КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ РАДИКАЛОВ С УЧЕТОМ РЕАКЦИИ 1-го и 2-го ПОРЯДКОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

Б.А. Алиев, А.С. Потанин, Г. Партизан
НИИЭТФ, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

В работе рассмотрен процесс радиационного накопления радикалов, их аннигиляция и парное взаимодействие. Выведено определяющее рекуррентное соотношение. Полученные константы показывает хорошую корреляцию результата с экспериментальными данными зависимости внутреннего трения от времени в процессе и после облучения полимера электронами.

Исследование радиационного дефектообразования в композитных материалах с полимерным наполнителем позволяет прогнозировать изменения свойств этих материалов в радиационно-агрессивных условиях. Одним из способов описания этих процессов является моделирование кинетики накопления радикалов при облучении электронами. В данной работе рассмотрим процесс радиационного накопления радикалов, их аннигиляция и парное взаимодействие.

Уравнение накопления радикалов представим в виде:

$$\frac{dR}{dt} = \begin{cases} GP - K_1R - K_2R^2 > 0 & при: t_n \le t \le t_n + \Delta t \\ -K_1R - K_2R^2 < 0 & при: t_n + \Delta t \le t \le t_n + 1 \end{cases} \tag{1}$$

Где $t_N = NT$ – момент появления импульса; Δt - длительность импульса; R – концентрация радикалов данного типа; G – радиационно-химический выход; K_1, K_2 - константы скорости рекомбинации; P – мощность дозы в импульсе.

Здесь, Δt - время импульса, $t_n = nT$, ($n = 0,1,2...$), T – период между импульсами.

Начальное условие для уравнения (1) примем следующим:

$$R(0) = 0. \tag{2}$$

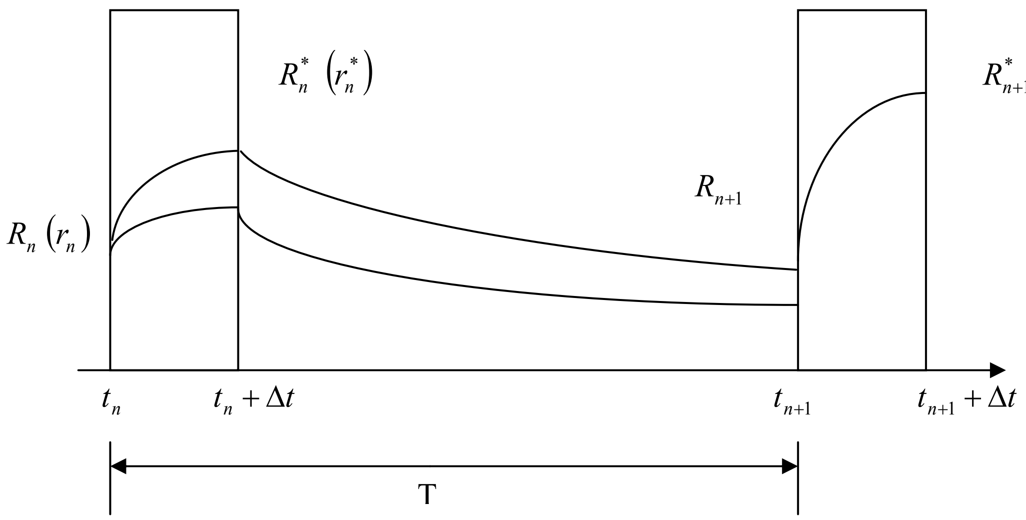

Рисунок 1. - Графическое изображение изменения концентрации радикалов при наличии и отсутствии импульса

Преобразуем правые части уравнения (1):

$$\begin{cases} GP - k_1R - k_2R^2 = GP + \dfrac{k_1^2}{4k_2} - k_2\left(R + \dfrac{k_1}{k_2}\right)^2 \\ -k_1R - k_2R^2 = \dfrac{k_1^2}{4k_2} - k_2\left(R + \dfrac{k_1}{2k_2}\right)^2 \end{cases}. \tag{3}$$

Введем новую зависимую переменную и безразмерное время, приведенное к масштабу k_2:

$$r = R + k_1/2k_2 \tag{4}$$

$$\tau = \mathrm{k}_2\mathrm{t} \tag{5}$$

Тогда

$$\frac{d}{dt} = k_2\frac{d}{d\tau}.$$

Относительно переменной r уравнение (1) будет таким:

$$\frac{dr}{d\tau} = \begin{cases} A^2 - r^2 > 0 \;\; при: \tau_n \le \tau \le \tau_n + \Delta\tau \\ B^2 - r^2 < 0 \;\; при: \tau_n + \Delta\tau \le \tau \le \tau_n + 1 \end{cases}, \tag{6}$$

где:

$$\begin{cases} A^2 = \dfrac{1}{k_2}\left(k_2GP + k_1^2\right) \\ B^2 = \dfrac{k_1^2}{4k_2^2} \end{cases}, \tag{7}$$

$$\begin{cases} \tau_n = n\nu \\ \Delta\tau = k_2\Delta t \\ \nu = k_2T \end{cases}. \tag{8}$$

Уравнение (6) записано в безразмерных величинах, начальное условие (2) теперь будет таким:

$$r(0) = R(0) + \frac{k_1}{2k_2} = \frac{k_1}{2k_2}. \tag{9}$$

Кроме того, выполняется условие:

$$B < r < A. \tag{10}$$

Для краткости введем еще обозначения промежутков $\mathrm{P_n} = [\tau_n; \tau_n + \Delta\tau] = [n\nu; n\nu + \Delta\tau]$ - промежуток действия импульса, $\mathrm{Q_n} = [n\nu + \Delta\tau; (n+1)\nu]$ - промежуток, в который импульса нет. Длина $|\mathrm{P_n}| = \Delta\tau$ соответствует длине - $|\mathrm{Q_n}| = \nu - \Delta\tau$. Кроме того, пусть $\mathrm{r_n^*}$ - концентрация радикалов при $\tau = \tau_n + \Delta\tau$, $\mathrm{r_n}$-концентрация в момент $\tau = \tau_n$ (рисунок 1).

Итак,

$$\frac{dr}{d\tau}=\begin{cases}A^2-r^2 & \text{при}:\tau\in \mathrm{P_n}\\ B^2-r^2 & \text{при}:\tau\in \mathrm{Q_n}\end{cases} \tag{11}$$
$$r(0)=r_0=k_1/2k_2\ .$$

Функция $\mathrm{r}=\mathrm{r}(\tau)$, конечно, предполагается непрерывной, более того, гладкой на промежутках $\mathrm{P_n}$ и $\mathrm{Q_n}$.

Вывод определяющего реккурентного соотношения

Уравнение (11) легко интегрируется. При $\tau\in \mathrm{P_n}$ находим: (ввиду того, что здесь $\mathrm{A}>\mathrm{r}>0$):

$$\frac{1}{2A}\ln\frac{A+r}{A-r}=\frac{1}{A}Arcth\frac{r}{A}=\tau+C_1\ .$$

Откуда:

$$r=AthA(\tau+C_1)\ . \tag{12}$$

При $\tau=\tau_n$ начальное значение r:

$$r=r(\tau_n)=r_n\ ,$$

значит,

$$\frac{1}{A}Arcth\frac{r_n}{A}=\tau_n+C_1\ .$$

Отсюда,

$$C_1=\frac{1}{A}Arcth\frac{r_n}{A}-\tau_n \tag{13}$$

Подставляя (1.13) в (1.12), получим при $\tau\in \mathrm{P_n}$

$$\begin{aligned} r&=AthA\left(\tau-\tau_n+\frac{1}{A}Arcth\frac{r_n}{A}\right)=\\ &=Ath\left[A(\tau-\tau_n)+Arcth\frac{r_n}{A}\right]=\\ &=A\frac{thA(\tau-\tau_n)+r_n/A}{1+thA(\tau-\tau_n)r_n/A}=\\ &=A\frac{r_n+thA(\tau-\tau_n)}{A+r_nthA(\tau-\tau_n)}\end{aligned}\ . \tag{14}$$

Тогда на правом конце интервала $\mathrm{P_n}$, т.е. при $\tau=\tau_n+\Delta\tau$ находим:

$$r(\tau_n+\Delta\tau)=r_n^*=A\frac{r_n+Ath\Delta\tau}{A+r_nthA\Delta\tau}\ . \tag{15}$$

Интегрируем второе уравнение (11); при $\tau\in \mathrm{Q_n}$ находим:

$$\frac{1}{2B}\ln\frac{r+B}{r+B}=\tau+C_2,$$

здесь $r > B$.

Отсюда,

$$r=\frac{B}{thB(\tau+C_2)}. \tag{16}$$

Начальное условие для r в промежутке $\tau\in Q_n$ совпадает с концентрацией r_n^* вследствие непрерывности функции r, так что:

$$r(\tau_n+\Delta\tau)=r_n^*=\frac{B}{thB(\tau_n+\Delta\tau+C_2)}. \tag{17}$$

Отсюда,

$$thB(\tau_n+\Delta\tau+C_2)=\frac{B}{r_n^*} \text{ и } \tau_n+\Delta\tau+C_2=\frac{1}{B}Arcth\frac{B}{r_n^*},$$

$$\text{т.е. } C_2=\frac{1}{B}Arcth\frac{B}{r_n^*}-(\tau_n+\Delta\tau). \tag{18}$$

Подставляя (18) в (16), получаем частное решение на промежутке $\tau\in Q_n$:

$$r_{N+1}=\frac{B}{thB\left[(\tau-(\tau_n+\Delta\tau))+\frac{1}{B}Arcth\frac{B}{r_n^*}\right]}=\frac{B}{\dfrac{thB(\tau-(\tau_n+\Delta\tau))+B/r_n^*}{1+\dfrac{B}{r_n^*}thB(\tau-(\tau_n+\Delta\tau))}}.$$

Отсюда:

$$r=B\frac{r_N^*+B\,th(\tau-(\tau_N+\Delta\tau))}{B+r_N^*\,th(\tau-(\tau_N+\Delta\tau))}. \tag{19}$$

Тогда, при $\tau=\tau_{N+1}=\tau_N+\nu$, находим:

$$r_{N+1}=B\frac{r_N^*+B\,th(\nu-\Delta\tau)}{B+r_N^*\,th(\nu-\Delta\tau)}. \tag{20}$$

Исключая из уравнений (20) и (15) r_N^*, получим:

$$\begin{aligned} r_{n+1}=B&\frac{A+BthB(\nu-\Delta\tau)}{BthA\Delta\tau+AthB(\nu-\Delta\tau)}\times\\ &\times\frac{r_n+A(AthA\Delta\tau+BthB(\nu-\Delta\tau))/(A+BthB(\nu-\Delta\tau))}{r_n+A(BthA\Delta\tau+AthA\Delta\tau thB(\nu-\Delta\tau))/(BthA\Delta\tau+AthB(\nu-\Delta\tau))}. \end{aligned} \tag{21}$$

Положим теперь

$$\begin{cases} P = B\dfrac{A + BthB(\nu - \Delta\tau)}{BthA\Delta\tau + AthB(\nu - \Delta\tau)} \\ f = \dfrac{A(AthA\Delta\tau + BthB(\nu - \Delta\tau))}{A + BthB(\nu - \Delta\tau)} \\ g = \dfrac{A(BthA\Delta\tau + AthA\Delta\tau thB(\nu - \Delta\tau))}{BthA\Delta\tau + AthB(\nu - \Delta\tau)} \end{cases} . \qquad (22)$$

Тогда в этих обозначениях (21) примет вид:

$$r_{n+1} = P\frac{r_n + f}{r_n + g} . \qquad (23)$$

Если, кроме того, положить:

$$U_n = \frac{r_n}{P} ; \text{ или } r_n = PU_n , \qquad (24)$$

то

$$U_{n+1} = \frac{U_n + f/R}{U_n + g/p} = \frac{U_n + F}{U_n + V} , \qquad (25)$$

где

$$\begin{cases} F = f/P > 0 \\ V = S/P > 0 \end{cases}$$

Начальное условие для уравнения (25) примем произвольным U_0.

В предыдущих публикациях мы подробно рассматривали решение соотношения (25) и в наших обозначениях оно имеет вид:

$$U_N = \frac{(U_0(1 - V) + 2F)th\left(\dfrac{N}{2}\ln\mu\right) + U_0\sqrt{D}}{(2U_0 - (1 - V))th\left(\dfrac{N}{2}\ln\mu\right) + \sqrt{D}} , \qquad (26)$$

где D и μ имеют вид:

$$D = (V - 1)^2 + 4F ; \qquad \mu = \frac{1 + V + \sqrt{D}}{1 + V - \sqrt{D}} .$$

Полученные таким образом константы показали хорошую корреляцию результата расчета с экспериментальными данными зависимости внутреннего трения от времени в процессе и после облучения полимера электронами. В ближайшее время будет опубликован подробный анализ результатов исследования.

ЭЛЕКТРОНДАР МЕН ИМПУЛЬСТІК РЕЖІМДЕ СӘУЛЕЛЕНГЕН 1-ШІ ЖӘНЕ 2-ШІ ТЕКТІ РЕАКЦИЯНЫ ЕСЕПКЕ АЛЫНҒАН РАДИКАЛДАРДЫҢ ЖИНАЛУ КИНЕТИКАСЫ

Б.А. Алиев, А.С. Потанин, Г. Партизан

Бұл жұмыста радикалдардың радиациялық жиналу процесі және олардың аннигиляциясы мен өзара әсерлесуі қарастырылған. Рекуренттік қатынасты анықтайтын теңдеу шығарылды. Алынған тұрақтылар полимерлердің электрондармен сәулеленуден кейінгі ішкі үйкелістің уақытқа тәуелділігінің тәжірибе нәтижелерімен сәйкес келеді.

KINETICS OF THE ACCUMULATION RADICAL WITH PROVISION FOR REACTIONS 1-st AND 2-nd ORDER AT IRRADIATION ELECTRON INPULSED MODE

B. A. Aliev, A.S. Potanin, G. Partizan

In work is considered process radiation accumulations radical, their annihilations and first order interaction. Deduct defining recurrence correlation. The Got constants show get prettier correlation of the result with experimental dependency data of internal friction from time in process and after irradiation of the polymer electron.