBP(^{32}P) 和 MBP(^{32}P) 的总量, 取一定量的样品用苯稀释, 以 5% Na_2CO_3 萃取分离 TBP 和 DBP + MBP(A), 测定水相放射性和总放, 按 TBP 每吸收 100 eV 能量生成 DBP + MBP 分子数求出 TBP 辐解生成 DBP + MBP 的 G 值, 用 G_A 表示, 吸收剂量(D)和放射性测量均经密度校正, G_A 计算如下:

$$A\% = \frac{A \text{ 的计数}}{\text{总计数}} \times 100\% \quad G_A = \frac{A\% \times 100 \times N_0 \times \rho_{\text{TBP}}}{266 \times D}$$

式中 $N_0 = 6.02 \times 10^{23}$, $\rho_{\text{TBP}} = 0.97 \text{ g/ml}$ 为 TBP 密度, 266 为 TBP 分子量, D 为 TBP 吸收剂量(eV/ml)。测量时控制计数误差小于 2%, 剂量测定误差不超过 5%, 总误差小于 6%。

结果与讨论

1. TBP-反式二苯乙烯体系能量传递

TBP-反式二苯乙烯二元体系不同 X_s (二苯乙烯摩尔分数) 的 G_A (TBP 辐解酸性产物 DBP + MBP G 值) 见图 1, 表 1。

图 1 示出, 二苯乙烯能抑制 TBP 辐解且保护效率很高。当 $X_s = 0.05$ 时, $G_A = 0.7$, $\Delta G_A = 1.9$ 。继续增加二苯乙烯, G_A 值基本恒定。且二苯乙烯对 TBP 的保护效应与 MIBK^[8] 等试剂完全不同, 没有出现 MIBK 保护 TBP 曲线中的直线部分和陡降部分。

为了判明二苯乙烯保护部分是 TBP 辐解产生的那一种活性粒子, 我们设计了 H_2O 饱和的 $X_s = 0.07$ 体系和 $X_s = 0.058$, X_{MIBK} (MIBK 对 TBP 摩尔数) = 0.02 的 TBP-二苯乙烯-MIBK 三元体系辐解实验, 测得 G_A 值仍落在 TBP-二苯乙烯实验曲线上。这说明二苯乙烯不能保护部分不是 TBP 辐解形成的第一种激发态(单重激发态)。那么这一部分是否 TBP 辐解形成的第二种激发态(可能为三重激发态)呢? 由于体

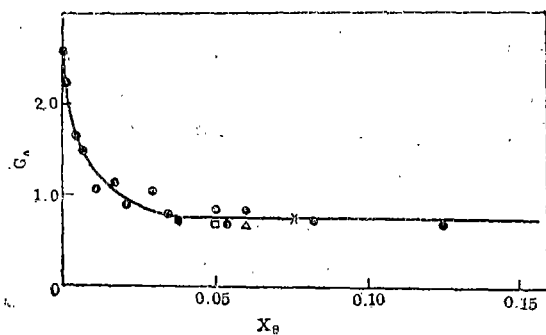


图 1 TBP-反式二苯乙烯体系 G_A 值与 X_s 的关系
Fig. 1 Variation of the G_A Value as a function of X_s (mol fraction of stilbene)

●: TBP-反式二苯乙烯体系, ○: TBP-反式二苯乙烯-TEA 体系, □: TBP-反式二苯乙烯-TOA 体系, ×: H_2O 饱和 TBP-反式二苯乙烯体系, △: TBP-反式二苯乙烯-MIBK 体系。
●: TBP-trans-stilbene system, ○: TBP-trans-stilbene-TEA system ($X_{\text{TEA}} = 0.03$), □: TBP-trans-stilbene-TOA system ($X_{\text{TOA}} = 0.04$), ×: TBP-trans-stilbene system saturated by H_2O , △: TBP-trans-stilbene-MIBK system ($X_{\text{MIBK}} = 0.04$)

表 1 TBP-反式二苯乙烯体系 G_A 值
Table 1 The G_A Value of TBP-trans-stilbene binary system.

X_B	0	1.19×10^{-3}	3.78×10^{-3}	3.9×10^{-3}	4.75×10^{-3}	0.016	0.02
G_A	2.6	2.14	1.74	1.68	1.54	1.14	0.91
X_B	0.029	0.037	0.038	0.052	0.058	0.083	0.125
G_A	1.06	0.85	0.81	0.68	0.89	0.75	0.79

TBP 吸收剂量 $8 \times 10^{20} \sim 1.0 \times 10^{21}$ eV/ml (Dose absorbed by TBP about $8 \times 10^{20} \sim 10^{21}$ eV/ml)

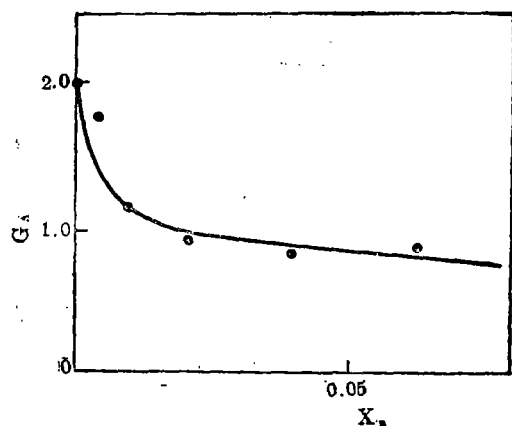


图 2 N_2 除氧 TBP-反式二苯乙烯体系 G_A 值与 X_B 的关系

Fig. 2 Variation of the G_A Value as a function of the X_B of TBP-stilbene binary system, Deaerated by N_2 Purge

系中氧含量对第二种态生成 DBP 过程影响很大,我们做了 TBP-二苯乙烯体系通 N_2 除氧辐照实验。结果见图 2。

比较图 1, 图 2, 可以看到,二苯乙烯不能保护部分不受体系中氧含量影响。可见,这也不是 TBP 辐解形成的第二种激发态,而是 TBP 辐解形成的超激发态或受激正离子分子。

在 $X_B = 0.05$, 加入 X_{TOA} (TOA 对 TBP 摩尔分数) = 0.04, 测得 G_A 值与 TBP-二苯乙烯二元体系相同, 在 $X_B = 0.05$, 加入 X_{TEA} (TEA 对 TBP 摩尔分数) = 0.03, 测得 G_A 值与 TBP-二苯乙烯二元体系相同, 说明了 TOA 和 TEA 都不能保护 TBP 辐解形成的第三种活性粒种。

图 1 中, 二苯乙烯以同一规律保护了 γ 辐照 TBP 形成的单重态中不随剂量变化部分和

第二种激发态。这一事实意味着它们来自同一前身。由于二苯乙烯是一个容易接受电荷的试剂, 其电离电位比 TBP 低。因此, 这个前身很可能是 TBP⁺, 二苯乙烯通过转移 TBP⁺ 电荷而保护了 TBP。

γ 辐解和光解 TBP 对比结果说明^[9]: γ 辐解 TBP 形成的第一种激发态中随剂量变化部分, 是被直接激发的激发单重态分子。由于单重态之间能量传递需要能量给予体系的荧光发射谱和接受的吸收谱有重叠^[12], 而 TBP 和二苯乙烯间不满足这个条件。二苯乙烯不能保护这一部分 TBP 单重态。固定 TBP-二苯乙烯二元体系 $X_B = 0.06$, 在不同剂量测量体系 G_A 值, 结果见图 3, 表 2,

将 TBP 吸收剂量外推至零得 $G_A = 2.6$, 随剂量变化部分 $\Delta G_A = 2.6 - 0.7 = 1.9$, 恰为直接激发 TBP, 形成 TBP 单重态的 G 值, 这部分 TBP 单重态不受二苯乙烯影响, 进一步说明二苯乙烯能保护的那部分 TBP 单重态不是通过激发能转移, 而是与其前身发生了电荷转移。

表 2 $X_B = 0.06$ 体系 G_A 与剂量关系
Table 2 The relation between G_A value and dose absorbed by TBP of the TBP-trans-stilbene system with the $X_B = 0.06$

剂量 Dose (10^{19} eV/ml)	37	9.0	8.0	4.0	3.0	2.0
G_A	0.68	1.25	1.1	1.5	1.65	2.43

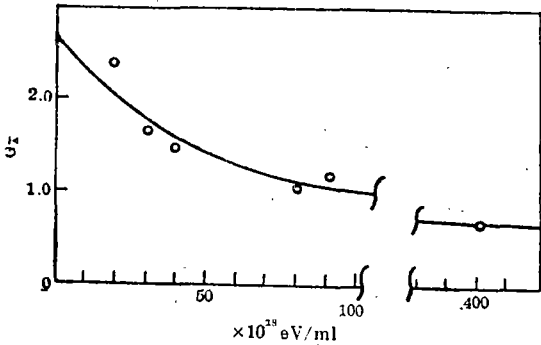


图3 $X_s = 0.06$ 的 TBP-trans-Stilbene 体系 G_A 值与体系中 TBP 吸收剂量关系。
Fig. 3 Variation of the G_A value as a function of the dose absorbed by TBP of the TBP-stilbene System with the $X_{stilbene}$

2. TOA 对 TBP 保护效应

TOA 分子中 N 原子上有一对孤对电子, 电离电位比 TBP 低, 可以和 TBP^+ 发生电荷转移反应。

TBP-TOA 二元体系 $G_A \sim X_{TOA}$ 的关系见表 3-A, 图 4-A。

图 4 曲线 A 显示, TOA 对 TBP 的保护在 $X_{TOA} < 0.1$ 时有一陡降, ΔG_A 约为 1.0; 而当 $X_{TOA} > 0.1$ 以后, TOA 含量增加, G_A 值变化不大。

为了判明上述陡降部分是 TBP 的哪一态, 做了 H_2O 饱和 TBP-TOA 体系辐解实验。结果见表 3-B, 图 4 曲线 B。

表 3-A TBP-TOA 体系 G_A 值
Table 3-A The G_A Value of The TBP-TOA binary system

X_{TOA}	0	0.0012	0.0063	0.015	0.018	0.026	0.036	0.032
G_A	2.6	2.25	1.97	1.9	1.93	1.8	1.93	2.0
X_{TOA}	0.055	0.065	0.07	0.104	0.11	0.13	0.24	0.37
G_A	1.81	1.79	1.75	1.65	1.86	1.63	1.61	1.52
X_{TOA}	0.38	0.52	0.57	0.67	0.81	0.82	0.86	
G_A	1.53	1.57	1.57	1.46	1.46	1.54	1.51	

Dose $9 \times 10^{20} \sim 10^{21}$ eV/ml

表 3-B TBP-TOA 体系 G_A 值
Table 3-B The G_A Value of the TBP-TOA binary System.

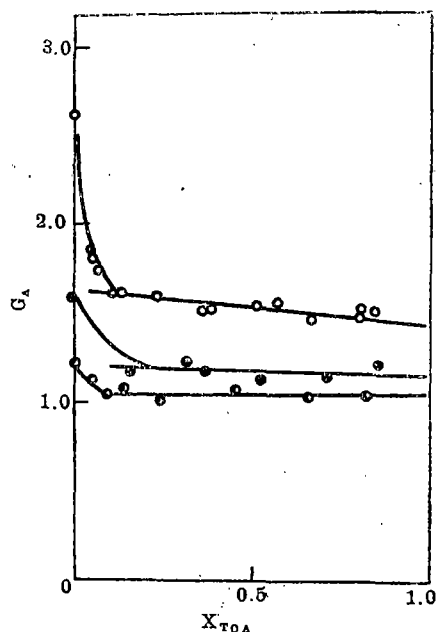
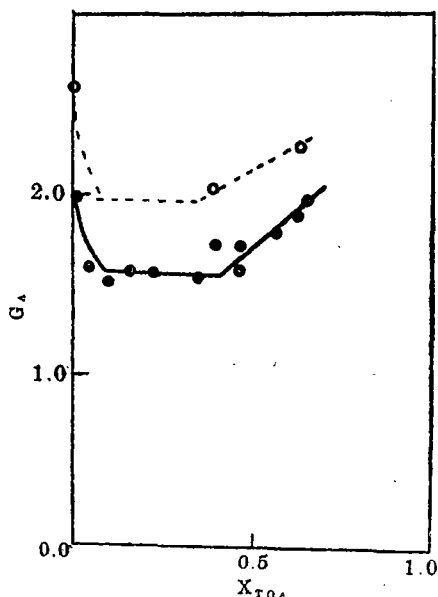
X_{TOA}	0	0.037	0.071	0.16	0.32	0.53	0.71	0.86
G_A	1.7	1.19	1.11	1.18	1.24	1.14	1.15	1.21

Dose $8 \times 10^{20} \sim 9 \times 10^{20}$ eV/ml

表 3-C TBP-TOA-MIBK 三元体系 G_A
Table 3-C The G_A value of the TBP-TOA-MIBA System

X_{TOA}	0	0.052	0.108	0.14	0.26	0.46	0.66	0.83
G_A	1.41	1.13	1.05	1.08	1.01	1.07	1.05	1.05

Dose $8 \times 10^{20} \sim 9 \times 10^{20}$ eV/ml

图 4 G_A 值与 X_{TOA} 的关系Fig. 4 Variation of the G_A Value as a function of X_{AOT} A. ○ TBP-TOA System; B. ● TBP-TOA-H₂O System C. ● TBP-TOA-MIBK System $X_{MIBK} = 0.1$ Dose absorbed by TBP = 9×10^{20} eV/ml图 5 TBP 吸收剂量为 3×10^{19} eV/ml 时 TBP-TOA 体系和 TBP-TOA-H₂O 体系 G_A 值与 X_{TOA} 关系。Fig 5 Variation of the G_A Value as a function of X_{TOA} , Dose absorbed by TBP = 3×10^{19} eV/ml...TBP-TOA 体系 —TBP-TOA-H₂O 体系
...TBP-TOA system —TBP-TOA-HO₂ system

同时还做了 TBP-TOA 体系中加入 MIBK 辐照实验。实验中, 固定 X_{MIBK} (MIBK 对 TBP 摩尔分数) 为 0.093, 不断改变 TOA 含量。结果见图 4 曲线 C, 表 3-C。

比较图 4 中三条曲线, 可以看出: 用只能保护 TBP 第一种态的 H₂O 饱和和 TBP 以后, 曲线比曲线 A 平行下移 ΔG_A 约为 0.4。前面已经证实 TOA 不能保护 TBP 第三种态。TOA 只能保护部分第一种态和第二种态, 其保护机理与 MIBK 不同。TOA 对第一、第二种态保护呈同样规律。在本实验所使用剂量范围内, 纯 TBP 第一种态与第二种态之比为 0.8 : 1.2, 等于 TOA 抑制第一种态与第二种态分解后之比 0.4 : 0.6。这更进一步证实了第一、第二种态来自同一前身。

加入 MIBK ($X_{MIBK} = 0.093$) 也说明同样问题。曲线 B 与曲线 C 并没有重合。这是因为 MIBK 还抑制了部分第二种态的分解。

实验还表明, 电荷转移反应仅在 TOA 浓度低时发生。当 $X_{TOA} > 0.1$ 后, TOA 不能保护 TBP 了。其原因是复杂的。当 TOA 浓度大时, TOA 直接受射线辐照所形成的产物增多。此外, 胺类辐解氧化产物的电离电位常高于 TBP, 反过来能敏化 TBP。用较小剂量照射 TBP-TOA 体系和 TBP-TOA-H₂O 体系 (这时体系中 O₂ 较为充分)。可以清楚看到敏化现象。见表 4, 图 5。

表 4-A 小剂量 TBP-TOA 体系 G_A 值Table 4-A The G_A Value of the TBP-TOA system

X_{TOA}	0	0.37	0.63
G_A	3.0	2.01	2.23

Dose 3.0×10^{19} eV/ml

3. TEA 对 TBP 保护作用

TEA 和 TOA 结构相似, 差别仅在于 TOA 是三个八碳长链, 而 TEA 是三个二碳短链。TEA 对 TBP 保护效应结果见表 5, 图 6。

图 6 示出, 与 TOA 的作用类似, 在较低浓度时, 例如 $X_{TEA} = 0.028$, $\Delta G_A \approx 0.68$, 即曲线中

表 4-B 小剂量 TBP-TOA-H₂O 体系 G_A 值
Table 4-B The G_A Value of the TBP-TOA-H₂O system

X _{TOA}	0	0.032	0.096	0.16	0.21	0.33
G _A	1.95	1.57	1.49	1.54	1.55	1.51
X _{TOA}	0.38	0.45	0.453	0.55	0.62	0.64
G _A	1.71	1.68	1.59	1.78	1.83	1.97

Dose absorbed by TBP 3.0×10^{19} eV/ml

表 5 TEA-TBP 体系的 G_A
Table 5 The G_A Value of the TBP-TEA system

X _{TEA}	0	0.0038	0.007	0.014	0.028	0.023	0.047	0.059
G _A	2.6	2.19	1.98	2.08	1.92	1.99	1.92	1.84
X _{TEA}	0.13	0.14	0.33	0.45	0.76	0.84	0.93	0.97
G _A	1.80	1.73	1.60	1.57	1.13	1.18	1.0	0.95

Dose absorbed by TBP $8 \times 10^{20} \sim 9 \times 10^{20}$ eV/ml

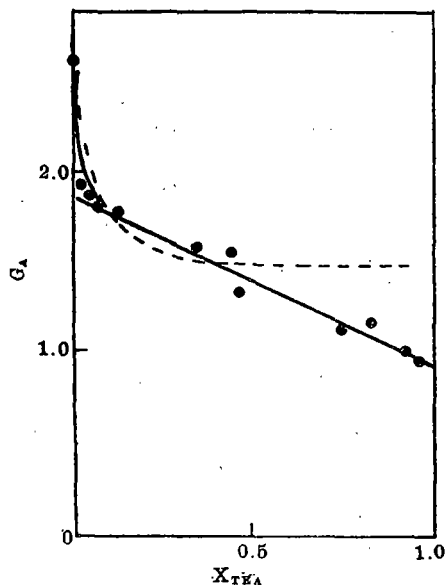


图 6 TBP-TEA 体系 G_A 值

Fig 6 G_A Value of the TBP-TEA binary system.

.....TBP-TOA 体系 TBP-TOA system

G_A 的陡降部分。体系加入 MIBK 后,再次证实 TEA 同时移去 TBP 第一态与第二态的前身,遂引起 G_A 的陡降,见图 7。

TOA 与 TEA 保护效应的差别为:当 TOA, TEA 浓度大时电荷转移不起作用,此时 TOA 几乎不再能抑制 TBP 第二种态的辐解,但 TEA 还能有效抑制 TBP 第二种态的辐解。

TBP-TEA-MIBK 三元体系的 G_A~X_{MIBK} 关系见图 7 曲线 A, 表 6, 实验中固定 TEA 对 TBP 摩尔分数 X_{TEA} = 0.05。

图 7 曲线 B 是 MIBK 对 TBP 保护效应。注意到:当 TBP-TEA-MIBK 三元体系中 X_{MIBK} = 0.045, G_A 比 TBP-MIBK 二元体系下降 ΔG = 0.53 左右,与使用 TOA 作抑制剂情况一样。当 X_{TEA} = 0.05 时, TEA 也是部分保护 TBP 第一种态和第二种态。抑制前 TBP 第一种态与第二种态之比为 0.8:1.2, 抑制后其比值为 0.53:

0.910, 这进一步提示了三烷基胺与 TBP 激发态前身 TBP⁺ 发生电荷转移的可能性。

4. 吡啶对 TBP 保护效应

吡啶分子的 N 原子上有一对孤对电子,通常被认为是“空穴清除剂”。

吡啶-TBP 体系辐解效应¹, 结果列入表 7-A, 图 8。

图 8 中, 当 X_{py} < 0.1, 有一陡降; X_{py} > 0.1, 为一直线。直线意味着吡啶能象 DBPP 一样^[23]

表 6 TBP-TEA-MIBK 三元体系 G_A 值
Table 6 The G_A Value of the TBP-TEA-MIBK system

X_{TEA}	0	0.045	0.16	0.19	0.3	0.64	0.908	0.91
G_A	2.04	1.51	1.34	1.26	1.2	0.86	0.55	0.51

Dose absorbed by TBP $8 \times 10^{20} \sim 9 \times 10^{20}$ eV/ml

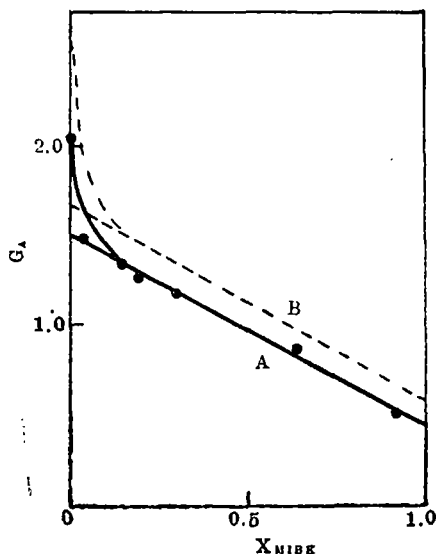


图 7 TBP-TEA-MIBK 体系 G_A 值与 X_{MIBK} 的关系
Fig. 7 The relation between G_A Value and X_{MIBK} of the TBP-TEA-MIBK system
.....TBP-MIBK 体系 TBP-MIBK system.

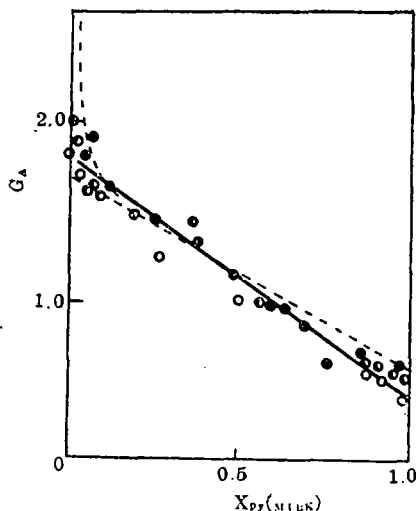


图 8 G_A 值与 X_{MIBK} 和 X_{py} 的关系
Fig.8 Variation of the G_A Value as a function of X_{MIBK} and X_{py}
● TBP-吡啶体系 ○ TBP-吡啶-MIBK 体系($X_{MIBK} = 0.05$)
● TBP-吡啶-MIBK 体系($X_{MIBK} = 0.02$)
● TBP-Pyridine system ○ TBP-Pyridine-MIBK system ($X_{py} = 0.05$)
● TBP-Pyridine-MIBK system ($X_{py} = 0.02$)

移去 TBP 第一种态和第二种态激发能。实验还做了 TBP-MIBK-吡啶三元体系辐解效应, 分别固定吡啶对 TBP 摩尔分数为 0.02 和 0.05, 改变 MIBK 浓度。见图 8, 表 7-B。

从图 8 可看到: 当 $X_{MIBK} > 0.1$ 以后, 上述两种条件实验点落在同一直线上。 $X_{py} = 0.05$, $X_{MIBK} = 0.04$ 时 $G_A = 1.67$; $X_{py} = 0.05$, $X_{MIBK} = 0$ 时 $G_A = 1.82$, $\Delta G_A = 0.1$ 。不象 TOA、TEA 试

表 7-A 吡啶-TBP 体系 G_A 值
Table 7-A The G_A Value of the TBP-Pyridin system

X_{py}	0	0.022	0.031	0.058	0.114	0.14	0.24	0.36
G_A	2.6	2.03	1.80	1.91	1.66	1.55	1.45	1.45
X_{py}	0.38	0.47	0.62	0.65	0.68	0.75	0.84	0.96
G_A	1.34	1.16	0.99	0.98	0.88	0.7	0.75	0.67

Dose absorbed by TBP $8 \times 10^{20} \sim 9 \times 10^{20}$ eV/ml

表 7-B TBP-吡啶-MIBK 三元体系 G_A
 Table 7-B The G_A Value of TBP-Pyridine-MIBK system
 $X_{py} = 0.05$

X_{MIBK}	0.0	0.04	0.16	0.28	0.48	0.80	0.81	0.87	0.93
G_A	1.82	1.67	1.62	1.25	1.00	0.81	0.80	0.63	0.59

$X_{py} = 0.02$									
X_{MIBK}	0.0	0.01	0.07	0.04	0.08	0.14	0.18	0.55	
G_A	2.02	1.87	1.59	1.60	1.54	1.56	1.44	1.0	
X_{MIBK}	0.86	0.88	0.95	0.96	0.97				
G_A	0.68	0.65	0.61	0.45	0.59				

Dose absorbed by TBP $8 \times 10^{20} \sim 9 \times 10^{20} \text{ eV/ml}$

剂, ΔG_A 下降 0.4~0.5。可见吡啶的保护效应与 MIBK 一样, 吡啶保护 TBP 的曲线中, 陡降部是保护第一种态, 直线部分是保护第二种态。吡啶和 TBP 不发生电荷转移反应。

综上所述, 二苯乙烯、TOA, TEA 的电离电位低于 TBP, TBP-二苯乙烯, TBP-TOA 和 TBP-TEA 体系中电荷转移是能量传递的主要形式, 吡啶的电离电位接近于 TBP, TBP-吡啶体系中激发能转移是占优势的。

众所周知, 离子对电荷中和过程非常快, 一般在 10^{-11} s 之内, 电荷转移过程应在这以前发生, 而激发能转移过程一般在 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ s}$ 内发生。从时标上看, 当能量接受和给予体之间同时满足电荷转移和激发能转移条件时, 体系以电荷转移形式传递能量。只有在不能进行电荷转移的能量给予体和接受体之间, 激发能转移形式才占主要地位。

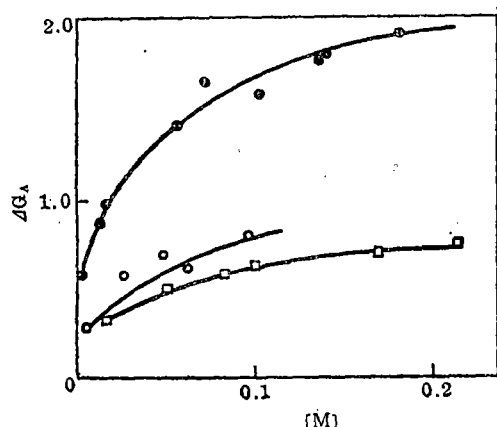


图 9 TBP 体系 ΔG_A 和电荷俘获剂浓度的关系
 ○ TOA □ TEA ● 二苯乙烯

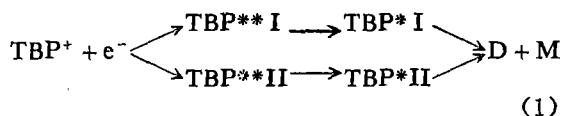
Fig 9 Variation of the ΔG_A Values as a function of the concentration of stilbene (●), TOA (○) and TEA (□)

电荷转移反应的必要条件是能量给予体的电离电位高于能量接受体的电离电位。严格地说应该是能量给予体空穴的电子亲和能高于能量接受体的电离能^[13]。电荷转移反应是放热反应。

TBP 体系的电荷转移动力学

根据上述 TBP 与电荷转移剂反应实验, 提出下列机理。

在 TBP 吸收剂量为 10^{21} eV/ml , TBP 第一, 第二两种激发态由 TBP^+ 和电子中和而来:



体系中加入电荷俘获剂 S:



由式(2)进行反应的 G 值等于 G_A 下降值 ΔG_A 。因此 WAS^[13] 方程可表示为

$$\Delta G_A = G'_{fi} + G'_{gi} \frac{\sqrt{\alpha s}}{1 + \sqrt{\alpha s}} \quad (3)$$

式中 ΔG_A 为纯 TBP G_A 值与俘获剂浓度为 S 时 G_A 值之差; G'_{fi} 为 TBP 的自由离子 G 值, G'_{gi} 为 TBP 偕离子对 G 值 (用 G'_{fi} 和 G'_{gi} 表示, 是因为现在尚未考虑第二种态所形成的高聚物部分)。α 是一个与俘获剂对离子俘获能力有关的参数。

将表 1, 4-A, 6 中 TBP-二苯乙烯, TBP-TOA, TBP-TEA 体系中低浓部分的 G_A 值重新列于表 8 中, 作图 9。

用表 8 数据代入方程(3), 待定 α, 求得各参数, 见表 9, 图 9 为计算曲线。

实验结果和 WAS 方程符合很好, 得到 G'_{fi} = 0.21, G'_{gi} = 3.57, G'_{fi} 为 TBP 辐解自由离子产额; G'_{gi} 为 TBP 辐解的离子对产额 (没有考虑 $\Delta G_{\text{高聚物}}$)。上述结论分析表明, 文献^[4]提出的

表 8 TBP 体系 ΔG_A 值

Table 8 The ΔG_A Value of TBP system

A. TBP-反式-二苯乙烯体系

A. TBP-trans-stilbene system

[S]	0.19	0.143	0.14	0.1	0.073	0.057	0.017	0.014	0.0044
ΔG_A	1.92	1.79	1.75	1.54	1.69	1.46	1.06	0.92	0.46

B. TBP-TOA 体系

B. TBP-TOA system

[TOA]	0.00437	0.022	0.056	0.065	0.094
ΔG_A	0.35	0.63	0.7	0.67	0.8

C. TBP-TEA 体系

C. TBP-TEA system

[TEA]	0.014	0.05	0.085	0.10	0.17	0.22
ΔG_A	0.41	0.52	0.61	0.68	0.68	0.76

Dose absorbed by TBP $8.0 \times 10^{20} \sim 1.0 \times 10^{21}$ eV/ml

表 9 TBP 的 G_{fi} 和 G_{gi} 值

Table 9 The G_{fi} and G_{gi} Values of TBP

	α	G _{fi}	G _{gi}	I (eV)	文献 reference
trans-stilbene 反式二苯乙烯	4.49	0.21	3.57	7.95	[6]
TOA 三辛胺	0.43	0.21	3.57	≈7.8	[7]
TEA 三乙胺	0.14	0.21	3.57	7.85	[7]
Pyridine 吡啶	/	/	/	9.23	[11]
TBP 磷酸三丁脂	/	/	/	9.2—10	[14]

TBP-蒽, TBP-蒽的能量转移可能属于电荷转移形式是正确的, 但接受体与给予体电离电位相差愈远, 电荷转移的过程愈快, 这一假设, 是值得商榷的。

结 论

TBP-二苯乙烯, TBP-TOA, TBP-TEA 体系的能量传递过程主要是电荷转移, 实验结果和 WAS 方程

$$\Delta G = G_{ti} + G_{gi} \frac{\sqrt{aS}}{1 + \sqrt{aS}}$$

符合, 测得 γ 辐照 TBP, $G_{ti} = 0.21$, $G_{gi} = 3.57$ 。TBP-吡啶体系中激发能转移是占优势的过程。当能量给予体和接受体同时满足电荷转移和激发能转移条件时, 电荷转移反应优先发生。

参 考 文 献

- [1] 袁荣尧, 潘宪明, 吴季兰, 化学学报, 42, 117(1984)。
- [2] 潘宪明, 袁荣尧, 吴季兰, 辐射研究与辐射工艺学报, 2(4), 35(1984)。
- [3] 袁荣尧, 吴季兰, 核科学与工程, 3, 29 (1983)。
- [4] Lin N. -Y., Radiat. Phys. Chem., 18, 1263 (1981)。
- [5] 吴季兰等, 核化学与放射化学, 2, 17 (1980)。
- [6] CRC Handbook of Spectroscopy, Vol, 1, Edited by J. W. Robinson, p. 458, (1974)。
- [7] CRC Handbook of Spectroscopy Vol, 1, Edited by J. W. Robinson, P. 401, (1974)。
- [8] Wu J. -L. et al, Radiat. Phys. Chem., 23, 601 (1984)。
- [9] 潘宪明, 北京大学技物系研究生毕业论文, 1984。
- [10] Higgins C. E. et al, J. Org. Chem., 21, 1156 (1956)
- [11] CRC Handbook of Spectroscopy Vol, 1. Edited by, J. W. Robinson (1974) p. 365.
- [12] J. W. Warman et al, J. Phys. Chem., 73, 931 (1969)
- [13] A. J. Swallow, Radiation Chemistry, p. 73, (1973)。
- [14] Par Jane Canva and Wonique, Radio Chemical Acta. 4, 88 (1965)。
- [15] A. J. Swallow, Radiation Chemistry, p. 51, (1973)。

(1985年2月26日收到)

CHARGE TRANSFER IN TBP-STILBENE TBP-TOA AND TBP-TEA MIXTURES UNDER γ -IRRADIATION

Pan Xianming Liu Kejian Wu Jilan

(Peijing University)

ABSTRACT The trans-stilbene, TOA, TEA and pyridine have been used as positive ion scavengers during γ -radiolysis of TBP. It has been found as the ionization potential of stilbene, TOA and TEA are less than that of TBP, charge transfer mechanism predominates. The experimental results were in agreement with the theoretical calculation of WAS equation. On the other hand, the ionization potential of pyridine is higher than that of TBP, energy of excitation transfer mechanism predominates.

KEY WORDS γ -irradiation; TBP; Charge transfer.