

ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ Α. ΧΡΙΣΤΟΔΟΥΛΙΔΗ
ΦΥΣΙΚΟΥ
ΔΙΔΑΚΤΟΡΟΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΤΕΝΝΕΣΣΕ (M.Sc., Ph.D.)

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΔΙΕΓΕΡΣΕΩΣ
ΠΑΓΙΔΕΥΘΕΝΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ e^{-}
ΣΕ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΘΕΙΣΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ
ΥΛΟΥΣ ΜΕ ΠΑΛΜΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

ΠΡΑΓΜΑΤΕΙΑ ΓΙΑ ΥΦΗΓΕΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1977



ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026008345659



ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ Α. ΧΡΗΣΤΟΔΟΥΛΙΔΗ

ΦΥΣΙΚΟΥ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΟΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ TENNESSEE (M.Sc., Ph.D.)

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΔΙΕΓΕΡΣΕΩΣ
ΠΑΓΙΔΕΥΘΕΝΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ e_{tr}^-
ΣΕ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΘΕΙΣΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ
ΥΛΟΥΣ ΜΕ ΠΑΛΜΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

ΠΡΑΓΜΑΤΕΙΑ ΓΙΑ ΥΦΗΓΕΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1977



Ἀφιέρωμα

Στὴ σύζυγο μου Σοφία
καὶ στὰ παιδιὰ μας Τάσο, Ἰωσήφ καὶ Παῦλο.



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ἐπιθυμῶ νά εὐχαριστήσω τούς Drs. M. Tomlinson, R.N, Dixon καί R. Colin γιά τίς χρήσιμες συζητήσεις κού εἶχα μαζί τους πάνω σέ ὠρισμένα ἐρευνητικά θέματα τῆς παρούσης μελέτης.

Οἱ εὐχαριστίες μου ἐπεκτείνονται στόν Καθηγητή Δ.Μ. Μηλιώτη γιά τήν ἔνθερμο συμπαράσταση σέ ὅτι ἀφορᾷ τήν πραγματεία αὐτή.

Στή σύζυγό μου Σοφία ἐκφράζω εἰδικές εὐχαριστίες τόσο γιά τήν δακτυλογράφηση τοῦ κειμένου, ὅσο καί γιά τή συνεχή της συμπαράσταση στή διάρκεια αὐτῆς τῆς ἐργασίας.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1.	ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	1
1.2.	ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	3
2.	ΓΕΝΙΚΑ	6
2.1.	ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΥ	6
2.1.1.	Γενική Περιγραφή της Πορείας ενός Παγιδευμένου ή "Διαλελυμένου" Ηλεκτρονίου	7
3.	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΩΝ ΠΑΓΙΔΕΥΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ	12
3.1.	ΓΕΝΙΚΑ	12
3.2.	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΣΤΑΘΜΕΣ ΕΝΟΣ ΠΑΓΙΔΕΥΜΕΝΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΥ	13
3.3.	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ E_{1s} ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΘΕΜΕΛΙΩΔΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ $1s$	15
3.4.	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ E_{2p} ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΙΕΓΕΡΜΕΝΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ $2p$	19
3.5.	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΠΟΛΩΣΕΩΣ U_p ΤΟΥ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΜΕΣΟΥ	22
3.6.	ΟΠΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΔΙΕΓΕΡΣΕΩΣ ΤΟΥ e_{tr}^-	23
3.7.	ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΑΝΑΠΤΥΧΘΕΝΤΟΣ ΠΡΟΤΥΠΟΥ	23
3.7.1.	Υπολογισμός των λ , W_{1s} , S_{1s}^e , E_{1s} , και \bar{r}_{1s}	25
3.7.2.	Υπολογισμός των μ , W_{2p} , S_{2p}^e , E_{2p} , και \bar{r}_{2p}	28
3.8.	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ "ΔΥΝΑΜΕΩΣ ΤΑΛΑΝΤΩΣΕΩΣ" $F_{1s \rightarrow 2p}$ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΤΑΔΙΔΗΛΗΣΗ $1s \rightarrow 2p$	30
3.9.	Η ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΔΙΕΓΕΡΣΕΩΣ $E_{\lambda_{max}}$ ΓΙΑ ΤΙΣ ΥΛΟΥΣ ΜΤΗΦ ΚΑΙ 2-ΠΡΟΠΑΝΟΛΗ	32
4.	ΒΑΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	34
4.1.	ΡΑΔΙΟΛΥΣΗ ΜΕ ΠΑΛΜΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ (PULSE RADIOLYSIS≡P.R.)	34



4.2.	γ-ΡΑΔΙΟΛΥΣΗ (γ-RADIOLYSIS=γ-R)	34
4.3.	ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ ΣΠΙΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ (ELECTRON SPIN RESONANCE=ESR)	35
4.4.	ΤΡΟΠΟΙ ΟΠΤΙΚΗΣ ΑΝΙΧΝΕΥΣΕΩΣ ΤΗΣ P.R. ΜΕΘΟΔΟΥ	38
4.4.1.	Φασματοφωτογραφική Καταγραφή (Spectropho- graphic Recording)	38
4.4.2.	Φασματοφωτοηλεκτρονική Καταγραφή (Spectro- photoelectronic Recording)	39
4.5.	ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΟΠΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΕΩΣ ΜΕ ΤΗΝ P.R. ΜΕΘΟΔΟ	42
4.5.1.	Φωτεινές Πηγές	42
4.5.2.	Φωτοανιχνευτές	42
4.5.3.	Δοσιμετρία	43
4.5.4.	Στοιχεῖα Ἀντιδράσεως ἢ Ἀπορροφήσεως	44
5.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	46
5.1.	ΓΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΚΡΥΟΣΤΑΤΟΥ ΧΑΜΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ	46
5.2.	ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ	50
5.2.1.	Μετρήσεις Φωτεινῆς Ἐντάσεως	50
5.2.2.	Μετρήσεις Θερμοκρασίας	52
5.2.3.	Μετρήσεις Χρόνου Ἀντιδράσεως τῶν Φωτοανιχνευτῶν	54
5.2.4.	Μετρήσεις Δόσεως Ἀκτινοβολίας	57
5.2.4.1.	Ἀπόλυτη Δοσιμετρία	57
5.2.4.2.	Σχετική Δοσιμετρία	57
5.2.5.	Στοιχεῖα Ἀπορροφήσεως	58
5.2.6.	Προετοιμασία τοῦ Παρασκευάσματος	59
6.	ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΕΩΣ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΥΛΟΥΣ ΠΟΥ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΘΗΚΑΝ ΜΕ ΠΑΛΜΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΣΤΟΥΣ 77° Κ	60
6.1.	ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	60
6.2.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	60



7.	ΠΑΓΙΔΕΥΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ e_{tr}^- ΣΕ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΘΕΙΣΣΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΥΑΛΟΥΣ ΣΤΟΥΣ 77° Κ	67
7.1.	ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	67
7.2.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	68
7.2.1.	3-Μεθυλική Πεντανόνη (3MP) Ύαλος	68
7.2.2.	Μεθυλική Τετραϋδροφουράνη (ΜΤΗΦ) Ύαλος	72
7.2.3.	3MP/ΜΤΗΦ Ύαλῶδες Μίγμα	76
7.2.4.	2-Προκανόλη/ΜΤΗΦ Ύαλῶδες Μίγμα	80
8.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	85
9.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	87

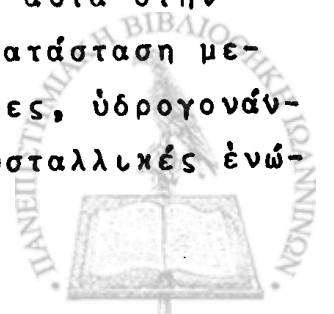


1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Τό ήλεκτρονίο, ἴσως τό κίό σημαντικό στοιχειώδες σωματίδιο τῆς φύσεως, ἔχει γίνει μέ αναρίθμητους τρόπους ἀντικείμενο μελέτης ἀπό τότε κού ἀνακαλύφθηκε ἀπό τόν J.J. Thomson κατά τό 1897. Ἡ ὀμορφιά τῆς μοντέρνας φυσικῆς καί Χημείας στηρίζεται κατά πολύ στήν μικρή ποσότητα ἀρνητικοῦ φορτίου τοῦ ήλεκτρονίου καί στίς ἀλληλεπιδράσεις του μέ τήν ὕλη στήν ἀέριο, ὑγρά ἢ στερεά κατάσταση. Οἱ μελέτες αὐτές ἔχουν ἐμπλουτίσει τίς γνώσεις μας γιά τήν φύση τῶν ἀτόμων καί τῶν μορίων, καί εἶχαν μία ἐντυπωσιακή ἐπίδραση στήν ἐξέλιξη ἄλλων πεδίων τῆς βασικῆς καί ἐφηρμοσμένης ἔρευνας.

Εἶναι γεγονός ὅτι ἡ ἀλληλεπίδραση ήλεκτρονίων μέ ἄτομα (ἢ μόρια) κού βρίσκονται στήν ἀέριο ἢ στήν στερεά κατάσταση ἔτυχε πολύ μεγαλύτερης καί κίό συστηματικῆς μελέτης, θεωρητικῶς καί πειραματικῶς /1-10/, ἀπό ἐκεῖνη στήν ὑγρά κατάσταση. Ἐνας ἀπό τούς κύριους λόγους εἶναι ἡ θεώρηση τοῦ ἰδανικοῦ αερίου ἢ τοῦ τέλειου στερεοῦ, ἔστω κί' ἂν τά προκύπτοντα ἀποτελέσματα δέν εἶναι κατά μεγάλο ποσοστό συγκρίσιμα μέ ἐκεῖνα τῶν πραγματικῶν φυσικῶν συστημάτων. Ἡ ὑγρά κατάσταση, ὀμως, στερεῖται μιᾶς τέτοιας ἐξιδανικευμένης μορφῆς γιά τόν σχηματισμό ἐνός βασικοῦ μοντέλου /11/. Ἡ ἀπουσία, γιά παράδειγμα, στά ὑγρά μιᾶς δομῆς μέ κάποια κανονικότητα /12,13/, ἐμποδίζει τήν ἀπ'εὐθείας ἐφαρμογή τῶν θεωρητικῶν ἰδεῶν κού ἀνεπτύχθησαν στήν φυσική τῆς στερεᾶς καταστάσεως. Μία ἀπλοποιημένη συμβιβαστική προσέγγιση στίς δυσκολίες αὐτές κού παρουσιάζει ἡ ὑγρά κατάσταση, εἶναι ἡ φύξη τῶν ὑγρῶν σέ πολύ χαμηλές θερμοκρασίες καί ἡ μετατροπή ἀρκετῶν ἀπό αὐτά στήν ὑαλώδη κατάσταση (glassy state), μιᾶ ἐνδιάμεση κατάσταση μεταξύ ὑγρῶν καί στερεῶν. Ἐπιπλέον, ὀπως οἱ ἀλκοόλες, ὕδρογονάνθρακες, ὕδατικά διαλύματα, κ.λ.κ., δέν εἶναι κρυσταλλικές ἐνώ-



σεις και έχουν πολύ μεγάλο ίξωδες. Έτσι, τα προϊόντα των αντίδράσεων ηλεκτρονίων-ατόμων (ή μορίων) που σχηματίζονται στην υαλώδη κατάσταση έχουν μεγάλο χρόνο ζωής, ώστε να μπορούν εύκολα να παρατηρηθούν και να μελετηθούν με διάφορες μεθόδους.

Οι αρχικές ιδέες του Landau /14/ για την αυτοκατάβυθιση (self-trapping) του ηλεκτρονίου σε ένα ιοντικό κρύσταλλο, σε μία προσκείμενη του να εξηγήσει την φύση των F-κέντρων, επεκτετάθηκαν από τον Pekar /15, 16/ στην ανάπτυξη του λεγόμενου πόλαρον (polaron) και εφαρμόστηκαν σε άμυωνιακά διαλύματα μετάλλων από τον Davydov /17/ και τον Deigen /18/.

Ο Stein /20, 21/, με βάση την θεωρία του πόλαρον στους ιοντικούς κρυστάλλους, εισηγήθηκε ότι θα πρέπει, με την ακτινοβολία του νερού, να σχηματίζονται υδρογονομένα ηλεκτρόνια (hydrated electrons) με πολύ μικρό χρόνο ζωής ($\sim 10^{-11}$ sec). Ένα χρόνο αργότερα, ο Platzman /22, 23/ προέβλεπε τρεις αναμενόμενες ιδιότητες ενός υδρογονομένου ηλεκτρονίου. Αυτό είναι ένα σύστημα αποτελούμενο από το ηλεκτρόνιο και από ένα αριθμό τροσανατολισμένων μορίων νερού γύρω του και συμβολίζεται ως $(H_2O)_n^-$ ή συνήθως ως e^-_{aqu} (aqueous) όταν τρέφεται για νερό και ως e^-_{solv} (solvated) για οποιοδήποτε άλλο διάλυμα /24-29/. Οι πρώτες έμμεσες /30-32/ και άμεσες /33-36/ αποδείξεις για την ύπαρξη του τόσο σημαντικού υδρογονομένου ηλεκτρονίου e^-_{aqu} ακολουθήθηκαν (κατά και μετά το 1962) από ένα τεράστιο αριθμό πειραματικών εργασιών σε όλο τον κόσμο.

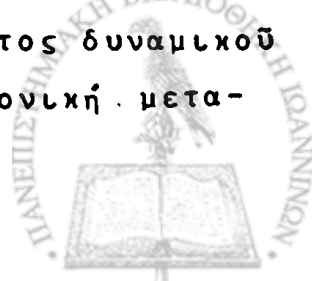
Στη συνέχεια ανακαλύφθηκε ότι το e^-_{aqu} είναι δυνατό να σταθεροποιηθεί σε ακτινοβοληθέντα υδατικά διαλύματα, όταν χαμηλωθεί η θερμοκρασία τους, π.χ. σε $-196^\circ C$ (θερμοκρασία υγρού άζωτου). Έτσι, περίπου τον ίδιο χρόνο που επιστοιχίστηκε /33-36/ πειραματικώς η ύπαρξη του e^-_{aqu} από το οπτικό φάσμα απορροφήσεως του, ένα παρόμοιο φάσμα ανακαλύφθηκε σε αλκαλικό πάγο /37-39/ και στην υαλο μεθυλική τετραυδροφουράνη /40-42/. Το ηλεκτρόνιο αυτό, που έχει παγιδευτεί στην υαλώδη ένωση σε

χαμηλές θερμοκρασίες ονομάζεται παγιδευμένο ηλεκτρόνιο e_{tr}^- (trapped) για διαχωρισμό από τό e_{aqu}^- και τό e_{solv}^- . Ένα σπουδαίο χαρακτηριστικό του e_{tr}^- είναι ότι ο χρόνος ζωής του γίνεται μεγαλύτερος με τό χαμήλωμα τής θερμοκρασίας και έτσι πιο εύκολα μπορεί να μελετηθῆ. Από τό 1962, ένας μεγάλος αριθμός έρευνητικῶν έργαστηρίων ασχολήθηκε με τήν μελέτη του e_{tr}^- για τόν σχηματισμό, τούς μηχανισμούς παγιδεύσεως και τίσ αντίδράσεις του σε διάφορες υαλώδεις ενώσεις χαμηλῶν θερμοκρασιῶν, μέχρι και -269°C (4°K). Έτσι, τό e_{tr}^- έμελετήθη πειραματικῶς σε υδατικά υαλώδη διαλύματα /39, 43-53/, αλειφατικές αλκοόλες /41, 54-63/, αϊθέρες /40, 64-72/, υδρογονάνθρακες /57, 68, 73-82/, αμῖνες /68, 83-85/ και κετόνες /83, 86/, όλες στήν υαλώδη κατάσταση. Κατά τήν διάρκεια τής τελευταίας δεκαετίας έδημοσιεύθηκε /59, 69, 86-91/ ένας αριθμός καλῶν και λεπτομερῶν αναφορῶν στό παγιδευμένο ηλεκτρόνιο e_{tr}^- σε υαλώδεις ενώσεις.

1.2. ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Στό 2ο Κεφάλαιο δύνεται μιá σύντομη περιγραφή τής πορείας ενός ηλεκτρονίου μεγάλης ένεργείας (πού παρήχθηκε από τήν δράση κάποιου είδους ακτινοβολίας) σε ένα κολλικό υγρό και τῶν επακόλουθων αντιδράσεων του με τά μόρια, ως τή στιγμή πού μετακίπτει στήν "διαλελυμένη" ἢ τήν "παγιδευμένη" κατάσταση μέσα σε ένα αυτόδημιουργημένο φρέαρ δυναμικοῦ.

Ένα θεωρητικό μοντέλο ενός παγιδευμένου ηλεκτρονίου σε μιá σφαιρική κοιλότητα ενός συνεχοῦς διηλεκτρικοῦ μέσου αναπτύσσεται στό 3ο Κεφάλαιο. Υπολογίζονται οί ηλεκτρονικές ένέργειες E_{1s} και E_{2p} του e_{tr}^- , αντίστοιχως στήν θεμελιώδη κατάσταση $1s$ και στήν διηγειρμένη κατάσταση $2p$, ἢ μέση τιμή τῶν ακτίνων \bar{r}_{1s} και \bar{r}_{2p} τής κατανομῆς του ηλεκτρικοῦ φορτίου στίς καταστάσεις αυτές, ἢ ένέργεια πολώσεως U_p του διηλεκτρικοῦ μέσου πού απαιτεῖται για τόν σχηματισμό του φρέατος δυναμικοῦ και ἢ "δύναμη ταλαντώσεως" $F_{1s \rightarrow 2p}$ για τήν ηλεκτρονική μετα-



πήδηση $1s \rightarrow 2p$. Στη συνέχεια, κάνουμε εφαρμογή των αποτελεσμάτων αυτών στις ύαλους Μεθυλική Τετραϋδροφουράνη (MTHF) και 2-Προπανόλη, από όπου βρίσκουμε ότι η τιμή της θεωρητικής τιμής της ενέργειας διεγέρσεως τους $E_{2p} - E_{1s}$ για την μεταπήδηση $1s \rightarrow 2p$ συμφωνεί πολύ καλά με τις πειραματικές τιμές τους.

Οι πιο βασικές πειραματικές μέθοδοι για την παρατήρηση, μελέτη και αναγνώριση των παγιδευμένων ηλεκτρονίων, έλευθέρων ριζών, κ.λ.π., περιγράφονται στο 4ο Κεφάλαιο. Επίσης παρέχονται οι βασικές απαιτήσεις που πρέπει να εκπληρώνονται από τις επί μέρους μονάδες των πειραματικών συσκευών, ώστε, η μελέτη οπτικής απορροφήσεως με την χρησιμοποιούμενη στην εργασία αυτή μέθοδο ραδιολύσεως με παλμούς ηλεκτρονίων, να γίνεται όσο το δυνατό αποδοτικότερη και ακριβέστερη.

Στο πρώτο μέρος του 5ου Κεφαλαίου περιγράφεται με λεπτομέρειες ο μεταλλικός άνοξειδωτος κρυστάτης χαμηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή, όπως επίσης και οι διάφορες λειτουργίες του σε σχέση με την φωτεινή δέσμη, την δέσμη ηλεκτρονίων και το ηλεκτρονικό σύστημα. Στο δεύτερο μέρος του Κεφαλαίου αυτού αναφέρονται ώρισμένες προκαταρκτικές πειραματικές δοκιμές, που είναι αναγκαίες και συμπληρωματικές του κυρίου πειραματικού μέρους. Οι δοκιμές αυτές περιλαμβάνουν μετρήσεις της φωτεινής έντάσεως, της θερμοκρασίας του παρασκευάσματος και του χρόνου αντιδράσεως των διαφόρων φωτοανιχνευτών. Ιδιαίτερη θεώρηση δίνεται στην συμπεριφορά των κρυσταλλικών φωτοδίοδων που έχρησιμοποιήθηκαν στην διάρκεια των πειραμάτων για την όρθη έρμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Στο 6ο Κεφάλαιο γίνονται πειραματικές μετρήσεις που αποδεικνύουν την μεγάλη επίδραση του χρόνου αντιδράσεως του φωτοανιχνευτικού συστήματος πάνω στη συμπεριφορά του οπτικού φάσματος απορροφήσεως, για ένα αριθμό υαλωδών ενώσεων που άκτινοβολήθηκαν με παλμούς ηλεκτρονίων. Η μελέτη αυτή έγινε σε σχετισμό με ώρισμένα λανθασμένα δημοσιευμένα συμπεράσματα, ως

πρός τήν έρμηνεία τῶν πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων γιά ὀπτικά $e_{\tau r}^-$ φάσματα ἀκορροφήσεως, τά ὅποια ἐμελετήθηκαν μέ τήν μέθοδο ραδιολύσεως μέ καλμούς ἠλεκτρονίων.

Στό 7ο Κεφάλαιο γίνεται μελέτη τῶν ὀπτικῶν φασμάτων ἀκορροφήσεως τῶν καγλιδευμένων ἠλεκτρονίων $e_{\tau r}^-$ στίς ἀκτινοβολημένες ὑάλους $Z\text{MP}$, MTHF , $Z\text{MP}/\text{MTHF}$ καί 2-Προκανόλη/ MTHF σέ 77°K , στήν φασματική περλοχή 800-1700nm. Τά μέγιστα $e_{\tau r}^-$ ἀκορροφήσεως κατά τό τέλος τῆς ἀκτινοβολήσεως μέ καλμούς ἠλεκτρονίων (μέθοδος P.R.) ἐμφανίζονται στά 1600nm γιά τήν ὑάλο $Z\text{MP}$, 1250 καί 1400nm γιά τήν ὑάλο MTHF , 1250, 1450 καί 1600nm γιά τό ὑαλωδες μίγμα $Z\text{MP}/\text{MTHF}$, καί 1200 καί 1400nm γιά τό ὑαλωδες μίγμα 2-Προκανόλη/ MTHF . Μιά πιθανή έρμηνεία παρέχεται γιά τόν μηχανισμό τῶν μετατοπίσεων τοῦ $e_{\tau r}^-$ φάσματος τῆς γ -ραδιολύσεως μιᾶς ὑάλου, σέ σχέση μέ τό ἀντίστοιχο $e_{\tau r}^-$ φάσμα τῆς ραδιολύσεως μέ καλμούς ἠλεκτρονίων. Δίνονται μερικές ἐξηγήσεις γιά τήν ἐμφάνιση τοῦ ἀκροσδόκητου διελκοῦ μεγίστου στό $e_{\tau r}^-$ φάσμα ἀκορροφήσεως τῆς ὑάλου MTHF . Ἀπό τά $e_{\tau r}^-$ φάσματα τῶν ὑαλωδῶν μιγμάτων διαφαίνονται σαφεῖς ἐνδείξεις ὅτι στό μίγμα αὐτό σχηματίζονται μικρές περλοχές καγλιδεύσεως τῶν ἠλεκτρονίων, στίς ὅποιες ὑπερτεροῦν τά μόρια τῆς συνστάσεως μέ τήν μεγαλύτερη συγκέντρωση. Ἡ μελέτη τοῦ ρυθμοῦ ἐλαττώσεως τῶν $e_{\tau r}^-$ δείχνει ὅτι ὁ ρυθμός αὐτός ἐκπρεάζεται ἀπό τό ἴξωδες τῶν ὑαλωδῶν ἐνώσεων, γιά τήν ἴδια θερμοκρασία. Χρησιμοποιεῖται μιᾶ ἀναλυτική γραφική μέθοδος γιά τόν διαχωρισμό τῶν ὀπτικῶν $e_{\tau r}^-$ ζωνῶν ἀκορροφήσεως γιά τό ὑαλωδες μίγμα $Z\text{MP}/\text{MTHF}$. Ἡ συμπεριφορά τοῦ ποσοστοῦ αὐξήσεως τῆς συγκεντρώσεως τῶν $e_{\tau r}^-$ μέ τήν αὔξηση τῆς δόσεως ἀκτινοβολίας, δείχνει ὅτι οἱ κατάλληλες θέσεις γιά τήν καγλίδευση τῶν ἠλεκτρονίων στίς ἀκτινοβολημένες ὑάλους ἔχουν κάποια ὀριακή τιμή.



2. ΓΕΝΙΚΑ

2.1. ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΥ

Οι καταστάσεις του ηλεκτρονίου μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κύριες κατηγορίες: α) τις μη έντοπισμένες (nonlocalized states) και β) τις έντοπισμένες καταστάσεις (localized states). Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν α₁) οι ελεύθερες (free) και α₂) οι ημιελεύθερες (quasifree) καταστάσεις. Στη δεύτερη ανήκουν β₁) οι παγιδευμένες (trapped), β₂) οι "διαλελυμένες" (solvated) και β₃) οι δέσμιες (bound) καταστάσεις. Στην τελευταία περίπτωση το ηλεκτρόνιο είναι δεσμευμένο σε μια τροχιά ενός άπλοῦ ιόντος ή μορίου. Αυτή είναι και η πιο κοινή και γνωστή κατάσταση των ηλεκτρονίων στην ύλη. Στην ανάπτυξη του παρόντος θα ασχοληθούμε μόνο με το παγιδευμένο e⁻_{tr} και το "διαλελυμένο" e⁻_{solv} ηλεκτρόνιο σε πολικά ή μη ύλικά.

Ένα ημιελεύθερο ηλεκτρόνιο, που βρίσκεται μέσα σε ένα ύλικο, αντιδρά πολύ ασθενικά με τα σωματῖα (ἄτομα, μόρια κ.λ.π.) που το περιβάλλουν. Έτσι κινείται σε μεγάλες αποστάσεις ἄρκων μοριακῶν διαμέτρων μεταξύ συγκρούσεων, με αποτέλεσμα ἡ κινητικότητα του να είναι ἄρκετά μεγάλη. Σε κάθε ἄεριο, το ὅποιο στην αντίδραση του με τὰ ηλεκτρόνια δέν σχηματίζει ἄρνητικά ἰόντα (π.χ. εὐγενῆ ἄερια, ὕδρογόνο, ἄζωτο, αἰθυλένιο, κ.λ.π.), μπορούν να ὑπάρχουν θερμικῆς ἐνεργείας ηλεκτρόνια στην ἡμιελεύθερη κατάσταση. Θερμικῆς ἐνεργείας ἡμιελεύθερα ηλεκτρόνια μπορούν ἐπίσης να ὑπάρχουν στα ὑγρά τὰ ὅποια αποτελοῦνται ἀπό σφαιρικά μόρια με ἐξαιρετικά μεγάλη διπολική ροπή και τὰ ὅποια δέν ἀντιδρῶν με τὰ ηλεκτρόνια γιὰ σχηματισμό ἄρνητικῶν ἰόντων (π.χ. ἄργόν, κρυπτόν, ξένον στην ὑγρά κατάσταση). Θερμικά ἡμιελεύθερα ηλεκτρόνια ὑπάρχουν ἐπίσης στους ηλεκτρικούς ἄγωγούς (π.χ. τὰ μέταλλα).

Όταν ὁμως ἔνα ηλεκτρόνιο ἀντιδρά πολύ πιο ἰσχυρά με τὰ σωματῖα του ὑλικοῦ, τότε είναι δυνατό να παραμείνη ἐντοπισμένο κάπου στο ὑλικό με τόν σχηματισμό μιᾶς ἐντοπισμένης καταστάσεως. Στην κατάσταση αὐτή τὰ ηλεκτρόνια ἔχουν σχετικὰ πολύ μικρές

κίνητικότητες.

2.1.1. Γενική Περιγραφή της Πορείας ενός Παγιδευμένου ή "Διαλελυμένου" Ηλεκτρονίου.

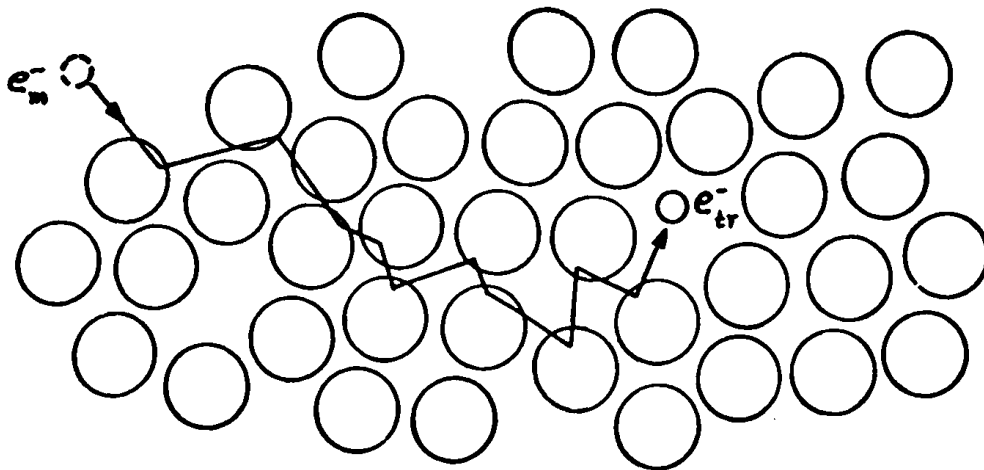
Στό σημείο αυτό είναι αναγκαίο να δώσουμε μια σύντομη περιγραφή της πορείας ενός ενεργητικού ηλεκτρονίου που βρίσκεται σε ένα σύστημα. Για εύκολία, θα θεωρήσουμε το σύστημα αυτό ότι είναι ένα υγρό στο οποίο μπορούν να σχηματιστούν παγιδευμένα ή "διαλελυμένα" ηλεκτρόνια.

Στήν αρχή, η αντίδραση κάποιας ακτινοβολίας μεγάλης ενέργειας (π.χ. μια δέση ηλεκτρονίων ενέργειας 3 MeV) με τα μόρια M ενός συστήματος οδηγεί στον ιονισμό τους με την ταυτόχρονη παραγωγή ενεργητικών δευτερογενών ηλεκτρονίων e_m^- και θετικών ιόντων M^+ , δηλαδή,

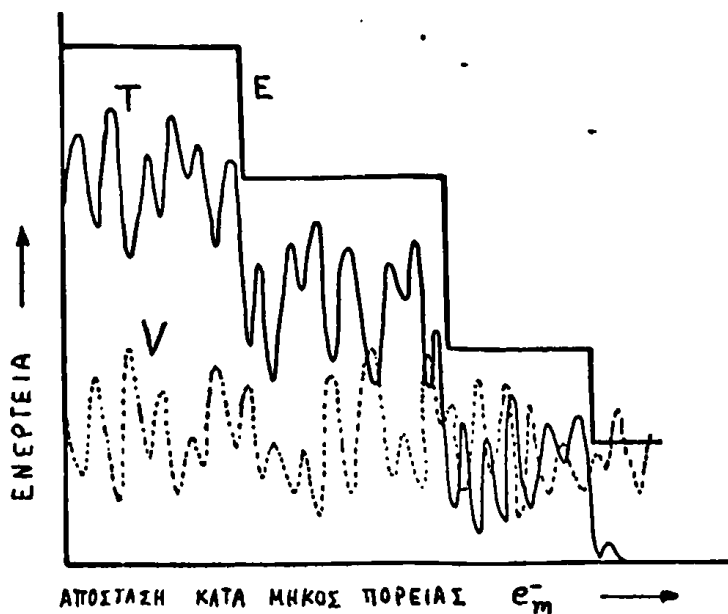


Κατά την αντίδραση αυτή, ένα δέσμιο ηλεκτρόνιο ελευθερώνεται και τίθεται σε κίνηση μακριά από το θετικό ιόν που παράγεται ταυτόχρονα. Στην διάρκεια της κινήσεως αυτής μέσα στο υλικό, το κινητικό ηλεκτρόνιο e_m^- (mobile electron) χάνει ενέργεια που σπαταλάται σε ιονισμό και διέγερση μορίων τα οποία βρίσκονται στον δρόμο του. Μια απλουστευμένη σχηματική παράσταση του τελευταίου τμήματος της πορείας ενός ενεργητικού ηλεκτρονίου στο σύστημα δίνεται στο Σχήμα 2.1. Οι κύκλοι αντιπροσωπεύουν τα μόρια του υγρού. Καθώς το ηλεκτρόνιο περνά μέσα ή κοντά από τα μόρια, αντιδρά με αυτά με κάποια μεταβαλλόμενη ένταση. Η δυναμική ενέργεια του ηλεκτρονίου αύξομειώνεται κατά μήκος της πορείας του γιατί η ένταση της αντίδράσεως του ηλεκτρονίου με τα μόρια μεταβάλλεται όσο κινείται ανάμεσα από αυτά. Η δυναμική ενέργεια του κινουμένου ενεργητικού ηλεκτρονίου είναι δυνατό να περιγραφεί ποιοτικά στο Σχήμα 2.2.



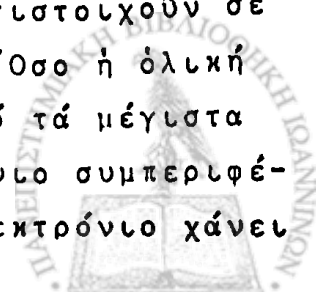


Σχήμα 2.1. Σχηματική απεικόνιση του τελευταίου μέρους της πορείας ενός ενεργητικού ηλεκτρονίου σε ένα υγρό.



Σχήμα 2.2. Ποιοτική αναπαράσταση της μεταβολής της δυναμικής V , κινητικής T και δυνάμεις $E (=T+V)$ ενέργειας ενός ενεργητικού ηλεκτρονίου προς το τέλος της πορείας του σε ένα υγρό.

Οι περιοχές χαμηλής δυναμικής ενέργειας αντιστοιχούν σε ένδιδάμεσες θέσεις μεταξύ των μορίων του υγρού. Όσο ή όλική ενέργεια του ηλεκτρονίου παραμένη μεγαλύτερη από τά μέγιστα της δυναμικής ενέργειας (Σχήμα 2.2), τό ηλεκτρόνιο συμπεριφέρεται σαν ήμικελεύθερο. Στο δρόμο του όμως τό ηλεκτρόνιο χάνει



ένέργεια λόγω τῶν ἀντιδράσεων του μέ τά μόρια, μέχρι κού ἡ ὅλη-
κή ενέργεια γύνη μικρότερη ἀπό τήν δυναμική του ενέργεια. Στήν
κορεία αὐτή τό κινητικό ἠλεκτρόνιο e_m^- γίνεται θερμικό



καί, ἄν δέν ὑπάρχουν στό σύστημα ἀποδέκτες ἠλεκτρονίων μέ μεγά-
λη ἠλεκτρονική συγγένεια, ἐντοκίζεται σέ κάποια καγίδα T ,

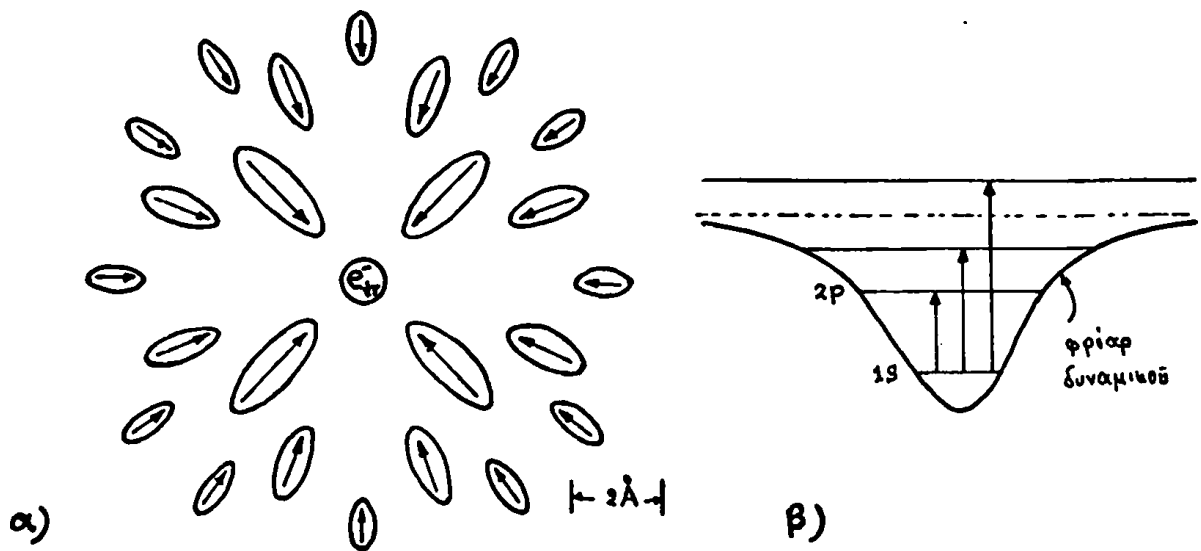


Τό ἀρχικά καγιδευμένο ἠλεκτρόνιο e_{tr}^- (trapped electron)
βρίσκεται στήν λεγόμενη καγιδευμένη κατάσταση. Τέτοιο καγιδευ-
μένο ἠλεκτρόνιο δέν μπορεῖ τώρα νά κινεῖται ἐλεύθερο μέσα στό
ὕγρο. Ἡ καγιδευμένη κατάσταση ἔχει ἕνα μεταβατικό χαρακτήρα
καί μετασχηματίζεται μέ τήν πάροδο τοῦ χρόνου στήν "διαλελυμένη"
(solvated) κατάσταση, ὅσο τό σύστημα κολώνεται περισσότερο γύ-
ρω ἀπό τήν θέση κού βρίσκεται τό ἐντοκισμένο ἠλεκτρόνιο. Αὐτός
ὅμως ὁ μετασχηματισμός περνᾷ ἀπό διάφορα στάδια σέ πολύ μικρό
χρονικό διάστημα κού ἐκτείνεται ἀπό 10^{-15} sec σέ 10^{-11} sec.

Ἀρχικῶς συμβαίνει ἠλεκτρονική πόλωση (electronic polariz-
ation) σέ διάστημα περίπου 10^{-15} sec. Ὁ χρόνος αὐτός εἶναι
ἀρκετά μικρός ὥστε νά μπορούμε νά ποῦμε ὅτι τό θερμικό ἠλεκτρό-
νιο βρίσκεται σέ μιᾶ ἠλεκτρονικῶς κολωμένη θέση τήν ἴδια στιγμή
κού ἔχει καγιδευτεῖ. Αὐτή ἡ ἐξ ἐπαγωγῆς (induced) ἠλεκτρονική
πόλωση ἀπό τό θερμικό ἠλεκτρόνιο ὀφείλεται στήν μικρή μετακίνη-
ση τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ἀτόμου σέ σχέση μέ τόν πυρήνα του.

Στή συνέχεια, τῶ φρέαρ δυναμικοῦ τοῦ καγιδευμένου ἠλεκτρο-
νίου e_{tr}^- γίνεται βαθύτερο γιατί συμβαίνουν ἄλλοι τύποι κολώσεως
τοῦ συστήματος, ὅπως ἡ πόλωση τοῦ ἀτόμου (atomic polarization)
καί ἡ πόλωση προσανατολισμοῦ (orientational polarization) τῶν
διπολικῶν μορίων. Ἡ ἀτομική πόλωση συμβαίνει σέ χρόνο $\sim 10^{-13}$
sec καί ὀφείλεται στήν μετατόπιση τοῦ ἀτόμου σέ σχέση μέ τά
γειτονικά του ἄτομα. Ἡ δεύτερη πόλωση ὀφείλεται στήν ἀλλαγὴ

προσανατολισμοῦ τῶν διπολικῶν μορίων ὑπὸ τὴν ἐπίδραση τοῦ θερμικοῦ ἠλεκτρονίου. Ἡ προκαλουμένη ὁμως κόλωση παρουσιάζει κάποια ἀδράνεια γιὰ τὰ δίπολα αὐτά, μέ τὴν μεγάλη τους μάζα, δέν μποροῦν νὰ ἀκολουθήσουν τὸ κινούμενο μέ μεγάλη ταχύτητα ἠλεκτρονίου στόν μικρό χρόνο τῶν 10^{-13} sec. Ἔτσι, τὰ δίπολα δέν μποροῦν νὰ ἀναπροσανατολιστοῦν κατά τὴν διεύθυνση τῆς κινήσεως τοῦ ἠλεκτρονίου, μέ ἀποτέλεσμα τὴν δημιουργία ἐνός φρέατος δυναμικοῦ γύρω ἀπὸ τὸ ἠλεκτρόνιο. Τὸ δυναμικὸ πού ἐξασκεῖται ἀπὸ τὸ ἠλεκτρόνιο πάνω στὰ δίπολα, διατηρεῖ τὴν κόλωση τοῦ συστήματος σέ μιὰ στατική (stationary) κατάσταση. Μέ τόν τρόπο αὐτό προκύπτει ἕνα σταθερὸ σύστημα πού ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸ ἠλεκτρόνιο περιτριγυρισμένο ἀπὸ τὰ προσανατολισμένα πολικά μόρια, ὅπως φαίνεται στό Σχῆμα 2.3α. Σύμφωνα μέ τὴν Κβαντομηχανική, τὸ ἠλεκτρόνιο e_{tr}^- στήν παγιδευμένη κατάσταση μπορεῖ νὰ κατέχη μόνο διακεκριμένες ἐνεργειακές τιμές, ὅπως φαίνεται στό Σχῆμα 2.3β.



Σχῆμα 2.3. Ἀπλοποιημένη σχηματική παράσταση παγίδευσης ἠλεκτρονίου

α) Προσανατολισμένα τῶν διπόλων γύρω ἀπὸ τὸ e_{tr}^- .

β) Ἐνεργειακὸ δυναμικὸ διάγραμμα e_{tr}^- .



Συνήθως ένα ηλεκτρόνιο κού έχει σταθεροποιηθεῖ σέ υαλώδη συστήματα χαμηλῶν θερμοκρασιῶν ἀναφέρεται σάν παγιδευμένο ἠλεκτρόνιο, ὅπως εἶδαμε στήν προηγούμενη ἀνάπτυξη. Κατά κάποια ἀναλογία, στή φυσική Στερεοῦ Σώματος ἔνα τέτοιο παγιδευμένο ἠλεκτρόνιο σέ ἔνα πολωμένο φρέαρ δυναμικοῦ μέσα σέ κάποιο ἰοντικό πολικό κρύσταλλο συνήθως ὀνομάζεται πόλαρον (polaron). Στούς ἰοντικούς κρυστάλλους ἡ ἐνέργεια συνδέσεως τοῦ πλεονάζοντος ἠλεκτρονίου εἶναι πολύ μικρή (τῆς τάξεως τοῦ 0.1eV) καί ἡ δραστηκότης τῶν ταλαντώσεων τοῦ κρυσταλλικοῦ κλέγματος κυρι-αρχεῖ, σέ τρόπον ὥστε αὐτοπαγίδευση τοῦ ἠλεκτρονίου νά μή ἔχη μεγάλες πιθανότητες νά συμβῇ.



3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΩΝ ΠΑΓΙΔΕΥΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

3.1. ΓΕΝΙΚΑ

'Από τήν ἀρχική ἐργασία τοῦ Landau /14/ γιά τήν αὐτοπαγίδευση (self-trapping) ἑνός ἠλεκτρονίου σέ ἕνα κολωμένο μέσο (medium) μέ τό "σκάψιμο τῆς δικτῆς του τρύπας", διάφορα μοντέλα γιά τόν μηχανισμό τῆς παγιδεύσεως τοῦ ἠλεκτρονίου ἔχουν ἀναλυθεῖ καί συζητηθεῖ ἀπό τότε /8,14,15,23,87-91/. Ἡ ἐπόμενη συζήτηση βασίζεται μερικῶς στήν κίό πάνω ἀνάλυση.

Γιά τήν καλύτερη διερεύνηση τῆς φύσεως καί τῶν ἰδιοτήτων τῶν "διαλελυμένων" (solvated) e_{solv}^- ἢ παγιδευμένων (trapped) e_{tr}^- ἠλεκτρονίων σέ κολικά ὑγρά ἢ ὑαλώδη συστήματα σέ πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, εἶναι φυσικό καί λογικό νά θεωρήσουμε ὠρισμένα φυσικά πρότυπα ἢ μοντέλα, γιά τά ὁποῖα νά ὑπάρχη ὅσο τό δυνατό μεγαλύτερη συμφωνία μέ τά πειραματικά ἀποτελέσματα.

Στή συνέχεια, θεωροῦμε ἕνα ἀπλοποιημένο μοντέλο γιά τό ὁποῖο ἔχουμε κάνει τίς ἀκόλουθες ὑποθέσεις:

- 1) Τό κολικό μέσο θεωρεῖται σάν ἕνα συνεχές διηλεκτρικό πού χαρακτηρίζεται ἀπό τίς δύο μακροσκοπικές ἰδιότητες, τήν στατική διηλεκτρική σταθερά D_{st} καί τήν ὀπτική διηλεκτρική σταθερά D_{op} .
- 2) Τό εἰσαγόμενο ἠλεκτρόνιο δεσμεύεται ἀπό τό κεδίο πολώσεως τό ὁποῖο ἐπάγεται στό μέσο ἀπό τό ἕδριο τό ἠλεκτρόνιο, ὁπότε ὁ χῶρος γύρω του θά γίνη κολωμένος.
- 3) Ἡ ἐνέργεια ἀντιδράσεως μεταξύ τοῦ εἰσαγομένου ἠλεκτρονίου καί τοῦ μέσου προέρχεται κυρίως ἀπό ἀντιδράσεις μεγάλης ἀποστάσεως (long-range interactions).
- 4) Τό ἠλεκτρόνιο ἐντοπίζεται σέ μιά σφαιρική κοιλότητα μέσης ἀκτῖνος R_0 κού σχηματίζεται ἀπό ἀπώσεις μικρῆς ἀποστάσεως (short-range repulsions) μεταξύ τῆς κατανομῆς τοῦ φορτίου τοῦ ἠλεκτρονίου καί τῶν γειτονικῶν μορίων τοῦ μέσου πού τό περιβάλλουν.



Σέ σχετικῶς μεγάλες ἀποστάσεις ἀπό τό κέντρο τῆς σφαιρικῆς κοιλότητος, ὅπου τό μέσο θεωρεῖται σάν ἕνα συνεχές διηλεκτρικό, ἡ ὀλική πόλωση P_t τοῦ μέσου σχηματίζεται ἀπό τήν σφαιρικῶς συμμετρική κατανομή τοῦ φορτίου πού βρίσκεται μέσα στήν κοιλότητα. Ὅπως εἶναι γνωστό, ἡ πόλωση P_t ἀποτελεῖται ἀπό τήν πόλωση προσανατολισμοῦ P_D τῶν μορίων πού ἔχουν μιὰ μόνιμη διπολική ροπή καί ἀπό τήν ἠλεκτρονική πόλωση P_e τῶν μορίων τοῦ μέσου. Ἡ μόνιμη πόλωση P_D , ἡ ὁποία δέν μπορεῖ νά παρακολουθήσῃ τό κινούμενο μέ μεγάλη ταχύτητα ἠλεκτρόνιο, δίνεται ἀπό τήν σχέση

$$P_D = \frac{e}{4\pi r^2} \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_{st}} \right) \equiv \frac{e}{4\pi r^2} \beta \quad (3.1)$$

Ἡ ἠλεκτρονική πόλωση P_e , ἡ ὁποία ἀκολουθεῖ πιστά (self-consistently) τήν κίνηση τοῦ ἠλεκτρονίου, δίνεται ἀπό τήν σχέση

$$P_e = \frac{e}{4\pi r^2} \left(1 - \frac{1}{D_{op}} \right) \quad (3.2)$$

Στή συνέχεια, θά προσπαθήσουμε νά ὑπολογίσουμε μερικές βασικές ποσότητες πού ἀφοροῦν τό παγιδευμένο ἠλεκτρόνιο μέσα σέ μιὰ σφαιρική κοιλότητα, μέ βάση τίς πύ πάνω ὑποθέσεις.

3.2. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΣΤΑΘΜΕΣ ΕΝΟΣ ΠΑΓΙΔΕΥΜΕΝΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΥ

Ἡ ὀλική ἠλεκτρονική ἐνέργεια E_i μιᾶς ἠλεκτρονικῆς στάθμης i γιά ἕνα παγιδευμένο ἠλεκτρόνιο σέ ἕνα φρέαρ δυναμικοῦ πού σχηματίστηκε ἀπό τό πολωμένο μέσο, εἶναι δυνατό νά δοθῇ ἀπό τό ἄθροισμα τῶν ἀκολουθῶν συνεισφορῶν:

(α) Τήν ἐνέργεια W_i τοῦ ἠλεκτρονίου μέσα στό πεδίο τῶν προσανατολισμένων μονύμων διπόλων, καί

(β) τήν ἐνέργεια S_i^e τοῦ ἠλεκτρονίου πού προέρχεται ἀπό τήν ἐξ ἐπαγωγῆς ἠλεκτρονική ἐνέργεια πολώσεως.



Έτσι, για την ενεργειακή στάθμη i , θα έχουμε

$$E_i = W_i + S_i^e \quad (3.3)$$

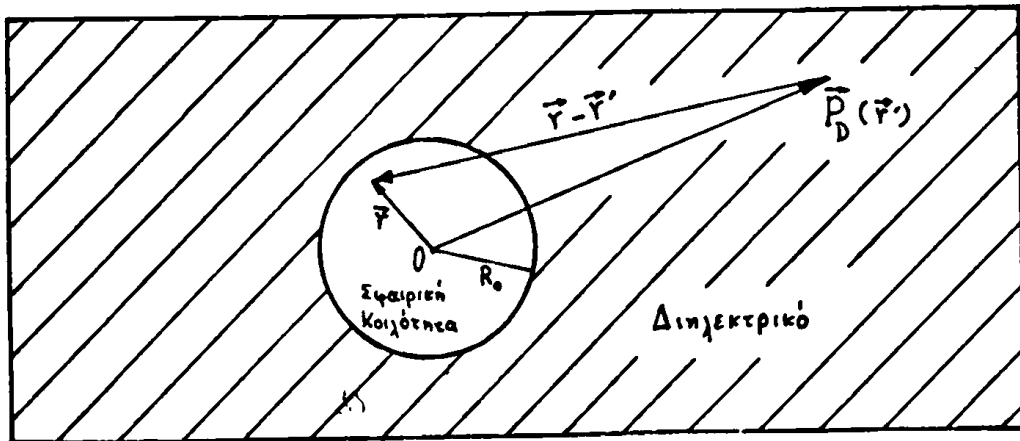
Η ενέργεια E_i για την ηλεκτρονική στάθμη i , του καλυδευμένου ηλεκτρονίου είναι δυνατό να βρεθῆ από την λύση της γνωστής εξίσωσης του Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \psi_i = E_i \psi_i \quad (3.4)$$

όπου V είναι το δυναμικό που ενεργεί στο καλυδευμένο ηλεκτρόνιο.

Αν ἡ πόλωση προσανατολισμοῦ τοῦ διηλεκτρικοῦ μέσου σέ ἓνα σημεῖο που ὀρίζεται ἀπό τό ἄνυσμα \vec{r}' εἶναι $\vec{P}_D(\vec{r}')$, τότε τό δυναμικό $V(\vec{r})$ στό σημεῖο που ὀρίζεται ἀπό τό ἄνυσμα \vec{r} , ὅπως δείχνει τό Σχῆμα 3.1, θά ὀίνεται ἀπό τήν σχέση

$$V(\vec{r}) = -e \iiint \frac{\vec{P}_D(\vec{r}') \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} d\tau' \quad (3.5)$$



Σχῆμα 3.1

Αν ὑποθεθῆ ὅτι ἡ πόλωση προσανατολισμοῦ εἶναι σφαιρικῶς συμμετρική καὶ ἔχει κατεύθυνση πρὸς τήν ἀρχή O , τότε ἡ σχέση (3.5) μετατρέπεται στήν



$$V(\vec{r}) = -e \iiint \frac{P_D(\vec{r}')}{r'^2} d\tau' = -e \int_r^\infty \frac{P_D(\vec{r}')}{r'^2} r'^2 dr' \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

ή

$$V(\vec{r}) = -4\pi e \int_r^\infty P_D(\vec{r}') dr'$$

Χρησιμοποιώντας την σχέση (3.1), βρίσκουμε τελικώς ότι

$$V(\vec{r}) = -\frac{e^2 \beta}{r} \quad \text{για} \quad r > R_0$$

και

$$V(\vec{r}) = -\frac{e^2 \beta}{R_0} \quad \text{για} \quad r < R_0$$

(3.6)

Έτσι, από τις σχέσεις (3.6) βλέπουμε ότι το δυναμικό $V(\vec{r})$ που επενεργεί στο παγιδευμένο ηλεκτρόνιο και που είναι αποτέλεσμα της μονίμου πολώσεως $P_D(\vec{r})$, είναι σταθερό μέσα στην σφαιρική κοιλότητα ακτίνας R_0 και ελαττώνεται με την αύξηση της απόστασης για $r > R_0$.

Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι η στάθμη αναφοράς είναι εκείνη του μη πολωμένου ηλεκτρονίου το οποίο βρίσκεται σε άπειρη απόσταση από την σφαιρική κοιλότητα.

3.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ E_{1s} ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΘΕΜΕΛΙΩΔΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ $1s$ (GROUND STATE).

Από την θεώρηση ότι το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε μια έντοπισμένη κατάσταση, είναι ανάγκη όπως οι κυματοσυναρτήσεις του ηλεκτρονίου τείνουν προς το μηδέν για πολύ μεγάλες αποστάσεις από το κέντρο έντοπίσεως. Έτσι, μπορούμε να θεωρήσουμε μια κυματοσυνάρτηση $\psi_{1s}(r)$ υδρογονικού τύπου για την θεμελιώδη κατάσταση $1s$ της μορφής



$$\Psi_{1s}(r) = \left(\frac{\lambda^3}{\pi}\right) e^{-\lambda r} \quad (3.7)$$

όπου λ είναι μία μεταβλητή παράμετρος.

Με την μέθοδο τών Μεταβολών (Variational method), ή ενέργεια W_{1s} του καλυδευμένου ηλεκτρονίου στην θεμελιώδη κατάσταση ή κατάσταση ίσορροκίας, χωρίς την παρουσία ηλεκτρονικής κολώσεως, υπολογίζεται από τό ολοκλήρωμα

$$W_{1s} = \frac{\int_{\tau} \Psi_{1s}^* H \Psi_{1s} d\tau}{\int_{\tau} \Psi_{1s}^* \Psi_{1s} d\tau} = \frac{\int_{\tau} \Psi_{1s}^* H \Psi_{1s} d\tau}{1}$$

ή

$$W_{1s} = \int_{\tau} \Psi_{1s} \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi_{1s} d\tau \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m}\right) I_1 + I_2 \quad (3.8)$$

Έτσι έχουμε ότι:

$$I_1 \equiv \int_{\tau} \Psi_{1s} \nabla^2 \Psi_{1s} d\tau = \left(\frac{\lambda^3}{\pi}\right) \int_0^{\infty} e^{-\lambda r} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{de^{-\lambda r}}{dr} \right) r^2 dr \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi =$$

$$= -4\pi\lambda \left(\frac{\lambda^3}{\pi}\right) \left[2 \int_0^{\infty} r e^{-2\lambda r} dr - \lambda \int_0^{\infty} r^2 e^{-2\lambda r} dr \right] = -\lambda^2$$

$$I_2 \equiv \int_{\tau} \Psi_{1s} V(r) \Psi_{1s} d\tau = \left(\frac{\lambda^3}{\pi}\right) \int_r e^{-2\lambda r} \left\{ \begin{array}{l} -\frac{\beta e^2}{r}, r > R_0 \\ -\frac{\beta e^2}{R_0}, r < R_0 \end{array} \right\} r^2 dr \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi =$$

$$= -4\pi\beta e^2 \left(\frac{\lambda^3}{\pi}\right) \left[\int_0^{R_0} \frac{1}{R_0} r^2 e^{-2\lambda r} dr + \int_{R_0}^{\infty} \frac{1}{r} r^2 e^{-2\lambda r} dr \right] =$$

$$= -\left(\frac{\beta e^2}{R_0}\right) + \left(\frac{\beta e^2}{R_0}\right) (1 + \lambda R_0) e^{-2\lambda R_0}$$



Αντικαθιστώντας τά I_1 καί I_2 στήν (3.8), λαμβάνουμε τελικά ότι

$$W_{1s} = \left(\frac{h^2 \lambda^2}{8\pi^2 m} \right) - \left(\frac{\beta e^2}{R_0} \right) + \left(\frac{\beta e^2}{R_0} \right) (1 + \lambda R_0) e^{-2\lambda R_0} \quad (3.9)$$

όπου $\beta \equiv (1/D_{op} - 1/D_{st})$.

Γιά δεδομένη τιμή R_0 τῆς ἀκτίνας τῆς κοιλότητας, ἡ ἐνέργεια W_{1s} γιά τήν θεμελιώδη κατάσταση εἶναι συνάρτηση τῆς παραμέτρου λ . Ἡ μέθοδος τῶν Μεταβολῶν μᾶς λέει ὅμως ὅτι, ἡ καλύτερη τιμή τῆς ἐνεργείας προκύπτει γιά τέτοιες τιμές τῆς λ ὥστε νά ικανοποιεῖται ἡ συνθήκη $\partial W_{1s} / \partial \lambda = 0$. Ἐπομένως ἀπό τήν σχέση (3.9) εἶναι δυνατός ὁ προσδιορισμός τῆς τιμῆς τῆς λ . Θά ἔχουμε, δηλαδή, ὅτι:

$$\frac{\partial W_{1s}}{\partial \lambda} = 0 = \left(\frac{h^2 \lambda}{4\pi^2 m} \right) - \beta e^2 (1 + 2\lambda R_0) e^{-2\lambda R_0} \quad (3.10)$$

Ἡ μέση τιμή τῆς ἀκτίνας \bar{r}_{1s} τῆς κατανομῆς τοῦ ἠλεκτρικοῦ φορτίου στήν θεμελιώδη κατάσταση, μπορεῖ νά βρεθῆ ἀπό τήν ἀκόλουθη σχέση

$$\bar{r}_{1s} = \int_{\tau} \psi_{1s}^* r \psi_{1s} d\tau = \left(\frac{\lambda^3}{\pi} \right) \int_0^{\infty} r e^{-2\lambda r} r^2 dr \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

ἢ

$$\bar{r}_{1s} = \frac{3}{2\lambda} \quad (3.11)$$

Ἀπό τήν συνάρτηση κατανομῆς τῆς πιθανότητας $\Pi = 4\pi r^2 \psi^2(r)$ ὡς πρός τήν ἀπόσταση r , ἔχουμε τήν ἐνεργειακή στάθμη $1s$ ὅτι

$$\Pi_{1s} = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2(r) = 4\lambda^3 r^2 e^{-2\lambda r} \quad (3.12)$$

Τήν πιθανώτερη ἀπόσταση r βρίσκουμε ὅταν ἰσχύη ἡ συνθήκη

$$\left. \frac{d\Pi_{1s}}{dr} \right|_{r=r_{1s}} = 0 = 4\lambda^3 \left[2r_{1s} - 2\lambda r_{1s}^2 \right] e^{-2\lambda r_{1s}}$$



Τότε, από την συνθήκη αυτή, καταλήγουμε στην σχέση

$$r_{1s} \equiv r_{1s}^B = \frac{1}{\lambda} \quad (3.13)$$

όπου r_{1s}^B λέγεται ακτίνα του Bohr και αντιστοιχεί στην θέση της μεγίστης πυκνότητας ηλεκτρικού φορτίου για την θεμελιώδη κατάσταση $1s$.

Από μιά σύγκριση των σχέσεων (3.11) και (3.13) βλέπουμε ότι η \bar{r}_{1s} είναι κατά 1.5 φορές μεγαλύτερη από την ακτίνα του Bohr r_{1s}^B .

Ο υπολογισμός της ενέργειας ηλεκτρονικής πολώσεως S_{1s}^e για την ενεργειακή στάθμη $1s$, είναι δυνατό να βρεθῆ από την σχέση

$$S_{1s}^e = \frac{1}{2} \int_{\tau} e \vec{P}_e \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{r} \right) d\tau = \frac{1}{2} \iiint e P_e(r) \nabla_r \left(\frac{1}{r} \right) r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$$

$$\bar{r}_{1s}$$

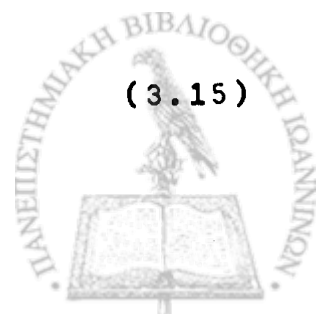
$$S_{1s}^e = - \frac{1}{2} \int_{\bar{r}_{1s}}^{\infty} \left(\frac{eP_e}{r^2} \right) 4\pi r^2 dr \quad (3.14)$$

Για την σχέση (3.14) έχει υποτεθεῖ ότι τό ηλεκτρόνιο περιέχεται μέσα σέ μιά σφαῖρα όπου ἡ κατανομή τοῦ φορτίου γιά τήν κυματοσυνάρτηση τῆς ενεργειακῆς στάθμης $1s$ ἔχει μέση ακτίνα \bar{r}_{1s} . Χρησιμοποιώντας τίς σχέσεις (3.2), (3.11) καί (3.14) βρίσκουμε ὅτι

$$S_{1s}^e = - \frac{1}{2} \int_{3/2\lambda}^{\infty} \left(\frac{e}{h^2} \right) \left(\frac{e}{4\pi r^2} \right) \left(1 - \frac{1}{D_{op}} \right) 4\pi r^2 dr$$

$$\bar{r}_{1s}$$

$$S_{1s}^e = - \frac{e^2 \lambda}{3} \left(1 - \frac{1}{D_{op}} \right) \quad (3.15)$$



Έτσι, από τις σχέσεις (3.9) και (3.15) μπορούμε να προσδιορίσουμε την ενέργεια $E_{1s} = W_{1s} + S_{1s}^e$.

3.4. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ E_{2p} ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΙΗΓΕΡΜΕΝΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ $2p$ (EXCITED STATE)

Η χαμηλότερη οπτικώς εκτρεπτή διηγεμένη ενεργειακή στάθμη μπορεί να θεωρηθεί η $2p$ στάθμη, η οποία παρέχεται από την ακόλουθη κυματοσυνάρτηση μιᾶς μεταβλητῆς παραμέτρου μ

$$\Psi_{2p}(r, \theta) = \left(\frac{\mu}{\kappa}\right)^{5/2} r e^{-\mu r} \cos \theta \quad (3.16)$$

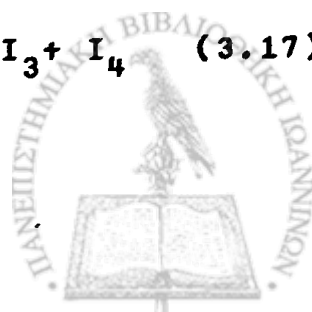
Η ενεργειακή στάθμη $2p$ δεν είναι μιά κατάσταση ισορροκίας αλλά χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ηλεκτρονικῆς μεταπηδήσεως $1s \rightarrow 2p$ από την στάθμη $1s$ στην στάθμη $2p$. Κατά την διάρκεια τῆς μεταπηδήσεως αὐτῆς, ἡ θέση τῶν πυρήνων παραμένει ἀμετάβλητη σύμφωνα με τὴν ἀρχή τοῦ Franck-Condon. Έτσι θὰ πρέπει νὰ θεωρήσουμε ὅτι ἡ διηγεμένη στάθμη $2p$ βρίσκεται ὑπὸ τὴν ἐπίδραση τοῦ πεδίου πού ἀντιστοιχεῖ σὴν θεμελιώδη κατάσταση.

Με τὴν χρήση κάλυ τῆς μεθόδου τῶν Μεταβολῶν, ἡ ηλεκτρονικὴ ἐνέργεια W_{2p} γιὰ τὴν διηγεμένη στάθμη $2p$, μὴ συμπεριλαμβανομένης τῆς ἐπίδρασεως τῆς ἐνεργείας S_{2p}^e πού προέρχεται ἀπὸ τὴν ἐκ τοῦ ἠλεκτρονίου ἐξ ἐπαγωγῆς πόλωση, δίνεται ἀπὸ τὴν σχέση,

$$W_{2p} = \frac{\int_{\tau} \Psi_{2p}^* H \Psi_{2p} d\tau}{\int_{\tau} \Psi_{2p}^* \Psi_{2p} d\tau} = \frac{\int_{\tau} \Psi_{2p} H \Psi_{2p} d\tau}{1}$$

ἢ

$$W_{2p} = \int_{\tau} \Psi_{2p} \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi_{2p} dr \approx \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \right) I_3 + I_4 \quad (3.17)$$



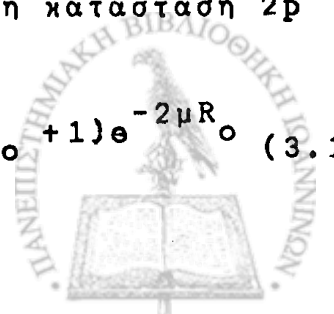
Έτσι έχουμε

$$\begin{aligned}
 I_3 &\equiv \int_{\tau} \Psi_{2p} \nabla_{r,\theta}^2 \Psi_{2p} d\tau = \int_{\tau} \Psi_{2p} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi_{2p}}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi_{2p}}{\partial \theta} \right) \right\} d\tau = \\
 &= \left(\frac{\mu^5}{\pi} \right)^{1/2} \int_{\tau} \Psi_{2p} \cos \theta e^{-\mu r} \left\{ \frac{1}{r^2} (2r - 4\mu r^2 + \mu^2 r^3) - \frac{2}{r^2 \sin \theta} r \sin \theta \right\} d\theta = \\
 &= \left(\frac{\mu^5}{\pi} \right) \left\{ \left(\mu^2 \int_0^{\infty} r^4 e^{-2\mu r} dr - 4\mu \int_0^{\infty} r^3 e^{-2\mu r} dr \right) \int_0^{\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \right\} = \\
 &= \left(\frac{\mu^5}{\pi} \right) \left(\frac{3}{4\mu^3} - \frac{3}{2\mu^3} \right) \frac{4\pi}{3} = -\mu^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_4 &\equiv \int_{\tau} \Psi_{2p} V(r) \Psi_{2p} d\tau = \left(\frac{\mu^5}{\pi} \right) \int_{\tau} r^2 e^{-2\mu r} \left\{ \begin{array}{l} -\frac{\beta e^2}{r}, r < R_0 \\ -\frac{\beta e^2}{R_0}, r > R_0 \end{array} \right\} r^2 dr \int_0^{\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\
 &= -\frac{4\beta e^2 \mu^5}{3} \left\{ \int_0^{R_0} \frac{1}{R_0} r^4 e^{-2\mu r} dr + \int_{R_0}^{\infty} \frac{1}{r} r^4 e^{-2\mu r} dr \right\} = \\
 &= -\left(\frac{\beta e^2}{R_0} \right) + \frac{\beta e^2}{R_0} \left(\frac{1}{3} \mu^3 R_0^3 + \mu^2 R_0^2 + \frac{3}{2} \mu R_0 + 1 \right) e^{-2\mu R_0}
 \end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας τις τιμές των I_3 και I_4 στην (3.17), λαμβάνουμε την τιμή της ενέργειας W_{2p} για την διηγεμένη κατάσταση $2p$

$$W_{2p} = \left(\frac{\hbar^2 \mu^2}{8\pi^2 m} \right) - \left(\frac{\beta e^2}{R_0} \right) + \left(\frac{\beta e^2}{R_0} \right) \left(\frac{1}{3} \mu^3 R_0^3 + \mu^2 R_0^2 + \frac{3}{2} \mu R_0 + 1 \right) e^{-2\mu R_0} \quad (3.18)$$



Όπως στην περίπτωση του προσδιορισμού της W_{1s} , έτσι και εδώ η μέθοδος των Μεταβολών συνεπάγεται ότι, για μία ώριση άκτινα R_0 της σφαιρικής κοιλότητας, η καλύτερη τιμή της ενέργειας της W_{2p} εκτιγχάνεται όταν η παράμετρος μ ικανοποιεί την συνθήκη $\partial W_{2p} / \partial \mu = 0$. Από την συνθήκη αυτή προκύπτει η πιο καλή τιμή για την παράμετρο μ . Έτσι, από την σχέση (3.18) έχουμε

$$\frac{\partial W_{2p}}{\partial \mu} = 0 = \left(\frac{\hbar^2 \mu}{4\pi^2 m} \right) - \beta e^2 \left(\frac{1}{2} + \mu R_0 + \mu^2 R_0^2 + \frac{2}{3} \mu^3 R_0^3 \right) e^{-2\mu R_0} \quad (3.19)$$

Η λύση της (3.19), όπως θα δοῦμε αργότερα με γραφική ανάλυση, μας παρέχει την ζητούμενη παράμετρο μ , από την οποία είναι δυνατό να υπολογίσουμε την τιμή της ενέργειας W_{2p} .

Η μέση τιμή της ακτίνας \bar{r}_{2p} της κατανομής του ηλεκτρικού φορτίου για την διηγευμένη ενεργειακή στάθμη $2p$, βρίσκεται από την

$$\bar{r}_{2p} = \int_V \psi_{2p}^* r \psi_{2p} d\tau = \left(\frac{\mu^5}{\pi} \right) \int_0^\infty r^3 e^{-2\mu r} r^2 dr \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

ή

$$\bar{r}_{2p} = \frac{5}{2\mu} \quad (3.20)$$

Κατά παρόμοιο τρόπο κού εργαστήκαμε για να βρούμε την τιμή r_{1s}^B της ακτίνας του Bohr για την θεμελιώδη κατάσταση $1s$, μπορούμε να προσδιορίσουμε την αντίστοιχη ακτίνα r_{2p}^B για την διηγευμένη κατάσταση $2p$. Έτσι έχουμε για την συνάρτηση κατανομής της πιθανότητας Π_{2p} ότι,

$$\Pi_{2p} = 4\pi r^2 \psi_{2p}^2(r, \theta) = 4\mu^5 r^4 \cos^2 \theta e^{-2\mu r} \quad (3.21)$$

Από την συνθήκη $\left. \frac{d\Pi_{2p}}{dr} \right|_{r=r_{2p}} = 0$, βρίσκουμε ότι η πιθανωτέρα από-

σταση (ή ακτίνα του Bohr) για την θέση της μεγίστης κυκνότητας



ήλεκτρικού φορτίου στην ενεργειακή στάθμη $2p$ δίνεται από την σχέση

$$r_{2p} \equiv r_{2p}^B = \frac{2}{\mu} \quad (3.22)$$

Η ηλεκτρονική ενέργεια πολώσεως S_{2p}^e για την $2p$ στάθμη είναι δυνατό να εκφραστεί κατά ένα παρόμοιο τρόπο όπως την εξίσωση (3.14), με την διαφορά όμως ότι τώρα το ηλεκτρόνιο βρίσκεται εντοπισμένο μέσα σε μια σφαίρα μέσης ακτίνας $\bar{r}_{2p} = 5/2\mu$. Έχουμε επομένως ότι,

$$S_{2p}^e = -\frac{1}{2} \int_{\bar{r}_{2p}}^{\infty} \left(\frac{eP}{r^2}\right) 4\pi r^2 dr \quad (3.23)$$

Με την λύση του πιο πάνω ολοκληρώματος βρίσκουμε ότι

$$S_{2p}^e = -\frac{e^2\mu}{5} \left(1 - \frac{1}{D_{op}}\right) \quad (3.24)$$

Έτσι τώρα, με την αντικατάσταση των ενεργειών W_{2p} (σχέση 3.18) και S_{2p}^e (σχέση 3.24) στην εξίσωση (3.3) μπορούμε να υπολογίσουμε την ολική ηλεκτρονική ενέργεια E_{2p} για την διηγευμένη κατάσταση $2p$.

3.5. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΠΟΛΩΣΕΩΣ U_p ΤΟΥ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΜΕΣΟΥ

Η μακράς απόστασης (long range) ενέργεια πολώσεως U_p του διηλεκτρικού μέσου ή οποία είναι αναγκαία για τον σχηματισμό του φρέατος δυναμικού, μπορεί να υπολογιστεί από την γνωστή σχέση

$$U_p = \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}') \phi_p(\vec{r}') d\tau' \quad (3.25)$$

όπου $\rho(\vec{r}') (=e|\psi_{1s}(\vec{r}')|^2)$ είναι η πυκνότητα φορτίου και $\phi_p(\vec{r}') (= -V(\vec{r}')/e)$ είναι το ηλεκτροστατικό δυναμικό που προέρχεται



ἀπό τήν μόνιμη κόλωση $P_D(\vec{r}')$. Μετά ἀπό τίς ἀντικαταστάσεις τῶν ἐξισώσεων (3.6) καί (3.7) στήν (3.25), λαμβάνουμε

$$U_p = \frac{1}{2} \iiint |\psi_{1s}(r)|^2 v(r) r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = 2\beta e^2 \lambda^3 \int_{R_0}^{\infty} r e^{-2\lambda r} dr$$

$$U_p = \frac{\beta e^2}{R_0} \left(\frac{1}{2} \lambda R_0 + \lambda^2 R_0^2 \right) e^{-2\lambda R_0} \quad (3.26)$$

3.6. ΟΠΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΔΙΕΓΕΡΣΕΩΣ ΤΟΥ e_{tr}^-

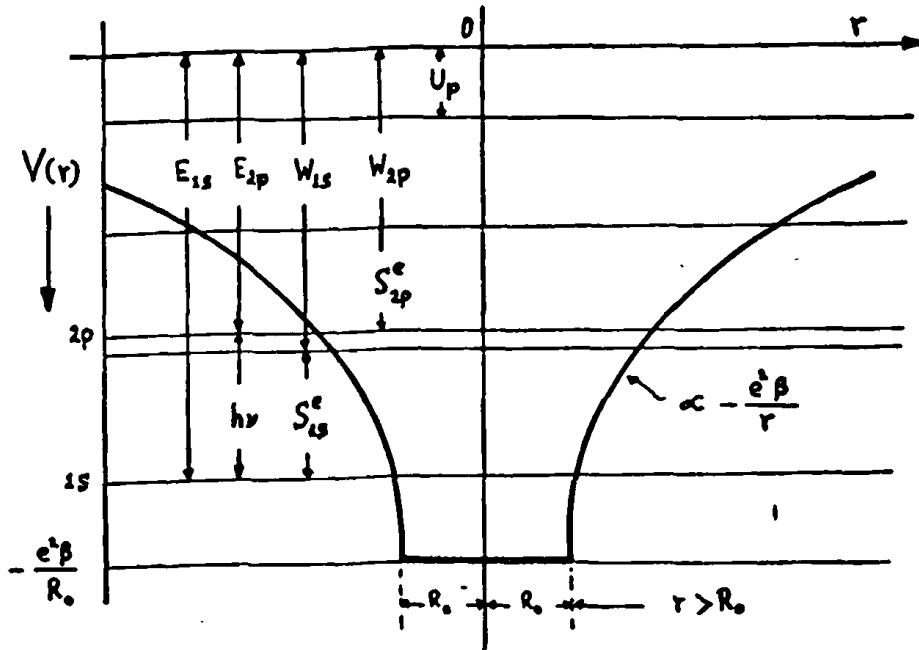
Τό παρατηρούμενο φάσμα τῆς ὀπτικῆς ἀπορροφήσεως τοῦ καλυ-
 δευμένου ἠλεκτρονίου e_{tr}^- στό ὑαλώδες σύστημα εἶναι ἀποτελεσμα
 τῆς ἐνεργείας διεγέρσεως $E_{2p} - E_{1s}$, ἡ ὁποία ὀφείλεται στήν ἠλεκ-
 τρονική μετακίνηση (transition) $1s \rightarrow 2p$. Ἐτσι, ὑπολογίζοντας τίς
 ἐνέργειες W_{1s} (σχέση 3.9), S_{1s}^e (σχέση 3.15), W_{2p} (σχέση 3.18)
 καί S_{2p}^e (σχέση 3.24), μπορούμε νά προσδιορίσουμε τήν ὀπτική
 ἐνέργεια διεγέρσεως. Πρέπει καί ἐδῶ νά ἀναφερθῆ ὅτι κατά τόν
 προσδιορισμό τῶν ἐνεργειῶν W_{1s} καί W_{2p} εἶχε ὑποθεθεῖ ὅτι, κατά
 τήν διάρκεια τῆς μετακινήσεως $1s \rightarrow 2p$, ἡ μόνιμη κόλωση τοῦ μέσου
 καί τό μέγεθος τῆς σφαιρικῆς κοιλότητος παρέμειναν ἀμετάβλητες.

Μιά σχηματική παράσταση τῶν σταθμῶν ἐνεργείας $1s$ καί $2p$ μέ
 τίς ἐπί μέρους συνεισφορές στήν ὀλική ἠλεκτρονική ἐνέργεια E_{1s}
 καί E_{2p} , ἀντιστοίχως, δίνεται στό Σχῆμα 3.2.

3.7. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΑΝΑΠΤΥΧΘΕΝΤΟΣ ΠΡΟΤΥΠΟΥ

Γιά τόν προσδιορισμό τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν στή θεμελιώδη
 καί στή διηγεομένη κατάσταση γιά τά καλυδευθέντα ἠλεκτρόνια e_{tr}^-
 σέ ὑαλώδη μέσο πού ἔχουν ἀκτινοβοληθεῖ σέ θερμοκρασία $77^\circ K$, ἔχει
 γίνεῖ ἐφαρμογή τοῦ ἀναπτυχθέντος μοντέλου. Συγκεκριμένως, θά ἀ-
 ναφερθοῦμε στίς ὑάλους MTHF (Μεθυλική τετραῦδροφουράνη) καί



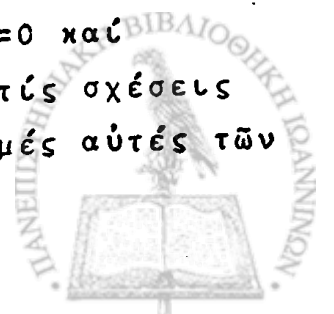


Σχήμα 3.2. Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας του $e^-_{e_r}$.

2-Προπανόλη, κού είναι, αντίστοιχως, ένα ασθενές και ένα ισχυρό πολικό μόριο. Για τούς υπολογισμούς αυτούς, έχρησιμοποιήσαμε τις δεδομένες /58/ τιμές της παραμέτρου $\beta (\equiv 1/D_{op} - 1/D_{st})$. Οί τιμές της όπτικης D_{op} καί της στατικης D_{st} διηλεκτρικης σταθερας για την ύαλο ΜΤΗΦ είναι 2.0 καί 4.6, αντίστοιχως, όποτε $\beta=0.28$. Για την 2-Προπανόλη αυτές οί τιμές είναι 1.9, 18.6 καί 0.47, αντίστοιχως.

Λεπτομέρειες για την ακτινοβοληση με δέσημη ηλεκτρονίων ενέργειας 1.5 MeV τών πιο πάνω ούσιων στην ύαλώδη κατάσταση σε $77^\circ K$ θα δοθοῦν στό πειραματικό μέρος.

Για μία δεδομένη ακτίνα R_0 της σφαιρικης κοιλότητος, είναι αναγκαίο ὅπως υπολογιστοῦν οί καλύτερες τιμές τών παραμέτρων λ καί μ από τις συνθηκες ελαχιστοποίησης $(\partial W_{1s} / \partial \lambda) = 0$ καί $(\partial W_{2p} / \partial \mu) = 0$, αντίστοιχως, οί ὁποτες δύνονται από τις σχέσεις (3.10) καί (3.19). Έπειτα, αντικαθιστώντας τις τιμές αυτές τών



λ και μ στις σχέσεις (3.9), (3.15) και (3.18), (3.24), αντίστοιχως, μπορούμε να προσδιορίσουμε τις καλύτερες τιμές των ενεργειών W_{1s} , S_{1s}^e , W_{2p} και S_{2p}^e .

3.7.1. Υπολογισμός των λ, W_{1s} , S_{1s}^e , E_{1s} και \bar{r}_{1s} .

Για τον υπολογισμό της παραμέτρου λ χρησιμοποιούμε την σχέση (3.10) από την οποία βρίσκουμε

$$\left(\frac{\hbar^2 \lambda^2}{4\pi^2 m}\right) = \beta e^2 (1 + 2\lambda R_0) e^{-2\lambda R_0} \quad (3.27)$$

Με την μορφή της εξίσωσης (3.27) αντιμετωπίζουμε ένα πρόβλημα στον προσδιορισμό της παραμέτρου λ για καθωρισμένες τιμές των β και R_0 , λόγω της ύπαρξης του έκθετικού όρου. Θα προσπαθήσουμε πρώτα να απλοποιήσουμε την σχέση (3.27) και έπειτα να την χωρίσουμε σε δύο ισοδύναμες εξισώσεις.

Έτσι, αν ορίσουμε ότι

$$\xi \equiv 2\lambda R_0 \quad (3.28)$$

και

$$k = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m e^2 R_0 \beta} \equiv \frac{0.265}{R_0 (\text{σε \AA})} \frac{1}{\beta} \quad (3.29)$$

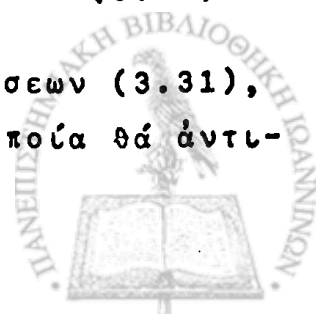
τότε η (3.27) παίρνει την ισοδύναμη μορφή

$$k \frac{\xi}{(1+\xi)} = e^{-\xi} \quad (3.30)$$

ή τις δύο ισοδύναμες σχέσεις

$$x \equiv e^{-\xi} \quad \text{και} \quad x \equiv k \frac{\xi}{(1+\xi)} \quad (3.31)$$

Δίνοντας την γραφική παράσταση των δύο αυτών εξισώσεων (3.31), μπορούμε να προσδιορίσουμε την νέα παράμετρο ξ ή οποία θα αντι-



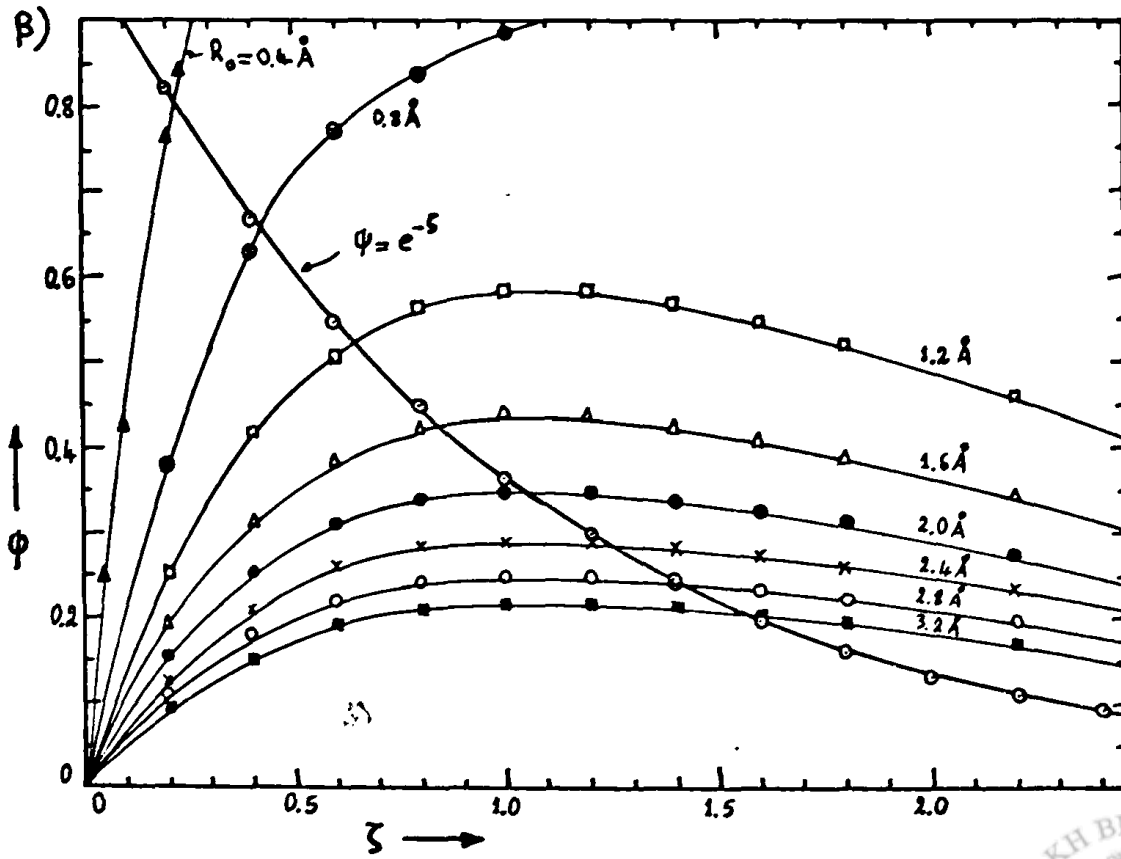
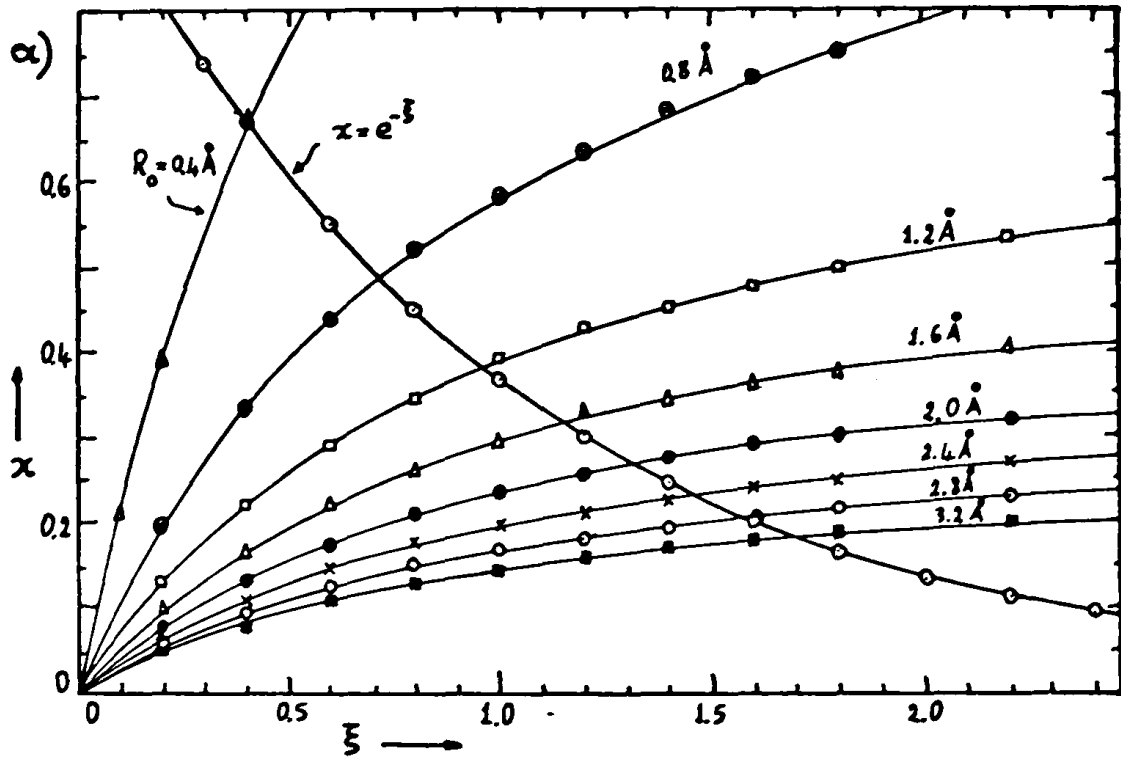
προσωπεύη τό κοινό σημείο τομής τους. Από τήν σχέση (3.28) μπορούμε τότε νά υπολογίσουμε τήν ζητούμενη παράμετρο λ .

Στό Σχήμα 3.3α απεικονίζονται τέτοιες γραφικές παραστάσεις για διάφορες ακτίνες R_0 από τίς όποιες υπολογίζονται οί αντίστοιχες τιμές του λ . Στήν προκειμένη περίπτωση του Σχήματος 3.3, οί υπολογισμοί έγιναν για τήν ΜΤΗΦ στήν υαλώδη μορφή. Για $\beta = 0.283$ καί για διάφορες τιμές του R_0 από 0.4 \AA μέχρι 3.2 \AA , οί τιμές του λ κυμαίνονται μεταξύ 0.5 καί 0.263 , αντίστοιχως. Μέ τήν αντικατάσταση τών τιμών αύτων στίς σχέσεις (3.9), (3.15), (3.11) καί (3.3), βρίσκουμε τίς αντίστοιχες τιμές τών W_{1s} , S_{1s}^e , \bar{r}_{1s} καί E_{1s} . Στόν Πίνακα 3.1 αναγράφονται τά τελικά αποτελέσματα τών υπολογισμών αύτων.

Πίνακας 3.1 *Υαλος ΜΤΗΦ

R_0 (\AA)	W_{1s} (eV)	S_{1s}^e (eV)	E_{1s} (eV)	λ (\AA^{-1})	\bar{r}_{1s} (\AA)	W_{2p} (eV)	S_{2p}^e (eV)	E_{2p} (eV)	μ (\AA^{-1})	\bar{r}_{2p} (\AA)	$E_{2p} - E_{1s}$ (eV)	f
0.4	-1.040	-1.200	-2.240	0.500	3.00	-0.272	-0.396	-0.668	0.275	9.09	1.572	0.49
0.8	-0.950	-1.080	-2.030	0.450	3.33	-0.267	-0.387	-0.654	0.259	9.29	1.376	0.57
1.2	-0.861	-0.960	-1.821	0.400	3.75	-0.271	-0.384	-0.655	0.267	9.36	1.166	0.69
1.6	-0.784	-0.871	-1.655	0.363	4.13	-0.266	-0.379	-0.645	0.263	9.51	1.010	0.79
2.0	-0.719	-0.792	-1.511	0.330	4.55	-0.269	-0.374	-0.643	0.260	9.62	0.868	0.92
2.4	-0.664	-0.730	-1.394	0.304	4.93	-0.270	-0.371	-0.641	0.258	9.69	0.753	1.04
2.8	-0.616	-0.677	-1.293	0.282	5.32	-0.265	-0.366	-0.631	0.254	9.84	0.662	1.14
3.2	-0.572	-0.631	-1.203	0.263	5.70	-0.260	-0.356	-0.616	0.247	10.12	0.587	1.21





Σχῆμα 3.3. α) $x = f(\xi)$, και β) $\phi = f(\xi)$



3.7.2. Υπολογισμός των μ , W_{2p} , S_{2p}^e , E_{2p} και \bar{r}_{2p} .

Γιά τόν υπολογισμό τῆς παραμέτρου μ χρησιμοποιοῦμε τήν σχέση (3.19), ἀπό τήν ὁποία βρίσκουμε

$$\left(\frac{\hbar^2 \mu^2}{4\pi^2 m}\right) = \beta e^2 \left(\frac{1}{2} + \mu R_0 + \mu^2 R_0^2 + \frac{2}{3} \mu^3 R_0^3\right) e^{-2\mu R_0} \quad (3.32)$$

Γιά τούς ἴδιους λόγους πού ἐξηγήσαμε γιά τήν σχέση (3.27), εἶναι ἀναγκαῖο ὅπως ἡ σχέση (3.32) ἀπλοποιηθῆ καί χωριστῆ σέ δύο ἰσοδύναμες ἐξισώσεις. Ἐτσι, ὀρίζοντας

$$\zeta \equiv 2\mu R_0 \quad (3.33)$$

καί μέ τήν k ὅπως δίνεται ἀπό τήν σχέση (3.29), ἡ ἐξίσωση (3.32) γίνεται

$$2k \frac{\zeta}{1+\zeta+(\zeta^2/2)+(\zeta^3/6)} = e^{-\zeta} \quad (3.34)$$

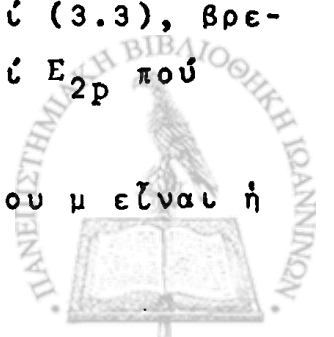
ἢ μέ τίς ἰσοδύναμες σχέσεις

$$\psi \equiv e^{-\zeta} \quad \text{καί} \quad \psi \equiv 2k \frac{\zeta}{1+\zeta+(\zeta^2/2)+(\zeta^3/6)} \quad (3.35)$$

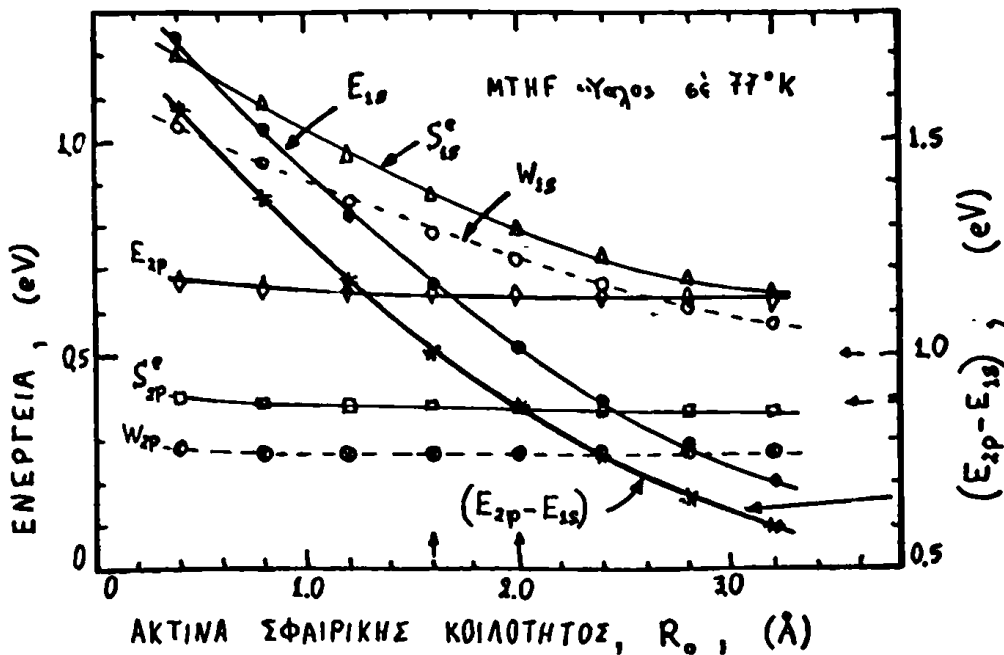
Ἡ τομή τῶν γραφικῶν παραστάσεων (3.35), ὅπως φαίνεται στό Σχῆμα 3.3β, μᾶς δίνει τήν τιμή τῆς παραμέτρου ζ ἀπό τήν ὁποία προσδιορίζεται ἡ τιμή τῆς ζητούμενης παραμέτρου μ γιά μιᾶ ὠρισμένη τιμή τῆς R_0 .

Γιά τήν ὕαλο ΜΤΗΦ ὅπου $\beta=0.283$ καί γιά διάφορες τιμές τῆς R_0 ἀπό 0.4 \AA μέχρι 3.2 \AA , ὁ υπολογισμός τῆς μ ἔδωσε τιμές μεταξὺ 0.275 καί 0.245 , ἀντιστοίχως. Ὑστερα ἀπό ἀντικατάσταση τῶν τιμῶν αὐτῶν στίς σχέσεις (3.18), (3.24), (3.20) καί (3.3), βρεθήκανε οἱ ἀντίστοιχες τιμές τῶν W_{2p} , S_{2p}^e , \bar{r}_{2p} καί E_{2p} πού περιλαμβάνονται στόν Πίνακα 3.1.

Ἐνα ἀξιοσημεῖωτο χαρακτηριστικό τῆς παραμέτρου μ εἶναι ἡ



πολύ μικρή μεταβολή της, σε σχέση με την παράμετρο λ για την ζ -διαπεριτοχή μεταβολών της R_0 . Ως αποτέλεσμα αυτού, η τιμή της ηλεκτρονικής ενέργειας E_{2p} για την ενεργειακή στάθμη 2p παραμένει σχεδόν αμετάβλητη στα όρια των μεταβολών της ακτίνας R_0 της σφαιρικής κοιλότητας στην οποία βρίσκεται παγιδευμένο το ηλεκτρόνιο, σε αντίθεση με την "εύαισθησία" που δείχνει η ηλεκτρονική ενέργεια E_{1s} για την ενεργειακή στάθμη 1s σε αντίστοιχες μεταβολές της R_0 . Αυτή η συμπεριφορά φαίνεται κίε παραστατικά στο Σχῆμα 3.4 για την ὕαλο ΜΤΗΦ για διάφορες ακτῖνες R_0 της σφαιρι-



Σχῆμα 3.4. Ενέργεια διεγέρσεως εἰς συνάρτηση τῆς R_0 για τὴν ὕαλο ΜΤΗΦ εἰς 77°K.

κῆς κοιλότητας.

Ἐργαζόμενοι κατὰ ἀνάλογο τρόπο, μπορούμε νά προσδιορίσουμε τίς διάφορες παραμέτρους για τὴν 2-Προκανόλη στὴν ὕαλώδη κατάσταση. Στὸν Πίνακα 3.2 ἀναγράφονται τὰ ἀποτελέσματα αὐτά.



Πίνακας 3.2 *Υαλος 2-Προκανόλη

R_0 (Å)	W_{1s} (eV)	S_{1s}^e (eV)	E_{1s} (eV)	λ (Å ⁻¹)	\bar{r}_{1s} (Å)	W_{2p} (eV)	S_{2p}^e (eV)	E_{2p} (eV)	μ (Å ⁻¹)	\bar{r}_{2p} (Å)	$E_{2p}-E_{1s}$ (eV)	f
0.5	-2656	-1706	-4362	0.750	2.00	-0.757	-0.614	-1371	0.450	5.56	2991	0.71
1.0	-2150	-1365	-3515	0.600	2.50	-0.752	-0.580	-1332	0.425	5.88	2183	0.96
1.5	-1809	-1138	-2947	0.500	3.00	-0.741	-0.573	-1314	0.420	5.95	1633	1.26
2.0	-1561	-0.967	-2528	0.425	3.53	-0.721	-0.571	-1292	0.418	5.98	1236	
2.5	-1375	-0.865	-2240	0.380	3.95	-0.699	-0.352	-1231	0.390	6.41	1009	
3.0	-1230	-0.784	-2014	0.345	4.35	-0.678	-0.501	-1179	0.367	6.81	0835	

3.8. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ "ΔΥΝΑΜΕΩΣ ΤΑΛΑΝΤΩΣΕΩΣ" $f_{1s \rightarrow 2p}$ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΤΑΠΗΔΗΣΗ $1s \rightarrow 2p$

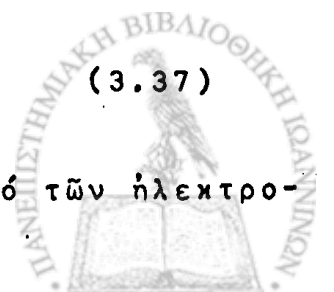
Γενικώς η "δύναμη ταλαντώσεως" (oscillator strength) f_{mn} για την μεταπήδηση $m \rightarrow n$ (από την αρχική στάθμη m σε μία διηγερούμενη στάθμη n), δίνεται από την σχέση:

$$f_{mn} = \frac{2\hbar}{m_e \omega_{mn}} \left| \left(\psi_n, \sum_j e^{ikz_j} \frac{\partial}{\partial x_j} \psi_m \right) \right|^2 \quad (3.36)$$

Η σημασία της σχέσεως (3.36) είναι ότι ένα άτομο υπό θεώρηση συμπεριφέρεται σαν ένας ταλαντωτής κατά την μεταπήδηση $m \rightarrow n$ με συχνότητα ταλαντώσεως ω_{mn} που δίνεται από την

$$\omega_{mn} = \frac{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar} \quad (3.37)$$

Στήν περίπτωση αυτή, f_{mn} εκφράζει τον ενεργό αριθμό των ηλεκτρο-



νίων κού συμμετέχουν στην μετακίνηση $m \rightarrow n$.

Η $f_{1s \rightarrow 2p}$ για την μετακίνηση $1s \rightarrow 2p$ (από την θεμελιώδη στάθμη $1s$ στην διηγευμένη στάθμη $2p$) αποδεικνύεται ότι είναι ίση με

$$f_{1s \rightarrow 2p} = \frac{2\hbar^2}{m_e |E_{2p} - E_{1s}|} \left| \left(\Psi_{2p}, \sum_{j=1}^Z \frac{\partial}{\partial x_j} \Psi_{1s} \right) \right|^2 \quad (3.38)$$

Έτσι έχουμε να υπολογίσουμε τό ολοκλήρωμα

$$M_{1s,2p} = \left(\Psi_{2p}, \sum_{j=1}^Z \frac{\partial}{\partial x_j} \Psi_{1s} \right) = \int \Psi_{2p} \frac{\partial}{\partial z} \Psi_{1s} d\tau \quad (3.39)$$

Αντικαθιστώντας τις σχέσεις (3.7) και (3.16) για τις κυματοσυναρτήσεις Ψ_{1s} και Ψ_{2p} , αντίστοιχως, στην (3.39), έχουμε

$$\begin{aligned} M_{1s,2p} &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} B r \cos\theta e^{-\mu r} \left[\frac{\partial}{\partial z} (A e^{-\lambda r}) \right] r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = \\ &= -AB\lambda \int_0^\infty r^3 e^{-(\mu+\lambda)r} dr \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \end{aligned}$$

ή

$$M_{1s,2p} = -8 \frac{(\lambda\mu)^{5/2}}{(\lambda+\mu)^4}$$

Αντικαθιστώντας τό αποτέλεσμα αυτό στην σχέση (3.38), λαμβάνουμε τελικά

$$f_{1s \rightarrow 2p} = \frac{128\hbar^2}{m_e |E_{2p} - E_{1s}|} \frac{(\lambda\mu)^5}{(\lambda+\mu)^8} \quad (3.40)$$

ή

$$f_{1s \rightarrow 2p} = 1.562 \times 10^{-25} \frac{1}{|E_{2p} - E_{1s}|} \frac{(\lambda\mu)^5}{(\lambda+\mu)^8} \quad (3.41)$$

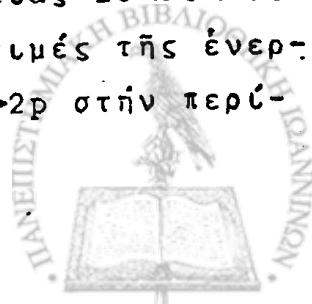


Γιά δεδομένη τιμή της ακτίνας R_0 της σφαιρικής κοιλότητας, μπορούμε να προσδιορίσουμε τις πιο καλές τιμές για τις παραμέτρους λ και μ , και από αυτές να υπολογίσουμε την καλύτερη ενέργεια διεγέρσεως ($E_{2p} - E_{1s}$) που οφείλεται στην ηλεκτρονική μεταπήδηση $1s \rightarrow 2p$. Έτσι, από την σχέση (3.41) μπορούμε να υπολογίσουμε την "δύναμη ταλαντώσεως" $f_{1s \rightarrow 2p}$ για διάφορες ακτίνες R_0 . Τα αποτελέσματα έχουν δοθεί στους Πίνακες 3.1 και 3.2 για τις ύαλους ΜΤΗΦ και 2-Προπανόλη, αντίστοιχως.

3.9. Η ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΔΙΕΓΕΡΣΕΩΣ $E_{\lambda_{\max}}$ ΓΙΑ ΤΙΣ ΥΑΛΟΥΣ ΜΤΗΦ ΚΑΙ 2-ΠΡΟΠΑΝΟΛΗ

Από τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας για την ακτινοβολία της ύαλου ΜΤΗΦ με παλμούς ηλεκτρονίων ενέργειας 1.5 MeV σε 77°K, όπως θα δοϋμε αργότερα στο πειραματικό μέρος, παρουσιάζονται δύο μέγιστα απορροφήσεως σε μήκη κύματος 1250 και 1400nm. Αυτά τα μέγιστα αντιστοιχούν σε οπτικές ενέργειες διεγέρσεως $\sim 1\text{eV}$ και $\sim 0.9\text{eV}$, αντίστοιχως. Όταν η ενέργεια της $1s \rightarrow 2p$ μεταβάσεως θεωρηθῆ ὡς ἡ ἐνέργεια διεγέρσεως $E_{\lambda_{\max}} = h\nu_{\max}$ για τὴν μεγίστη ἀπορρόφηση, τότε θά ἦτο δυνατό νά υποθέσουμε ὅτι ὑπάρχουν δύο εἰδῶν σφαιρικές κοιλότητες για παγύδευση τοῦ e_{tr}^- με διαφορετικές ακτίνες R_0 . Έτσι, οἱ υπολογισθεῖσες ἐνέργειες διεγέρσεως τῶν $\sim 1\text{eV}$ καὶ $\sim 0.9\text{eV}$ θά συμφωνοῦν με τὴς πειραματικές τιμές ὅταν οἱ ἀκτίνες R_0 εἶναι 1.6 Å καὶ 2.0 Å, ἀντιστοιχῶς. Οἱ τιμές αὐτές για τὴς σφαιρικές κοιλότητες μποροῦν νά θεωρηθοῦν ὡς πολὺ λογικές για τὴν ὕαλο πού ἐξετάζουμε.

Για τὴν 2-Προπανόλη, ἡ μετρηθεῖσα /61/ πειραματική τιμή $E_{\lambda_{\max}}$ εἶναι ἴση με 1.55 eV για μεγίστη ἀπορρόφηση σε $\lambda_{\max} = 800\text{nm}$, μετά ἀπό ἀκτινοβολία με παλμούς ηλεκτρονίων ἐνέργειας 10 MeV σε 77°K. Στόν Πίνακα 3.2 δῶνεται οἱ υπολογισθεῖσες τιμές τῆς ἐνέργειας διεγέρσεως ($E_{2p} - E_{1s}$) για τὴν μεταπήδηση $1s \rightarrow 2p$ στὴν περι-



πτώση της 2-Προκανόλης. Από την γραφική παράσταση της $(E_{2p} - E_{1s})$ σαν συνάρτηση της ακτίνας R_0 της σφαιρικής κοιλότητας, βρίσκουμε ότι η υπολογισθεύσα $E_{\lambda_{\max}}$ συμφωνεί με την πειραματική τιμή, όταν η R_0 είναι ίση με -1.6 \AA .



4. ΒΑΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Για τήν παρατήρηση, μελέτη καί αναγνώριση τῶν διαφόρων βραχυβίων ειδῶν, ὅπως π.χ. ἐλευθέρων ριζῶν, ἰόντων, παγιδευμένων ἠλεκτρονίων, κ.λ.π., τὰ ὅποια παράγονται μετά τήν ἀπορρόφηση ἀκτινοβολίας μεγάλης ἐνεργείας, χρησιμοποιοῦνται διάφοροι μέθοδοι ἀπό τίς ὅποιες οἱ πλεόναστικὲς περιγράφονται στή συνέχεια. Εἶναι μεγάλης σημασίας νά γνωρίζουμε ποιά προϋόντα σχηματίζονται στά διάφορα συστήματα, πόσο χρόνο ζωῆς ἔχουν καί πῶς οἱ ἀντιδράσεις τους μποροῦν νά διαφοροποιηθοῦν ἀπό μεταβολές τοῦ φυσικοῦ τους ἢ τοῦ χημικοῦ τους περιβάλλοντος κατά τήν διάρκεια ἢ μετά τήν ἀκτινοβόληση τους.

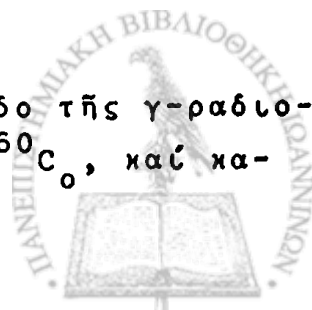
4.1. ΡΑΔΙΟΛΥΣΗ ΜΕ ΠΑΛΜΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ (PULSE RADIOLYSIS=P.R.)

Ἡ μέθοδος P.R. τῆς ραδιολύσεως μέ παλμούς ἠλεκτρονίων /92-101/ ἀσχολεῖται μέ τήν παρατήρηση τῆς κινητικῆς τῶν διαφόρων βραχυβίων ειδῶν πού παράγονται σέ χημικά συστήματα λόγω τῆς ἀπορροφήσεως ἐνός ἐντόνου καί μικρῆς διάρκειας παλμοῦ ἠλεκτρονίων μεγάλης ἐνεργείας. Συνήθως γιά τήν παραγωγή τέτοιων παλμῶν χρησιμοποιοῦνται οἱ ἐπιταχυντές ἠλεκτρονίων Van de Graaff /93, 95, 102, 103/ καί οἱ γραμμικοὶ ἐπιταχυντές ἠλεκτρονίων μέ μικροκύματα. Ἡ ἐκπεμπόμενη δέσμη ἠλεκτρονίων εἶναι δυνατό νά φθάσῃ σέ ἐνέργεια μέχρι 40 MeV καί σέ διάρκεια μέχρι 10psec (1psec= 10^{-12} sec).

Ἐπειδή, γιαντή τήν πειραματική ἐργασία ἔχουμε χρησιμοποιήσει τήν μέθοδο P.R., θά ἀναφεροῦμε ἀργότερα μέ λεπτομερῆ περιγραφή τῆς τεχνικῆς τῶν μετρήσεων καί τῶν εἰδικῶν συνθηκῶν γιά τήν καλύτερη καί ἀποδοτικώτερη ἐφαρμογή της.

4.2. γ-ΡΑΔΙΟΛΥΣΗ (γ-RADIOLYSIS=γ-R)

Οἱ ἀκτῖνες-γ, πού χρησιμοποιοῦνται ἀπό τήν μέθοδο τῆς γ-ραδιολύσεως /69/, ἐκπέμπονται ἀπό μιὰ πηγὴ κοβαλτίου-60, ^{60}Co , καί κα-

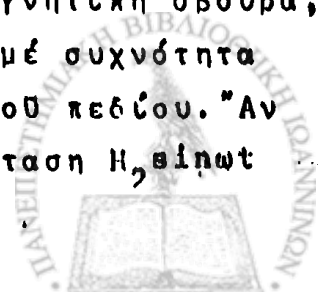


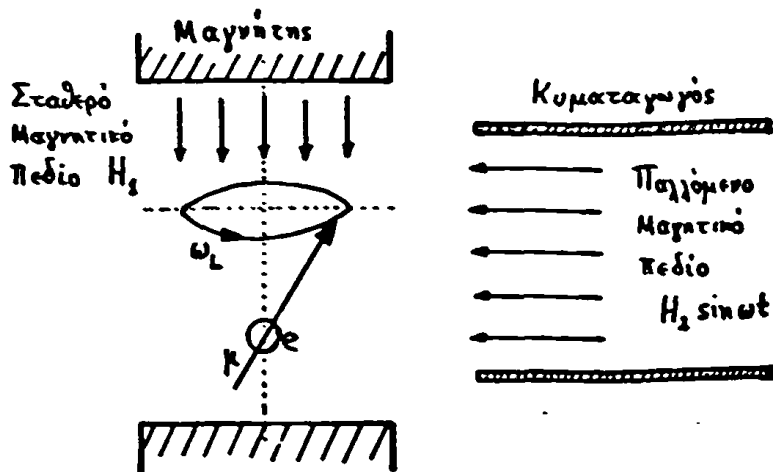
τέχουν μεγάλες ενέργειες (1.17 και 1.33 MeV). Η ένακόθεση της ενέργειας αυτής σε χημικά συστήματα είναι όμογενής. Ο ρυθμός όμως της απορροφούμενης δόσεως είναι πολύ μικρός γιατί συνήθως κυμαίνεται σε μερικά Mrad ανά ώρα. Συνεπώς, είναι συνήθως άναγκατο για τό παρασκευάσμα να έκτεθῆ στην γ-άκτινοβολία σε σχετικῶς μεγάλα χρονικά διαστήματα, π.χ. μερικά λεπτά ἢ καί ὥρες, για να γύνῃ δυνατή ἡ παρατήρηση τῶν διαφόρων προϋόντων της ἀντιδράσεως. Μέ τήν P.R. μέθοδο ἡ παρατήρηση γύνεται σε χρόνο μερικῶν msec ἢ καί ἀκόμη μερικῶν nsec.

Ἡ ἀκτινοβόληση μέ ἀκτίνες-γ μιᾶς ούσίας ὁδηγεῖ στην παραγωγή ἀρχικῶν ἐνεργητικῶν ἠλεκτρονίων για τά ὅποια οἱ μηχανισμοί ἀντιδράσεων είναι ἀνάλογοι μέ ἐκείνους πού συμβαίνουν ἀπό μιᾶ δέση ἠλεκτρονίων ἐνός ἐπιταχυντοῦ. Τά περισσότερα ἀπό τά ἀρχικά ἠλεκτρόνια χάνουν τήν ἐνέργεια τους σε συγκρούσεις μέ τά ἄτομα (ἢ μόρια) τοῦ παρασκευάσματος, μέ ἀποτέλεσμα να κάθουν διέγερση ἢ ἰονισμός, ἀναλόγως τοῦ ποσοῦ της ἀπορροφηθείσης ἐνεργείας ἀπό τά ἠλεκτρόνια. Σε ἀρκετά ὑαλώδη ἢ στερεά συστήματα πού ἔχουν ἀκτινοβοληθεῖ μέ ἀκτίνες-γ, τά προϋόντα τῶν ἀντιδράσεων, ὅπως π.χ. ρίζες, ἰόντα ἢ ἠλεκτρόνια, είναι δυνατόν να παγιδευτοῦν προσωρινά ἢ μόνιμα. Στή συνέχεια, αὐτά μποροῦν να ἀνιχνευτοῦν καί να διερευνηθοῦν μέ τήν μέθοδο τοῦ συντονισμοῦ τῶν σπίν τῶν ἠλεκτρονίων (Electron Spin Resonance = ESR) ἢ μέ κάποια ἄλλη ὀπτική φασματοσκοπική μέθοδο.

4.3. ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ ΣΠΙΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ (ELECTRON SPIN RESONANCE = ESR).

Ἡ μέθοδος ESR βασίζεται στό ὅτι ἕνα ἀζευγάρωτο (unpaired) ἠλεκτρόνιο σθένους κατέχει γωνιακή ὀρμή καί μαγνητική ροπή. Ὄταν π.χ. μιᾶ χημική ρίζα βρίσκεται σε σταθερό μαγνητικό πεδίο, τό ἀζευγάρωτο ἠλεκτρόνιο συμπεριφέρεται σάν μιᾶ μαγνητική σβούρα, ὅπως δείχνει τό σχῆμα 4.1, καί παθαίνει μετάπτωση μέ συχνότητα ω_0 πού είναι ἀνάλογη μέ τήν ἔνταση H_1 τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου. Ἄν τώρα ἐφαρμοσθῆ ἕνα καλλόμενο μαγνητικό πεδίο μέ ἔνταση H_2 θίρωτ





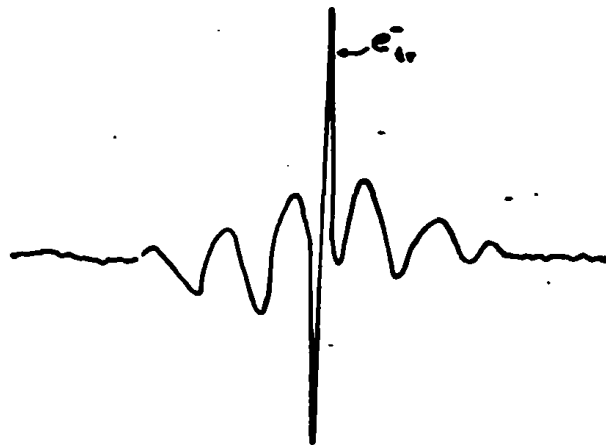
Σχήμα 4.1 Αρχή ESR μεθόδου για $\omega = \omega_L$

καί κάθετο στο H_1 , τό αποτέλεσμα τῶν διαταράξεων του πάνω στο μετακτωτικά κινούμενο ἠλεκτρόνιο θά ἔχη μηδενική μέση τιμή. Ἐν ὅμως ἡ συχνότης του ω εἶναι ἴση-μέ τήν ω_0 , τότε θά γίνη συντονισμός μέ αποτέλεσμα ἡ διεύθυνση τοῦ σκῆν τοῦ ἠλεκτρονίου νά ἀναστραφῆ (flipped over) κατά 180° . Ἡ ἀναστροφή αὐτή τοῦ σκῆν συνοδεύεται μέ ἀπορρόφηση ἐνεργείας ἀπό τό καλλόμενο πεδίο.

Ἐνα ἐλεύθερο ἠλεκτρόνιο θά κρέκει νά δώση μιὰ ἀκλῆ καί ἔντονη γραμμή ἀπορροφήσεως, ὅταν ἐξετάζεται μέ τήν ESR μέθοδο. Στίς ρίζες, τό ἀζευγάρωτο ἠλεκτρόνιο δέν εἶναι ἐντελῶς ἐλεύθερο ἀλλά σχετίζεται μέ ἕνα ἢ περισσότερους πυρήνες. Ἐπομένως τό ἐφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο μέσα στο ὅποιο κινεῖται θά διαφοροποιηθῆ ἀπό τίς συνεισφορές τῶν μαγνητικῶν πεδίων τῶν πυρήνων αὐτῶν. Ἐν, π.χ., τό ἠλεκτρόνιο εἶναι δεσμευμένο σέ ἕνα μόνο πρωτόνιο τοῦ ἔχει σκῆν $\frac{1}{2}$, ἡ μαγνητική ροπή τοῦ πρωτονίου θά προσανατολισθῆ εἴτε κατά τήν διεύθυνση τοῦ ἐφαρμοζομένου πεδίου, εἴτε ἀντίθετα μέ αὐτή. Στατιστικῶς, ὁ μισός ἀριθμός τῶν ὑπαρχόντων πρωτονίων θά ἔχουν τόν ἕνα προσανατολισμό κι ὁ ἄλλος μισός τόν ἄλλο. Κατά τόν ἴδιο τρόπο, ὁ μισός περίκου ἀριθμός τῶν ἀζευγάρωτων ἠλεκτρονίων θά βρίσκωνται σέ ἕνα μαγνητικό πεδίο καί εἶναι λίγο μεγαλύτερο ἀπό τό ἐφαρμοζόμενο κι ὁ ἄλλος μισός σέ ἕνα πεδίο καί εἶναι κατά ἴσο ποσό ἀλλά μικρότερο ἀπό τό ἐφαρμοζόμενο πεδίο. Ἐτσι, ἐκεῖνο καί παρατηρεῖται τώρα ἀπό τήν ESR μέθοδο εἶναι ἕνας δια-

χωρισμός (splitting) της άπλης γραμμής συντονισμού ενός έλευθέρου ηλεκτρονίου σε μία διπλή (doublet) γραμμή που βρίσκεται σε ίση απόσταση από την αρχική θέση.

Τό ESR φάσμα ενός άζευγάρωτου ηλεκτρονίου που βρίσκεται σε σύζευξη με δύο πρωτόνια αποτελείται από μία τριπλή (triplet) γραμμή με τό κεντρικό μέγιστο στη θέση της άπλης γραμμής του έλευθέρου ηλεκτρονίου. Αν τό άζευγάρωτο ηλεκτρόνιο σχετίζεται με ένα κυρήνα με πολλά σπίν, τότε τό φάσμα θά είναι κλό κολύκλοκο. Σάν παράδειγμα /104/ αναφέρουμε τό ESR φάσμα της ύάλου ZMP που άκτινοβολήθηκε για πέντε λεπτά με άκτίνες-γ σε θερμοκρασία 77°K. Όπως δείχνει τό Σχήμα 4.2, τό ESR φάσμα αποτελείται από



Σχήμα 4.2. ESR φάσμα της ύάλου ZMP σε 77°K ύετερα από γ-άκτινοβόληση.

Ένα κεντρικό μέγιστο με πολύ μικρό πλάτος και με μεγάλη ένταση και από έξη μέγιστα μεγάλου πλάτους και μικρής έντάσεως. Τό κεντρικό μέγιστο άντιστοιχεϊ στο φάσμα που δύνουν τά παγιδευμένα ηλεκτρόνια e_{tr}^- στην ύαλο ZMP και τά άλλα μέγιστα όφείλονται στα φάσματα που δύνουν οι έλεύθερες ρίζες οι όποτες σχηματίζονται από τά μόρια ZMP.



4.4. ΤΡΟΠΟΙ ΟΠΤΙΚΗΣ ΑΝΙΧΝΕΥΣΕΩΣ ΤΗΣ P.R. ΜΕΘΟΔΟΥ

Σάν πρώτο βήμα κάθε πειραματικής έργασίας τής P.R. μεθόδου είναι ή ανίχνευση τών μεταβατικών (transient) φασμάτων άπορροφήσεως στήν προσιτή περιοχή ένεργειών καί ό τρόπος αύξήσεως καί έλαττώσεως τών όπτικων φασμάτων μέ τόν χρόνο.

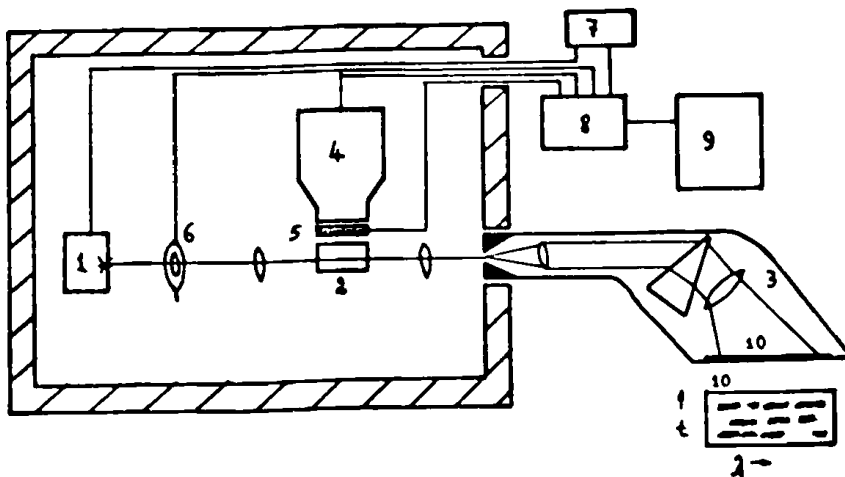
Γιά τήν ανίχνευση καί μελέτη τών όπτικων φασμάτων άπορροφήσεως μέ τήν τεχνική τής ραδιολύσεως μέ παλμούς ήλεκτρονίων χρησιμοποιούνται δύο μέθοδοι: α) ή φασματοφωτογραφική καταγραφή ή φωτόλυση μέ άναλαμπές (flash photolysis) καί β) ή φασματοηλεκτρονική καταγραφή, οί όποιες μπορούν νά θεωρηθοῦν σάν συμπληρωματικές. Έτσι είναι δυνατό τά όπτικά φάσματα άπορροφήσεως νά μελετηθοῦν είτε σάν συνάρτηση τοῦ μήκους κύματος ή τοῦ χρόνου.

Στή συνέχεια δίνεται μιά περιληπτική περιγραφή τών δύο αύτων μεθόδων.

4.4.1. Φασματοφωτογραφική Καταγραφή (Spectrophotographic Recording)

Μέ τήν μέθοδο αύτή, όλόκληρο τό φάσμα άπορροφήσεως φωτογραφίζεται πάνω σέ μιά φασματογραφική πλάκα, για σταθερό χρόνο έκθέσεως, σάν συνάρτηση τοῦ μήκους κύματος πού έκπέμπεται από τήν φωτεινή πηγή κατά άναλαμπές μικρής διαρκείας.

Μιά τυπική πειραματική διάταξη δίνεται στό Σχῆμα 4.3 πού περιλαμβάνει μόνο τά οὐσιώδη μέρη τής μεθόδου. Στήν αρχή τοῦ πειράματος ένεργοποιεῖται ή φασματοσκοπική λυχνία πού δίνει μιά μικρής διαρκείας άναλαμπή φωτός, μεγάλης έντάσεως καί εύρείας περιοχής μηκων κύματος. Η στιγμιαία φωτεινή δέση, διερχομένη μέσα από τό παρασκευάσμα μέ τήν βοήθεια άριθμοῦ φακων, εισέρχεται στόν φασματογράφο καί έστιάζεται στή φασματογραφική πλάκα, όπου καί καταγράφεται φωτογραφικῶς. Αυτό αποτελεί τό φάσμα άναφορᾶς. Έπειτα, διεγείρεται ό έπιταχυντής ήλεκτρονίων κατά τέτοιο τρόπο ὡστε ό έπόμενος παλμός ένεργοποιήσεως (trigger pulse) νά



1. Φωτεινή πηγή Xe παλμών
2. Στοιχείο απορρόφησης
3. Φασματογράφος
4. Επιταχυντής ηλεκτρονίων
5. Διάφραγμα δέσμης ηλεκτρονίων
6. Διάφραγμα δέσμης φωτός
7. Επιβραδυντής ηλεκτρικού ισχύος
8. Διεγέρτης-χρονορυθμιστής
9. Σύστημα εγχείτων ηλεκτρονίων
10. Φωτογραφική πλάκα

Σχήμα 4.3. Μέθοδος φασματοφωτογραφικής καταγραφής.

προκαλέση τήν έκκοπή μιᾶς δέσμης ηλεκτρονίων πρὸς τὸ παρασκεύασμα. Ὁ ἴδιος αὐτὸς παλμὸς μεταβιβάζεται στήν φασματοσκοπική λυχνία διὰ μέσου ἑνὸς ἐπιβραδυντικοῦ κυκλώματος μεταβαλλομένης τιμῆς. Ἔτσι, σέ κάποια δεδομένη χρονική στιγμή μετά τήν έκκοπή τῆς ηλεκτρονικῆς δέσμης, ἐνεργοποιεῖται ἡ λυχνία καί ἐκπέμπει μιὰ στιγμιαία φωτεινὴ δέσμη στό παρασκεύασμα ταυτόσημη μέ τήν ἀρχική καί τελικά καταγράφεται στήν φασματογραφική πλάκα. Τό νέο φάσμα ἀπορρόφησης θά διαφέρει ἀπὸ τὸ ἀρχικό γιὰτί τώρα ἕνα μέρος τῆς φωτεινῆς δέσμης, γιὰ ὠρισμένα μήκη κύματος, ἔχει ἀπορροφηθεῖ ἀπὸ τὰ προϊόντα πού παρήχθησαν στό παρασκεύασμα ἀπὸ τήν δέσμη ηλεκτρονίων.

Στήν πράξη, λαμβάνεται ἕνας μεγάλος ἀριθμὸς φασματογραφημάτων, γιὰ διάφορους χρόνους ἐπιβραδύνσεως τοῦ παλμοῦ ἐνεργοποιήσεως, ἀπὸ τὰ ὅποια εἶναι δυνατὸ νά προσδιορισθῇ ὁ ρυθμὸς ἐλαττώσεως τῆς ἐντάσεως ἀπορρόφησης ἀπὸ ἐλεύθερες ρίζες, ἰόντα, ἢ παγιδευμένα ηλεκτρόνια γιὰ διάφορα μήκη κύματος.

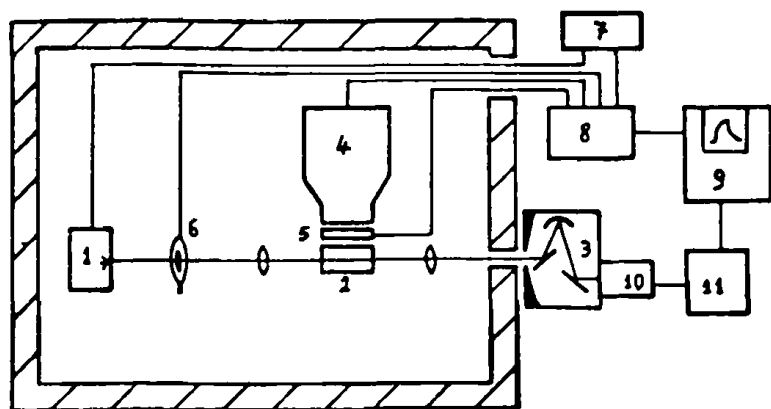
4.4.2. Φασματοφωτοηλεκτρονική Καταγραφή (Spectrophotoelectronic Recording)

Μέ τήν μέθοδο αὐτή, τὸ φάσμα ἀπορρόφησης καταγράφεται, μέ τήν βοήθεια ἑνὸς φωτοανιχνευτοῦ, σάν ἕνα ἠλεκτρικὸ σῆμα πού με-



ταβάλλεται μέ τόν χρόνο, γιά κάποιον σταθερό μήκος κύματος.

Μιά τυπική πειραματική διάταξη φαίνεται στό Σχήμα 4.4. όπου παρουσιάζονται μόνο τά ουσιώδη μέρη τής μεθόδου. Ἡ συνεχής φωτεινή δέσμη πού ἐκπέμπεται ἀπό μιά λυχνία σταθερῆς

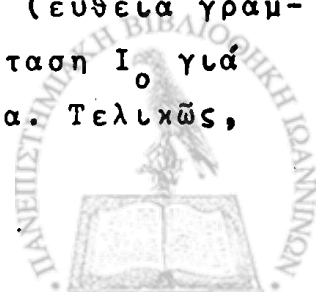


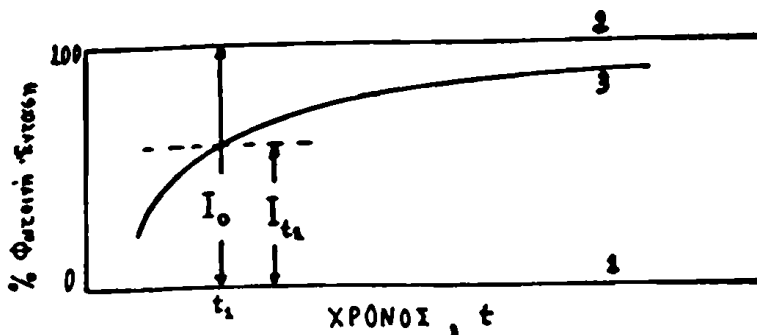
1. Συνεχῆς φωτεινή πηγή Xe
2. Στοιχείο ἀπορρόφησης
3. Μονοχρωμάτορας
4. Ἐπιταχυντής ἡλεκτρονίων
5. Διάφραγμα δέσμης ἡλεκτρονίων
6. Διάφραγμα δέσμης φωτός
7. Ἐπιβραδυντής ἡλεκτρονίων
8. Διεξήρτης-προπορευμένης
9. Σύστημα ἐλέγχου ἡλεκτρονίων
10. Φωτοαπικνωτής
11. Ἐνισχυτής φωτοαπικνωτοῦ

Σχήμα 4.4. Μέθοδος φασματοφωτοηλεκτρονικῆς καταγραφῆς.

φωτεινῆς ἐντάσεως, διέρχεται ἀπό τό παρασκεύασμα μέ τήν βοήθεια ἑνός συστήματος φακῶν καί εἰσέρχεται σέ ἓνα μονοχρωμάτορα ὅπου καί ἀναλύεται. Ἔτσι ἀπό τό συνεχές φάσμα τής φωτεινῆς δέσμης, ὁρατῆς ἢ καί ἀόρατης, ὅπως τό ὑπεριώδες (Ultraviolet \equiv UV) καί τό ὑπερέρυθρο (Infrared \equiv IR), διαλέγεται κάποιον μήκος κύματος. Στή συνέχεια, τό μονοχρωματικό αὐτό φῶς ἐστιάζεται στήν φωτοευκαθῆ περιοχή τοῦ ἀνιχνευτοῦ (φωτοκολλαπλασιαστοῦ ἢ φωτοκρυσταλλολυχνίας), ὅπου μετατρέπεται σέ ἡλεκτρικό σῆμα, ἐνισχύεται ἂν θεωρηθῆ ἀναγκαῖο, καί μεταφέρεται στήν ὀθόνη ἑνός παλμογράφου. Τά ἔχνη τοῦ ἡλεκτρικοῦ σήματος στήν ὀθόνη φωτογραφίζονται σέ φύλμ Polaroid.

Στήν πράξη, ὁ παλμογράφος ἐνεργοποιεῖται ἀρχικά μέ κλειστό τό διάφραγμα μπροστά στή λυχνία φῶτος καί τό ἔχνη στήν ὀθόνη καθορίζεται ὡς μηδενική τιμή φωτεινῆς ἐντάσεως, ὅπως δείχνει τό Σχήμα 4.5 (εὐθεία γραμμή 1). Ἐπειτα, μέ τό διάφραγμα ἀνοιχτό, ὁ παλμογράφος ἐνεργοποιεῖται πάλι, καί τό νέο ἔχνη (εὐθεία γραμμή 2) στήν ὀθόνη ἀντιστοιχεῖ σέ μέγιστη φωτεινή ἔνταση I_0 γιά τό μήκος κύματος πού διαλέξαμε μέ τόν μονοχρωμάτορα. Τελικῶς,





Σχῆμα 4.5

ὁ παλμογράφος ἐνεργοποιεῖται γιὰ τρίτη φορά. Μόλις ὁμως ἀρχίσει ἡ σάρωση στὴν ὀθόνη, ἀνοίγει αὐτομάτως τὸ διάφραγμα, πού χρησιμεύει γιὰ τὴν ἀνακοπὴ τῆς δέσμης ἠλεκτρονίων, μὲ ἀποτέλεσμα νὰ ἀκτινοβοληθῆ τὸ παρασκευάσμα σὲ τόσο χρόνο ὅσος εἶναι καὶ ἡ διάρκεια τοῦ παλμοῦ ἠλεκτρονίων. Ἔτσι, ἓνα τρίτο ἔχνος (γραμμὴ 3) καταγράφει τὶς μεταβολές τοῦ φάσματος ἀπορροφῆσεως κατὰ τὴν διάρκεια καὶ μετὰ τὸ τέλος τοῦ παλμοῦ ἀκτινοβολήσεως. Στὴν παρούσα ἐργασία, ὀλόκληρη ἡ ἀκολουθία ἐνεργειῶν γίνεται αὐτομάτως μετὰ τὴν ἀρχικὴ ἐνεργοποίηση τοῦ παλμογράφου. Ἐδῶ πρέπει νὰ σημειωθῆ ὅτι, πρὶν ἀπὸ τὴν ἐνεργοποίησιν αὐτή, ἔχουν προηγηθῆ ἄλλες προκαταρκτικὲς ἐνέργειες, ὅπως ἐκλογή τοῦ μήκους κύματος, διαρκειᾶς τοῦ παλμοῦ ἠλεκτρονίων, χρόνου καὶ διαφράγματος φωτογραφικῆς μηχανῆς, κ.λ.κ.

Τὸ κλάσμα τῆς φωτεινῆς ἐντάσεως πού διῆλθε ἀπὸ τὸ παρασκευάσμα σὲ χρόνο t εἶναι I_t / I_0 . Ὅπως φαίνεται στὸ Σχῆμα 4.5, I_0 ἀντιστοιχεῖ στὴν διαφορά μεταξύ τῶν ἔχνων 2 καὶ 1. πρὶν ἀπὸ τὴν ἀκτινοβολήσιν τοῦ παρασκευάσματος καὶ I_t στὴν διαφορά τῶν ἔχνων 3 καὶ 1, σὲ χρόνο t μετὰ τὴν ἀκτινοβολήσιν. Ἐπομένως, ἡ ὀπτικὴ πυκνότης (optical density $\equiv OD$) πού ἐκφράζει τὸ ποσοστὸ ἀπορροφῆσεως, θὰ δίνεται ἀπὸ τὴν γνωστὴ σχέση τοῦ Beer,

$$OD_t = \log_{10} (I_0 / I_t) = \epsilon(\lambda) C_t l \quad (4.1)$$

Στὴν σχέση (4.1), C_t εἶναι ἡ συγκέντρωση τοῦ ἀπορροφούντος ὑλικοῦ σὲ χρόνο t , $\epsilon(\lambda)$ ὁ συντελεστὴς ἀποσβέσεως τοῦ ὑλικοῦ σὲ μῆ-



κος κύματος λ και L είναι τό μήκος του όπτικού δρόμου τής φωτεινής δέσμης μέσα στό παρασκεύασμα.

4.5. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΟΠΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΕΩΣ ΜΕ ΤΗΝ P.R. ΜΕΘΟΔΟ

Στό μέρος αυτό γίνονται μερικές γενικές παρατηρήσεις που αναφέρονται σέ βασικές απαιτήσεις για τήν κατασκευή και χρησιμοποίηση ώρισμένων ούσιωδων μερών σέ όπτικές μελέτες άπορροφήσεως μέ τήν μέθοδο ραδιολύσεως μέ παλμούς ήλεκτρονίων.

4.5.1. Φωτεινές Πηγές

Όταν διαλέγουμε μιá φωτεινή πηγή για κάποιο πείραμα, υπάρχουν αρκετές σπουδαίες παράμετροι που θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας. Οι συνηθισμένες απαιτήσεις για μιá λυχνία τόξου (arc lamp) που χρησιμοποιείται είτε σαν πηγή συνεχούς φωτός ή σαν πηγή φωτεινών παλμών είναι ή σταθερότητα και αναπαραγωγικότητα του φωτεινού σήματος, ή μεγάλη περιλοχή μηκων κύματος, ή μεγάλη ένταση και απόδοση, όπως επίσης ο μεγάλος χρόνος ζωής /105-107/.

Για όπτικές μετρήσεις μέ τήν μέθοδο P.R., ή πιο κοινή φωτεινή πηγή που χρησιμοποιείται είναι ή λυχνία τόξου Xe. Όταν χρησιμοποιείται σαν πηγή συνεχούς φωτός, για να μή μεταβάλλεται χρονικά ή φωτεινή ένταση, τό τόξο θα πρέπει να μή αλλάξει θέση σέ σχέση μέ τά ήλεκτρόδια ύστερα από κάθε ήλεκτρική έκκένωση. Μέ τόν τρόπο αυτό δεν θα είναι αναγκαία ή ευθυγράμμιση του όπτικού συστήματος κάθε φορά που λειτουργεί ή φωτεινή πηγή. Όταν χρησιμοποιείται σαν πηγή φωτεινών παλμών θα πρέπει να μās δύνη τό ίδιο σχήμα του παλμού και να ήχη πολύ γρήγορη επανάληψη των φωτεινών παλμών. Η διάρκεια των αναλαμπών βρίσκεται συνήθως στήν περιλοχή αρκετών msec μέχρι και μερικων msec.

4.5.2. Φωτοανιχνευτές

Αυτού χωρίζονται συνήθως σέ δύο κατηγορίες : α) φωτοδιόδους,



στis όποies ή άπορροφούμενη άκτινοβολία παράγει άμεσα ένα μετρήσιμο άποτέλεσμα, π.χ. παραγωγή φωτοηλεκτρονίων, και β) θερμικούς άνιχνευτές, στους όποιους ή άπορροφούμενη άκτινοβολία μετατρέπεται πρώτα σε θερμότητα, ή όποιά στή συνέχεια παράγει τό μετρήσιμο άποτέλεσμα, όπως π.χ. συμβάινει στους πυροηλεκτρικούς άνιχνευτές.

Γιά τήν άνίχνευση τής όπτικής άπορροφήσεως κατά τήν άκτινοβόληση κάποιας ούσίας μέ τήν μέθοδο P.R., οι φωτοανιχνευτές θά πρέπει νά έχουν πολύ γρήγορο χρόνο άντιδράσεως, μεγάλη εύαισθησία και μεγάλο συντελεστή άποδόσεως, και νά καλύπτουν εύρεία περιοχή συχνοτήτων. Φωτοκολλακλασιαστές και κρυσταλλικές φωτοδίοδοι (π.χ Si, Ge, InAs, InSb κ.λ.κ.) είναι οι πιο συνηθισμένοι άνιχνευτές που χρησιμοποιούνται στην μέθοδο P.R. για τήν κάλυψη τής φασματικής περιοχής του υπεριώδους (UV) και του όρατου, όπως επίσης και τής περιοχής των μικρών μηκών κύματος του υπερερυθρου (near infrared) /106,108-112/.

Γενικώς, οι φωτοανιχνευτές (ή φωτοδίοδοι) μπορούν νά λειτουργούν μέ δύο τρόπους: α) Τόν φωτοβολταϊκό τρόπο (photovoltaic mode), και β) τόν φωτοαγωγικό τρόπο (photoconductive mode). Όταν ή φωτοδίοδος λειτουργή κατά τόν μη πολωμένο (unbiased) φωτοβολταϊκό τρόπο, ό άνιχνευτής άπορροφά φως παράγοντας μία τάση έξόδου και τό αυτόδημιουργούμενο ρεύμα έξόδου είναι ανάλογο μέ τό φωτεινό σήμα είσόδου. Όταν όμως ή ίδια φωτοδίοδος λειτουργή κατά τήν άνάστροφη πόλωση (μέ τή χρήση π.χ. μιας μπαταρίας), τότε συμπεριφέρεται σαν μία γεννήτρια σταθεροϋ ρεύματος. Τό πιο σπουδαίο πλεονέκτημα του φωτοαγωγικού τρόπου συγκρινόμενο μέ τόν φωτοβολταϊκό τρόπο για τήν P.R. μέθοδο είναι ότι προκαλεί τήν φωτοδίοδο νά άντιδρα στο φωτεινό σήμα είσόδου πολύ πιο γρήγορα, σε χρόνους τής τάξεως των 10^{-9} sec.

4.5.3. Δοσιμετρία

Έπειδή ό αριθμός των ήλεκτρονίων (ήλεκτρικό φορτίο κατά

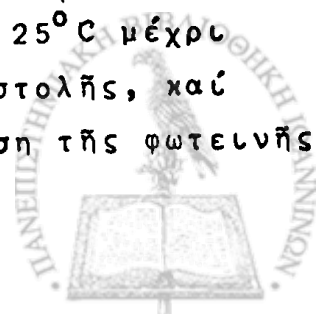


παλμό) μιᾶς δέσμης ἑνός ἐπιταχυντοῦ ἠλεκτρονίων εἶναι δυνατό νά μεταβάλλεται μέ τόν χρόνο, γιαυτό εἶναι ἀναγκαῖα ἡ μέτρηση τῆς δόσεως πού προσλαμβάνεται ἀπό τό ἀκτινοβολούμενο παρασκεύασμα ὕστερα ἀπό κάθε παλμό. Αὐτό μπορεῖ νά γίνη μέ τήν χρησιμοποίηση ἑνός ἀπλοῦ ὀργάνου πού δίνει μιᾶ ἔνδειξη ἀνάλογη μέ τό ἠλεκτρικό φορτίο κάθε παλμοῦ ἠλεκτρονίων. Ἡ ἔνδειξη αὐτή μετατρέπεται σέ δόση ἀκτινοβολίας μέ τήν βοήθεια ἑνός συντελεστοῦ βαθμονομήσεως πού ἐξαρτᾶται ἀπό τήν εὐαισθησία τοῦ ὀργάνου, τίς γεωμετρικές συνθήκες, τήν ἐνέργεια τῆς δέσμης ἠλεκτρονίων καί τήν δύναμη ἀνασχέσεως τῶν ἠλεκτρονίων ἀπό τό ὑπό ἀκτινοβολία παρασκεύασμα. Τά πιά συνηθισμένα ὄργανα δοσιμετρίας γιά τήν μέθοδο P.R. εἶναι ὁ συλλέκτης ἠλεκτρονίων γιά τήν σχετική δοσιμετρία καί τά δοσίμετρα τοῦ Fricke καί τοῦ KCNS (θειοκυανίου τοῦ καλίου) γιά τήν σχετική δοσιμετρία /113-116/.

4.5.4. Στοιχεῖα Ἀντιδράσεως ἢ Ἀπορροφῆσεως

Τά στοιχεῖα ἀπορροφῆσεως (absorption cells) πού περιέχουν τό παρασκεύασμα ὑπό ἀκτινοβολία μέ τήν μέθοδο P.R., πρέπει νά κατασκευαστοῦν ἀπό τέτοιο ὑλικό καί μέ τέτοιο τρόπο ὥστε νά τηροῦνται οἱ ἀκόλουθες προϋποθέσεις:

- 1) Ἡ ἠλεκτρονική δέσμη νά ἀκτινοβολῇ τό περιεχόμενο τοῦ στοιχείου ὅσο τό δυνατό ὁμοιόμορφα.
- 2) Ἡ φωτεινή δέσμη ἀναλύσεως, πού διαπερνᾷ τό ἀκτινοβολούμενο παρασκεύασμα, νά ὑφίσταται ὅσο τό δυνατό μικρότερη ἀπορρόφηση ἀπό τά ὀπτικά παράθυρα τοῦ στοιχείου.
- 3) Τό ὑλικό τοῦ στοιχείου α) νά μή ἀντιδρᾷ χημικῶς μέ τό παρασκεύασμα, β) νά μή ἀλλοιώνεται ὑπό τήν ἐπίδραση τῆς ἀκτινοβολίας (π.χ. ἀπόχρωματισμός (discoloration) ὀφειλομένου στόν σχηματισμό F-κέντρων), γ) νά ἀντιστέκεται στίς τεράστιες μεταβολές τῆς θερμοκρασίας (τουλάχιστο ἀπό 25°C μέχρι -269°C), δ) νά ἔχη πολύ χαμηλό συντελεστή διαστολῆς, καί ε) νά ἔχη εὐρεία φασματική περιοχή γιά μετάδοση τῆς φωτεινῆς δέσμης.



Ένα τέτοιο στοιχείο απορροφήσεως κατασκευάζεται συνήθως από όρυκτό χαλαζία (fused quartz) ή συνθετικό χαλαζία (fused silica) εξαιρετικής καθαρότητας (μεταλλική ακαθαρσία \leq 1ppm) και έχει διάφορα ονόματα, όπως Suprasil, Spectrosil ή Dynasil /116/.



5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

5.1. ΓΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΚΡΥΟΣΤΑΤΟΥ ΧΑΜΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ.

Τά κύρια χαρακτηριστικά ενός κρυοστάτου χαμηλών θερμοκρασιών, πού χρησιμοποιείται για μετρήσεις όπτικων φασμάτων μέ τήν μέθοδο τής ραδιολύσεως μέ παλμούς (Pulse Radiolysis \equiv P.R.) είναι/117-121/:

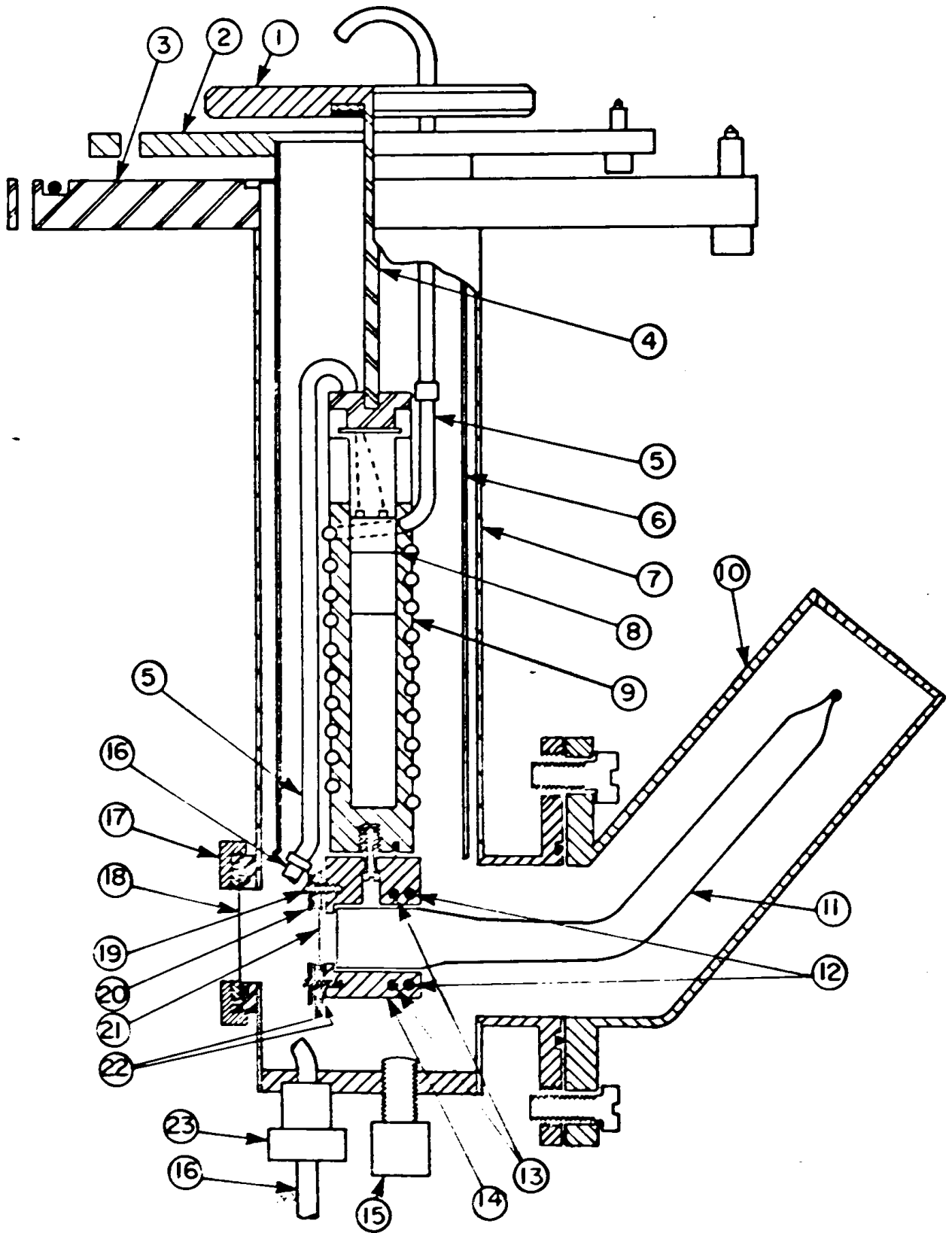
(α) Ἡ ἱκανότητα λειτουργίας του σέ μιὰ μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών, συνήθως ἀπό τήν θερμοκρασία περιβάλλοντος (20°C) μέχρι τήν θερμοκρασία τοῦ ὑγροῦ ἡλίου (-269°C).

(β) Ἡ γρήγορη ἀλλαγὴ τής θερμοκρασίας συνδυασμένη μέ πολύ καλή σταθερότητα τής

(γ) Τό μέρος τοῦ κρυοστάτου, στό ὁποῖο εἶναι τοποθετημένο τό παρασκεύασμα, θά πρέπει νά βρίσκεται σέ πολύ καλό κενό ($<10^{-5}$ torr) γιά νά μή δημιουργηθῆ ὑγρασία στά παράθυρα ἀπό τά ὁποῖα διέρχεται τό φῶς τής λυχνίας Xe.

Στήν πειραματική αὐτή ἐργασία ἐχρησιμοποιήθηκε ἕνας μεταλλικός ἀνοξεύδωτος κρυοστάτης ἡλίου τής ἐταιρείας MVE Hoffman (Model HLDT-3) μέ ἕνα εἰδικῶς κατασκευασμένο τμήμα γιά ὀπτικές μελέτες. Ἐνα σχηματικό διάγραμμα τοῦ κάτω μέρους τοῦ κρυοστάτου φαίνεται στό Σχῆμα 5.1. Τό μέρος αὐτό εἶναι συνδεδεμένο στό ὑπόλοιπο σῶμα τοῦ κρυοστάτου, πού περιλαμβάνει τίς δεξαμενές ὑγροῦ ἀζώτου καί ὑγροῦ ἡλίου, μέ τρεῖς ξεχωριστούς διάκενους δίσκους (flanges, Ἄρ. 1, 2 καί 3). Στόν κρυοστάτη αὐτό, ἦτο ἀναγκαῖο νά κάνουμε ἀρκετές τροποποιήσεις γιά νά ἱκανοποιοῦνται ὠρισμένες πειραματικές ἀπαιτήσεις.

Τό στοιχεῖο ἀπορροφῆσεως (absorption cell, Ἄρ. 11), καμωμένο ἀπό λυωμένο χαλαζιά καί γεμισμένο μέ τό ὑπό ἀκτινοβολία παρασκεύασμα, εἶναι τοποθετημένο σέ ἕνα χάλκινο περίβλημα (copper block, Ἄρ. 14) καί κρατιέται πολύ σφικτά σέ σταθερή θέση ἀπό ἕνα ἔλασμα χαλκοῦ-βηρυλλίου. Γιά νά ὑπάρχη καλύτερη θερμική ἀγωγιμότητα, τό περίβλημα κατασκευάστηκε ἀπό ὁλόκληρο κομμάτι χαλκοῦ μέ ἐσωτερικές διαστάσεις λίγο μεγαλύτερες ἀπό τίς διαστάσεις τοῦ στοιχείου ἀπορ-



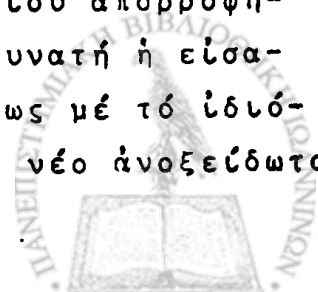
Σχήμα 5.1. Σχηματικό διάγραμμα του κατώτερου μέρους του μεταχειριστικού κροσδαίου κατηχών θερμοκρασιών. Επεξηγήσεις του άρθρου δίνονται στο β.σ.ε.



ροφήσεως καί ἐπιστρώθηκε μέ είδικό λιπαντικό μεγάλης θερμοχωρητικότητας. Τό χάλκινο περίβλημα είναι στερεωμένο σέ ένα χάλκινο θερμαντήρα (heat exchanger, 'Αρ. 8 καί 9) καί στό ένδιάμεσο τους υπάρχει τό κλό πάνω είδικό λιπαντικό γιά καλή θερμική άγωγιμότητα σέ πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. 'Ο κρυστάτης μέ τό κατώτερο του μέρος είναι συνδεδεμένος σέ άντλητικό σύστημα ώστε νά υπάρχει ικανοποιητικό κενό ($< 10^{-5}$ torr) γιά καλύτερη θερμική άκομόνωση καί γιά προφύλαξη τών όπτικων παραθύρων άπό τήν ύγρασία.

'Υγρό άζωτο ή ύγρό ήλιο διερχόμενο άπό ένα χάλκινο άγωγό ('Αρ. 5 καί 16) χρησιμοποιείται γιά ψύξη του παρασκευάσματος μέχρι τους 77°K (-196°C) ή μέχρι τους 4°K (-269°C) άντλιοσούχως. Δύο θερμοστοιχεΐα Chromel/Alumel ('Αρ. 12) γιά θερμοκρασίες μέχρι τους 77°K καί δύο άλλα Gold + 0.07 atomic % Iron/Chromel ('Αρ. 13) γιά θερμοκρασίες μέχρι 4°K είναι στερεωμένα πολύ σφικτά μέ τό ένα άκρο τους στό χάλκινο περίβλημα καί μέ τό άλλο διά μέσου ενός είδικου ήλεκτρικου συνδετήρος (feedthrough, 'Αρ. 15), είναι συνδεδεμένα μέ ένα πολύ εύάίσθητο βολτόμετρο (Hewlett/Packard Differential Voltmeter, Model 3420A), γιά μέτρηση τής θερμοηλεκτρικής δυνάμεως EMF. Οί μεταβολές τής θερμοκρασίας έπιτυγχάνονται: α) μέ τήν χρησιμοποίηση ενός ήλεκτρικου θερμαντήρος ('Αρ. 8, Watlow Electric Mfg. Co.) τοκοθετημένου μέσα σέ ένα χάλκινο σωλήνα ('Αρ. 9) καί συνδεδεμένου μέ ένα εύάίσθητο αυτόματο ρυθμιστή θερμοκρασίας, καί β) μέ τήν άντληση του ψυκτικού ύγρου διά μέσου ενός χάλκινου σωλήνος ('Αρ. 5 καί 16) μέ έλεγχόμενη ροή άντλήσεως /118-120,122/.

Τό κατώτερο μέρος του κρυστάτου (Σχήμα 5.1) περιλαμβάνει τέσσερα παράθυρα: δύο άπό αυτά γιά τό οως άναλύσεως τής λυχνίας Xe, ένα γιά τήν δέσμη ήλεκτρονίων του έπιταχυντου Van der Graaff ('Αρ. 17) καί τό τέταρτο γιά τήν είσαγωγή του στοιχείου άπορροφήσεως μέ τό υπό μελέτη παρασκεύασμα. Γιά νά καταστή δυνατή ή είσαγωγή στό χάλκινο περίβλημα του στοιχείου άπορροφήσεως μέ τό ιδιότυπο καί άναγκαίο σχήμα ('Αρ. 11), κατασκευάσαμε ένα νέο άνοξειδωτο

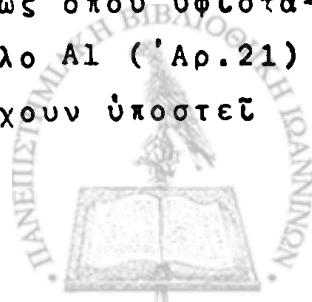


άποσυνδεδεμένο τμήμα ('Αρ.10) που προσαρμόζεται εύκολα στη θέση του τέταρτου παραθύρου.

Μιά γενική άποψη της πειραματικής διατάξεως φαίνεται στο Σχήμα 4.4. Η φωτεινή δέσμη αναλύσεως, που εκπέμπεται από μία λυχνία Ξένου (Oriol Co., Arc Xe Lamp, 450 Watt), έστιλάζεται στο παρασκεύασμα και άκολουθώς εισέρχεται στη σχισμή (slit) εισόδου ενός μονοχρωμάτορος (Jarrell-Ash Division) με την βοήθεια φακών και ενός επίπεδου κατόπτρου. Ο μονοχρωμάτορας είναι έφωδιασμένος με ανταλλάξιμα δικτυωτά περιθλάσεως (diffraction gratings), "χα-ρακωμένα" με διάκενα μεταξύ τους 0.3, 0.6, 1.2 ή 2.1 microns. Ένας άριθμός όπτικων φίλτρων χρησιμοποιήθηκε, ανάλογα με την περιοχή του μήκους κύματος των μετρήσεων. Η φωτεινή δέσμη έστιλάζεται τελικά στην φωτοευκαθή περιοχή του φωτοανιχνευτοϋ που βρίσκεται στερεωμένος στην σχισμή έξόδου του μονοχρωμάτορος.

Η περιοχή του φάσματος από 400nm μέχρι ~1000nm έκαλύφθηκε με δυό φωτοπολλαπλασιαστές (RCA 1P28, 150CVP) ενώ για την περι-οχή 800-1700nm έχρησιμοποιήσαμε διάφορους υπερέρυθρους φωτοανι-χνευτές (PHILCO-L4521 Ge, ENL-653 Ge, TEXAS-TIXL57 Ge, BARNES-A100 InAs, MULLARD-RPY78 InSb). Το φωτεινό σήμα από τον φωτο-ανιχνευτή, παρατηρεΐται σε ένα παλμογράφο τοποθετημένο έξω από τον θάλαμο του έπιταχυντοϋ. Για καλύτερευση του σήματος έξόδου από τον υπερέρυθρο φωτοανιχνευτή, διάφοροι ένισχυτές τάσεως, όπως ο ένισχυτής Hewlett/Packard HP 465A, έχουν παρεμβληθεΐ πριν από τον παλμογράφο.

Η δέσμη ήλεκτρονών ενεργείας 1.5 MeV που εκπέμπεται από τον έπιταχυντή, διέρχεται, υπό όρθή γωνία με την φωτεινή δέσμη, δια μέσου ενός άεροστεγοϋς λεπτοϋ φύλλου άλουμινίου ('Αρ.18) πά-χους 0.005inch, ενός λεπτότερου φύλλου Al ('Αρ.21) πάχους 0.001 inch και τελικά εισέρχεται στο στοιχειο απορροφήσεως όπου ύφίστα-ται άπορρόφηση από το παρασκεύασμα. Το δεύτερο φύλλο Al ('Αρ.21) χρησιμοποιεΐται ως συλλέκτης των ήλεκτρονών που έχουν ύποστει όπισθοσκέδαση από το στοιχειο απορροφήσεως.



Δυό διαφράγματα για τήν φωτεινή δέσμη καί τήν δέσμη ήλεκτρονίων, αντίστοιχως, είναι ήλεκτρικώς συνδεδεμένα δια μέσου ενός χρονορυθμιστοῦ μέ τόν παλμογράφο. Ἔτσι, είναι δυνατό ὁ παλμός τοῦ φωτός καί ὁ παλμός τῶν ήλεκτρονίων νά διεγείρωνται αὐτομάτως σέ προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα, ανάλογα μέ τίς ἀπαιτήσεις τῶν μετρήσεων.

Ἐπειδή ὑπάρχει μεγάλος κίνδυνος ἀκτινοβολήσεως, μέ τήν παραγωγή ἀκτίνων-Χ ἀπό τόν ἐπιταχυντή ήλεκτρονίων, ιδιαίτερα ἀπό στόχους μέ μεγάλο ἀτομικό ἀριθμό, τό δωμάτιο τοῦ ἐπιταχυντοῦ είναι ἀπομονωμένο ἀπό τήν περιοχή ἐλέγχου μέ προφυλακτικούς τοίχους ἀπό μπετόν (ἀναμεμιγμένο μέ μόλυβδο) πάχους μεγαλύτερου ἀπό μισό μέτρο. Για τήν προστασία τοῦ φωτοανιχνευτοῦ ἀπό τήν ἔντονη ἀκτινοβολία, ἕνας πρόσθετος τοίχος ἀπό πλάκες μολύβδου τόν περιβάλλουν. Ὁ μονοχρωμάτορας βρίσκειται σέ σύζευξη μέ ἕνα ταυτόσημο τοποθετημένο στήν περιοχή ἐλέγχου καί ἔτσι καθίσταται δυνατή ἡ ἀλλαγὴ τοῦ μήκους κύματος.

Ἡ πειραματική διάταξη, ὅπως ἔχει περιγραφεῖ, χρησιμοποιεῖται για φασματοφωτοηλεκτρονική καταγραφή. Είναι δυνατό ὁμως μέ μερικές μικροτροποποιήσεις νά χρησιμοποιηθῇ για φασματοφωτογραφική καταγραφή.

5.2. ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

5.2.1. Μετρήσεις Φωτεινῆς Ἐντάσεως.

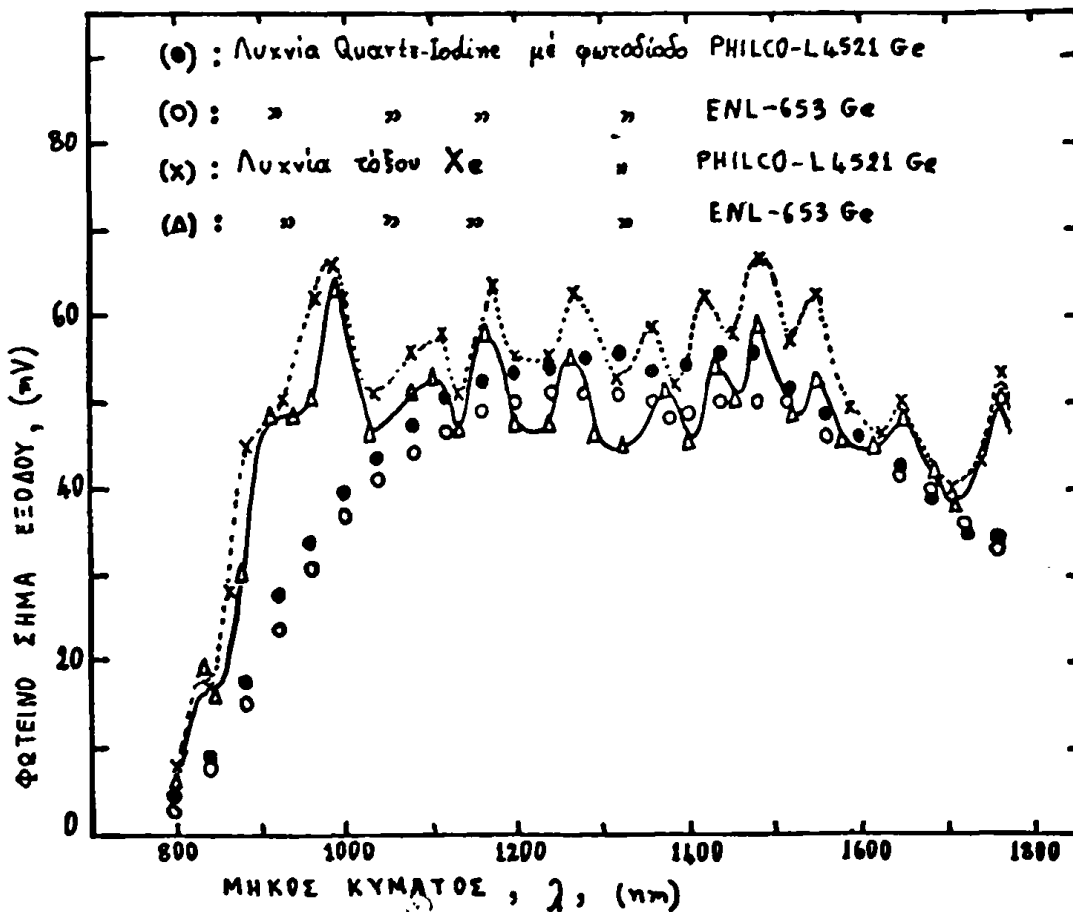
Για τίς ὀπτικές μετρήσεις μέ τήν μέθοδο ραδιολύσεως μέ παλμούς ήλεκτρονίων, ἡ ἐπίτευξη ὅσο τό δυνατό μεγαλύτερης φωτεινῆς ἐντάσεως, δια μέσου τοῦ στοιχείου ἀπορροφήσεως καί τοῦ μονοχρωμάτορος πρός τήν φωτοευκαθῆ περιοχή τοῦ φωτοανιχνευτοῦ, ἀποτελεῖ ἕνα κύριο μέλημα.

Σάν πρῶτο βῆμα, εὐθυγραμμίσαμε πολύ προσεχτικά τά συστατικά μέρη, ἦτοι τήν φωτεινή πηγὴ, τοὺς φακούς, τό στοιχεῖο ἀπορροφή-



σεως, τὶς σχισμὲς εἰσόδου καὶ ἐξόδου τοῦ μονοχρωμάτορος καὶ τὴν φωτοευκαθῆ περιλοχὴ τοῦ φωτοανιχνευτοῦ, μὲ τὴν βοήθεια μιᾶς φωτεινῆς δέσμης ἐνὸς He-Ne laser.

Ἐπειτα, ἐχρησιμοποιήσαμε διάφορες φωτεινὲς πηγὲς καὶ φωτοανιχνευτὲς καὶ ἐμελετήσαμε τὶς σχέσεις τῆς φωτεινῆς δέσμης μὲ τὸ μῆκος κύματος. Μερικὰ ἀπὸ τὰ ἀποτελέσματα κού ἐπετεύχθησαν μὲ μιὰ λυχνία Χαλαζίου-Ἰωδίου (Quartz-Iodine Lamp, 150 Watt, Sylvania Co.) ἢ μὲ μιὰ λυχνία Ξένου βολταϊκοῦ τόξου ὑψηλῆς πιέσεως (Xe Arc Lamp, 450 Watt, Oriel Co.) καὶ μὲ δύο ὑπερέρυθρους φωτοανιχνευτὲς Γερμανίου (ENL-653 Ge, καὶ PHILCO-L4521 Ge) φαίνονται στὸ Σχῆμα 5.2. Μὲ ἓνα φίλτρο ὑπερέρυθρου (Nr. Cs 7-57)



Σχῆμα 5.2.

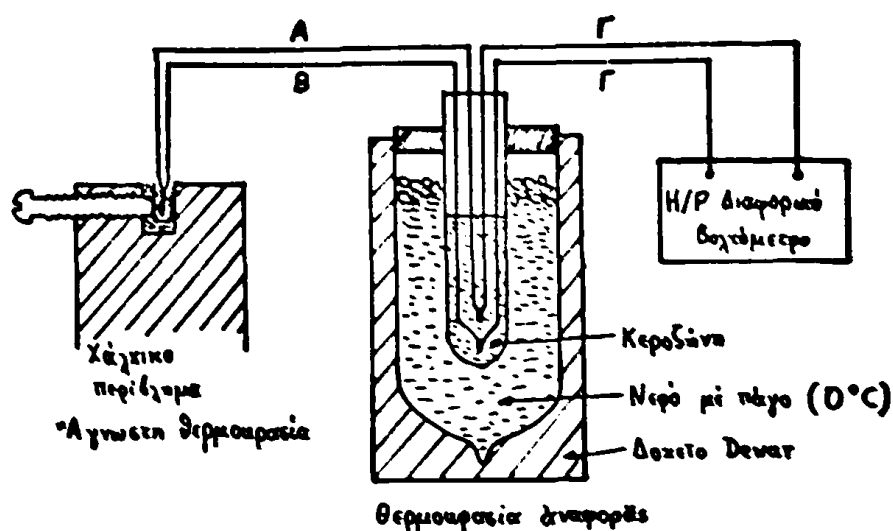
μπροστὰ στὸν μονοχρωμάτορα, ἦτο δυνατὴ ἡ ἀκοοκὴ τῶν μηκῶν κύματος κάτω ἀπὸ 700nm.



5.2.2. Μετρήσεις θερμοκρασίας

Έκατασκευάσαμε δύο τύπους θερμοστοιχείων για την μέτρηση της θερμοκρασίας του παρασκευάσματος, κατάλληλους για να προσαρμζωνται στην διάταξη του κρυστάτου.

Ο πρώτος τύπος θερμοστοιχείου έγινε εύκολα από ηλεκτρικώς μονωμένα σύρματα Chromel (A) και Alumel (B), συνδεδεμένα με χάλκινα σύρματα (Γ), όπως δείχνει τό Σχήμα 5.3. Η περιλοχή θερμο-



Σχήμα 5.3.

κρασιών έπεκτείνεται από -200°C μέχρι $+1400^{\circ}\text{C}$ /123/.

Για τόν δεύτερο τύπο θερμοστοιχείου, έχρησιμοκοιήσαμε σύρματα από Gold +0.07% Iron (A) καί Chromel-P (B) συνδεδεμένα, διά μέσου χαλκίνων συρμάτων (Γ), με τό εύαίσθητο βολτόμετρο (Σχήμα 5.3). Είδική φροντίδα χρειάσθηκε για τήν καλή ηλεκτρική μόνωση, τήν μεγάλη θερμική άγωγιμότητα καί τήν προστασία του εύθραυστου σύρματος από χρυσό. Τό θερμοστοιχείο αυτό είναι ένα από τά καλύτερα που υπάρχουν για τήν μεγάλη του εύαισθησία σε έξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες μέχρι -272.5°C (0.5°K), μπορεί δέ να θερμανθί μέχρι τούς 1000°C /117,123-127/.

Μερικές δοκιμαστικές μετρήσεις της θερμοηλεκτρικής δυνάμεως



EMF περιλαμβάνονται στον Πίνακα 5.1. Οι τιμές αυτές είναι σχεδόν ταυτόσημες με εκείνες που δίνονται από τους Διεθνείς Πίνακες Βαθμολογίας των θερμοστοιχείων /123,124/.

Πίνακας 5.1.

Θερμοστοιχείο Chromel/Alumel				Θερμοστοιχείο Au+007%Fe/Chromel-P			
T _{άναφ.} (°C)	T _{μετρ.} (°C)	EMF _{μετρ.} (mV)	EMF ⁽¹⁾ Πίν. (mV)	T _{άναφ.} (°C)	T _{μετρ.} (°C)	EMF _{μετρ.} (mV)	EMF ⁽²⁾ Πίν. (mV)
Πάγος σέ νερό 0°.	-196	-5.647	-5.70	Υγρό Αζωτο -196°	-196	+0.007	0.000
	-78	-2.778	-2.80		-78	+2.332	+2.333
	0	+0.002	0		0	+4.035	+4.035
	21	+0.826	+0.84	Πάγος σέ νερό 0°	-196	+4.037	+4.035
					0	+0.002	0.000

(1) Handbook of Chemistry and Physics, (1971-72), p.E-94.

(2) National Bureau of Standards Interim Report 9712, Table II-1.

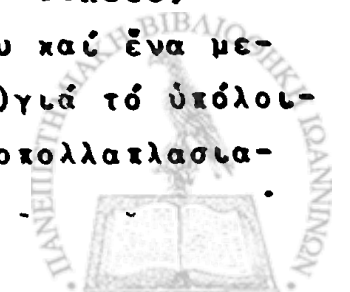


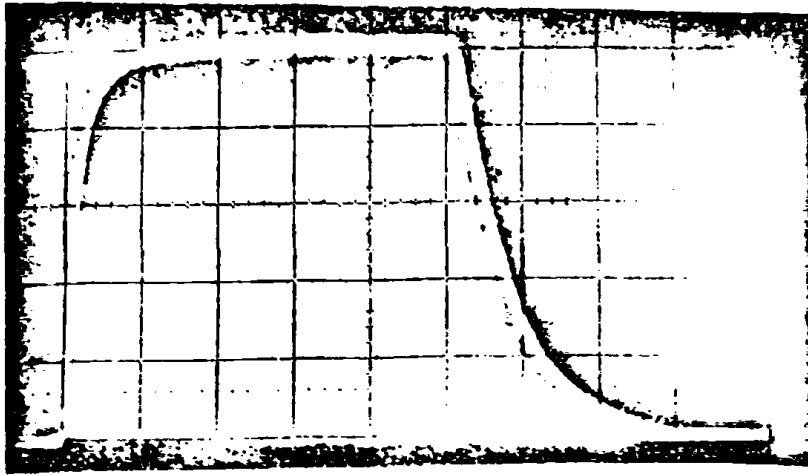
5.2.3. Μετρήσεις Χρόνου Αντιδράσεως τῶν Φωτοανιχνευτῶν

Ἡ P.R. μέθοδος χρειάζεται εἰαύσητους καὶ πολὺ γρήγορους ὀπτικούς ανιχνευτές γιὰ μετρήσεις φωτεινῶν ἐντάσεων. Οἱ φωτοκολλακλασιστές εἶναι καὶ εὐαύσητοι καὶ γρήγοροι στὴν φασματικὴ περλοχὴ 200-1000 nm, ἀλλὰ δὲν μποροῦν νὰ χρησιμοποιηθοῦν κέρα ἀπὸ τὰ 1000 nm ὅπου ἐμφανίζονται τὰ ὀπτικά φάσματα τῶν καγλιευμένων ἠλεκτρονίων γιὰ πολὺ μεγάλο ἀριθμὸ ὀργανικῶν ἐνώσεων στὴν ὑαλώδη κατάσταση. Ἡ χρῆση, ἐπομένως, κρυσταλλοφωτοδίοδων εἶναι ἀκολούτως ἀναγκαία γιὰ τὴν κοντινὴ περλοχὴ ὑπερερυθροῦ (κυρίως < 2500 nm).

Ἡ γνώση τοῦ χρόνου ἀντιδράσεως τῶν φωτοανιχνευτῶν στὸ φῶς μεταδόσεως ἀπὸ τὸ παρασκευάσμα εἶναι οὐσιώδης γιὰ τὴν ὀρθὴ ἐρμηνεία τῶν πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων. Γιὰ τὸν σκοπὸ αὐτὸ ἐδοκιμάσαμε ἀρκετοὺς ὑπερέρυθρους φωτοανιχνευτές Ge, InAs καὶ InSb μὲ μέτρηση τῆς τάσεως (photovoltaic mode) καὶ τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος (photoconductive mode) καὶ παράγονται μὲ τὴν ἀκορρόφηση φωτός. Γιὰ τὶς μετρήσεις αὐτές ἐχρησιμοποιήσαμε μίαν γεννήτρια καλμῶν (nanosecond) φωτός, μίαν GaAs δίοδο ἐκκομκῆς ὑπερερυθροῦ, καὶ ἓνα ἐνισχυτικὸ σύστημα. Ἐνας φωτοκολλακλασιστῆς 150CVP μὲ χρόνον ἀντιδράσεως 2nsec ἐχρησιμοποιήθηκε γιὰ συγκρίσεις. Στὸ Σχῆμα 5.4 φαίνονται δύο πραγματικὰ καλμογραφήματα ἀπὸ δοκιμὲς μὲ τὸν φωτοκολλακλασιστῆ 150CVP καὶ μὲ τὴν φωτοδίοδο Γερμανίου PHILCO-L4521 σὲ φωτοβολταϊκὸ τρόπο συνδέσεως. Ἐνας πολὺ κίό μικρὸς χρόνος ἀντιδράσεως παρατηρήθηκε ὅταν ἡ φωτοδίοδος ἐλετουργοῦσε μὲ τὸν τρόπο συνδέσεως γιὰ φωτοαγωγιμότητα.

Ἐνα πολὺ σημαντικὸ ἀποτέλεσμα τῶν μετρήσεων αὐτῶν καὶ βρήκαμε ἦτο ὅτι οἱ ὑπερέρυθροι φωτοανιχνευτές δείχνουν ἓνα κέρα πολὺ μικρὸ ἀρχικὸ χρόνον ἀντιδράσεως (fast response - 50nsec) μέχρι τὰ -80% τῆς μεγίστης τιμῆς τοῦ σήματος ἐξόδου καὶ ἓνα μεγαλύτερο χρόνον ἀντιδράσεως (slow response > 300nsec) γιὰ τὸ ὑπόλοιπο 20%. Σὲ ἀντίθεση μὲ τὴ συμπεριφορὰ αὐτὴ, οἱ φωτοκολλακλα-





α)
 ← 1 : 100 nsec/cm
 ↑ : 100 mV/cm



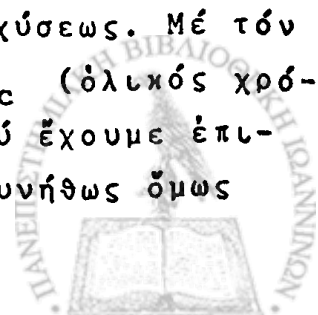
β)
 ← 1 : 100 nsec/cm
 ↑ : 10 mV/cm

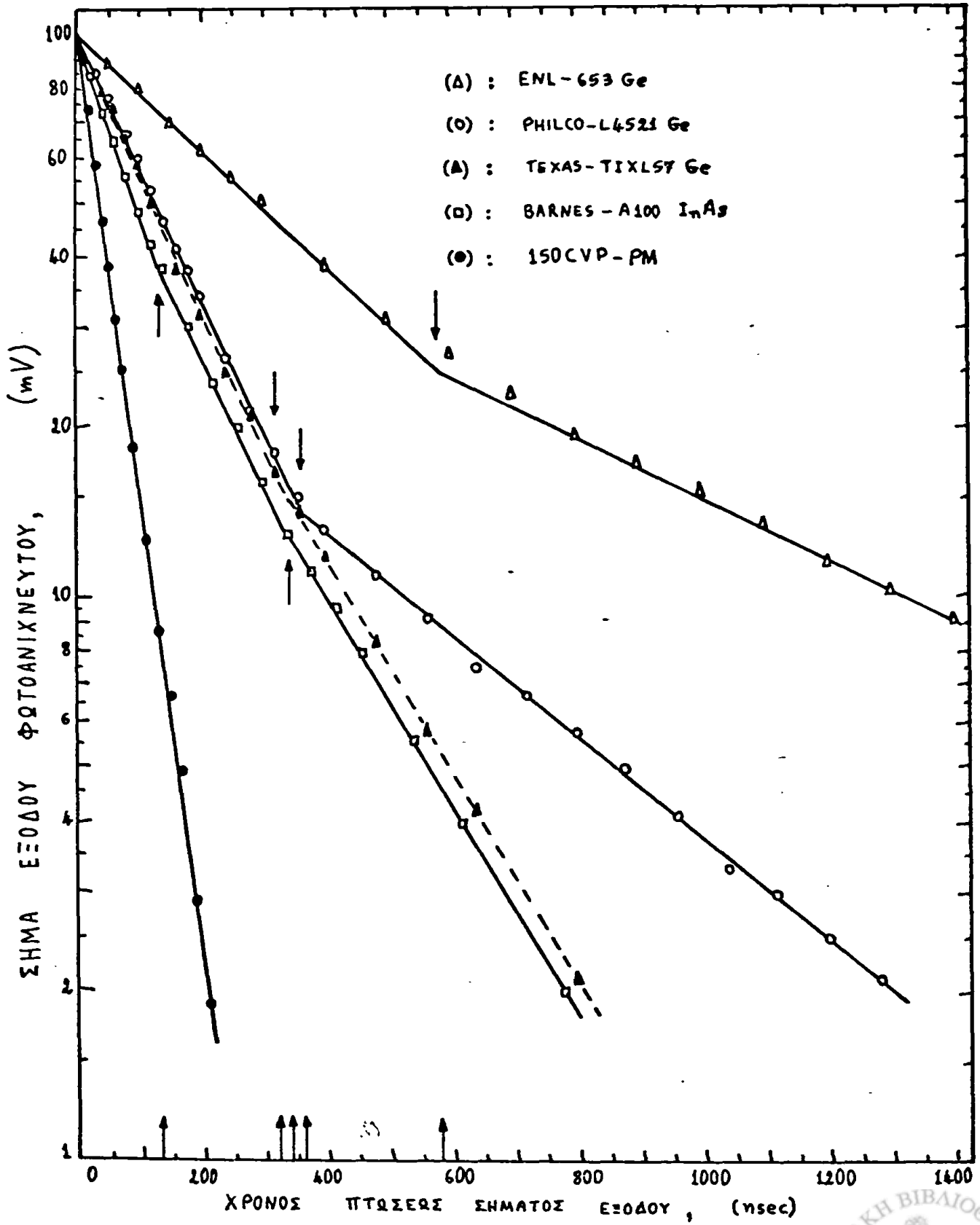
Σχήμα 5.4. Παχμογραφήματα χρόνου αντίδρασης σε φωτεινό σήμα για

α) τον φωτοπηχτηγριαειετή 150CVP, και β) την φωτοδίοδο PHILCO-L4521 Ge.

στές έδειξαν μόνο μιá άπλη γρήγορη συνιστώσα του χρόνου αντίδρασης (fast response ~ 2nsec). Αποδύδομε τήν συμπεριφορά τών φωτοανιχνευτών σε μιá πραγματική έσωτερική ιδιότητα τών κρυσταλλοδίοδων. Στο Σχήμα 5.5 δύνονται γραφικώς οι σχέσεις μεταξύ τής έντάσεως του σήματος έξόδου και του χρόνου πτώσεως (decay time) στο τέλος κάθε παλμού για διάφορους φωτοανιχνευτές. Πρέπει να σημειωθῆ έδῶ ότι ο χρόνος αντίδρασης κατά τήν άνύψωση του παλμού και κατά τήν πτώση του είναι περίπου ο ίδιος.

Έπειδή κατά τήν διάρκεια τών πειραμάτων αυτών, τό φῶς πού διέρχεται από τό παρασκευάσμα και ένεργοποιεῖ τόν φωτοανιχνευτή δέν είναι συνήθως έντονο, τό ηλεκτρικό σήμα πού δημιουργεῖται είναι πολύ μικρό. Γιαυτό, στήν πράξη, έχουμε συνδέσει κάθε φωτοανιχνευτή μέ ένα ενισχυτικό σύστημα έφωδιασμένο μέ πολύ γρήγορους αναλογικούς ενισχυτές και διάφορους έπιλογεῖς ένισχύσεως. Μέ τόν τρόπο αυτό, ο πιο μικρός χρόνος-όλικῆς άνυψώσεως τ_c (όλικός χρόνος από 0% μέχρι 100% του σήματος απορροφήσεως) πού έχουμε έπιτύχει μέ τήν πιο χαμηλή ένίσχυση είναι 50nsec. Συνήθως όμως





Σχήμα 5.5.



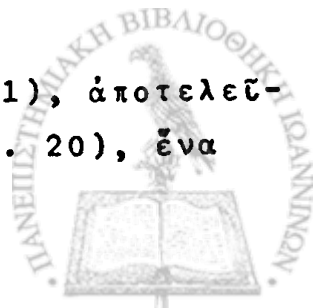
ἐργαζόμεστε μέ μεγαλύτερη ἐνίσχυση, ὁπότε αὐξάνεται καί ὁ χρόνος ἀνυψώσεως $\tau_c (\geq 200 \text{ nsec})$. Στό σημεῖο αὐτό σημειώνουμε ὅτι συνήθως θεωρεῖται ὡς χρόνος ἀνυψώσεως, ὁ χρόνος τ_r πού ἀπαιτεῖται γιά νά ἀναπτυχθῇ τό σῆμα ἐξόδου ἀπό τό 10% μέχρι τό 90% τῆς μεγίστης ἐντάσεως. Ἐτσι, ὁ χρόνος τ_r μπορεῖ φαινομενικά νά ἔχη μικρότερη τιμή ἀπό τόν ὅλικό χρόνο τ_c . Εἶναι ὅμως ἀσφαλέστερο γιά τήν διερεύνηση τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς ἀκτινοβολήσεως τῶν παρασκευασμάτων μέ τήν P.R. μέθοδο νά χρησιμοποιοῦνται ὁ χρόνος τ_c παρά ὁ τ_r . θά ἐξηγήσουμε τούς λόγους ἀργότερα.

5.2.4. Μετρήσεις Δόσεως Ἀκτινοβολίας

5.2.4.1. Ἀπόλυτη Δοσιμετρία : Γιά τόν σκοπό αὐτό ἐχρησιμοποίησαμε τό δοσίμετρο θειοκυανίου τοῦ καλίου (KCNS) /115/. Ἡ ἀπορρόφηση πού παρήχθηκε σέ ἕνα ἀερομένο ὑδατικό διάλυμα KCNS συγκεντρώσεως 10^{-2} M κατά τήν ἀκτινοβόληση του μέ δέσμη ἠλεκτρονίων ἐνεργείας 1.5 MeV (μέθοδος P.R.) ὀφειλόταν στόν σχηματισμό ἰόντων θειοκυανίου CNS^- . Βρήκαμε ὅτι, ἡ ἀπορρόφηση αὐτή γιά $\lambda = 490 \text{ nm}$ ἦτο 12% καί 30%, ὅταν ἡ δέσμη ἠλεκτρονίων πού ἐχρησιμοποίησαμε εἶχε διάρκεια 5 μsec καί 10 μsec , ἀντιστοίχως. Ἐτσι ὑπελογίσαμε ὅτι ἡ δόση πού δόθηκε στό παρασκεύασμα ἦτο 2.3 krad καί 6.5 krad ἀντιστοίχως.

5.2.4.2. Σχετική Δοσιμετρία: Στήν πράξη, ἐκεῖνο πού περισσότερο μᾶς χρειάζεται νά γνωρίζουμε εἶναι ἡ σχετική δόση πού παρέχεται στό πραγματικό παρασκεύασμα πού μελετᾶμε, ὕστερα ἀπό κάθε παλμό ἀκτινοβολήσεως. Αὐτό ἔγινε μέ τήν κατασκευή ἐνός συλλέκτη ἠλεκτρονίων, τοῦ ὁποίου τό σῆμα ἐξόδου εἶναι ἀνάλογο μέ τό ἠλεκτρικό φορτίο πού δίνεται στό παρασκεύασμα γιά κάθε παλμό ἠλεκτρονίων.

Ὁ ἀπλός αὐτός συλλέκτης ἠλεκτρονίων (Σχῆμα 5.1), ἀποτελεῖται ἀπό ἕνα διάκενο γειωμένο δίσκο μολυβδενίου ('Αρ. 20), ἕνα



λεκτό Η-φύλμ ('Αρ.22) μεγάλης μονωτικῆς ἰκανότητος γιὰ τὰ ἠλεκ-
τρικά φορτία, ἓνα φύλλο ἀλουμινίου ('Αρ.21) πάχους 0.001inch
κού χρησιμοκοιέται σάν συλλέκτης ἐκείνων τῶν ἠλεκτρονίων τὰ
ὅποια ἔπαθαν ὀκισθοσκέδαση συγκρουόμενα μέ τὰ τοιχώματα τοῦ
στοιχείου ἀπορροφήσεως ('Αρ.11), καί τελικά ἓνα ἀκόμα λεκτό
Η-φύλμ ('Αρ.22) σάν μονωτής. Ἡ στήριξη τοῦ συλλέκτου πάνω στό
χάλκινο περίβλημα ('Αρ.14) ἔγινε μέ βίδες ἀπό teflon. Μέ τόν τρό-
πο αὐτό κάθε φορά κού λαμβάνεται τό φάσμα ἀπορροφήσεως ἐνός παρα-
σκευάσματος γιὰ κάποιον μῆκος κύματος καί διάρκειαν τοῦ παλμοῦ, κα-
ταγράφεται συγχρόνως καί ἡ σχετική δόση κού παρέχεται στό παρα-
σκεύασμα ἀπό τήν δέσμη ἠλεκτρονίων τοῦ ἐπιταχυντοῦ.

5.2.5. Στοιχεῖα Ἀπορροφήσεως

Αὐτά εἶναι κατασκευασμένα ἀπό τετράγωνους σωληνες συνθετι-
κοῦ χαλαζίου ἐξαιρετικῆς καθαρότητος (Fused Silica, Suprasil-W,
AMERSIL INC.) ἐξωτερικῆς διαμέτρου 12.6mm καί ἐσωτερικῆς 10.00mm
(Σχῆμα 5.1, 'Αρ.11).

Ἐνα κολύ συνηθισμένο πρόβλημα κού παρουσιάζεται στό στοι-
χεῖο ἀπορροφήσεως μέ τό παρασκεύασμα κατά τήν φύξη του ἀπό τήν
θερμοκρασία δωματίου (ὑγρά κατάσταση) στή θερμοκρασία ὑγροῦ
ἄζωτου (ὑαλώδης κατάσταση) εἶναι ἡ δημιουργία ραγισμάτων ἢ καί
τό σκάσιμο τοῦ στοιχείου. Μέ διάφορες δοκιμές κού κάναμε, βρήκα-
με ὅτι ἡ συχνότης δημιουργίας ραγισμάτων ἢ σκασίματος δέν ἐξαρτᾶ-
ται τόσο ἀπό τόν ρυθμό φύξεως (ἀργός ἢ γρήγορος), ὅσο ἀπό τήν
ἀνομοιομορφία τοῦ στοιχείου στό πάχος τῶν πλευρῶν του καί ἀπό
τήν ὑπαρξη αἰχμηρῶν γωνιῶν. Γι'αυτό δόθηκε ἰδιαίτερη προσοχή στήν
κατασκευή τῶν στοιχείων ἀπορροφήσεως.

Ὅπως εἶναι γνωστό, ὁ ἀρχικός ὄγκος τοῦ παρασκευάσματος στήν
ὑγρά κατάσταση γίνεται μικρότερος ὅταν μετασχηματίζεται στήν ὑα-
λώδη κατάσταση σέ κολύ χαμηλές θερμοκρασίες, ἀνάλογα μέ τόν συν-
τελεστή συστολῆς του. Γιὰ νά εἰμαστε σίγουροι ὅτι τό μέρος τοῦ
στοιχείου κού ἐκτίθεται στή φωτεινή δέσμη εἶναι πάντοτε γεμάτο
ἀπό τό παρασκεύασμα ὅταν μετατρέκεται στήν ὑαλώδη κατάσταση, ἡ

προέκταση του στοιχείου έχει καμφθεί προς τα πάνω (Άρ.11). Αυτός είναι και ο μόνος λόγος της ειδικής κατασκευής του αποσυνδεδεμένου ανοξειδωτού κατωτέρου τμήματος (Άρ.10) του κρυστάτου.

5.2.6. Προετοιμασία του Παρασκευάσματος

Παρά την μεγάλη καθαρότητα των παρασκευασμάτων, έθεωρήσαμε αναγκαίο να τα ἀκαλλάξουμε από διάφορα διαλελυμένα αέρια, προτού τα κλείσουμε στα στοιχεία ἀπορροφήσεως. Έτσι τα ἀναγκάσαμε να περάσουν μέσα από στήλη κυριτωύχου ζελατίνης (silica gel) και έπειτα να έξαερωθουν με έπαναλαμβανόμενους κύκλους φύξεως-άντλησεως-καγολυσίας (freeze-pump-thaw). Ειδικώς, τα υγρά τριμεθυλική κεντανόνη ($(C_2H_5)_2CHCH_3 \equiv 3MP$) και μεθυλική τετραϋδροφουράνη ($C_5H_{10}O \equiv MTHF$) είχαν ἀποξηρανθεί και ἀποθηκευθεί υπό κενό σε γυάλινα δοχεία με έσωτερική έκικάλυψη από ἀτμοκοίηση μεταλλικού νατρίου για την ἀπορρόφηση και των παραμικρών ίχνων υγρασίας. Η μεταφορά των παρασκευασμάτων από τα γυάλινα δοχεία στα στοιχεία ἀπορροφήσεως, όπως έκίσης και τό σφράγισμα τους είχε γίνει υπό κενό.



6. ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΕΩΣ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ
ΥΑΛΟΥΣ ΠΟΥ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΘΗΚΑΝ ΜΕ ΠΑΛΜΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ
ΣΤΟΥΣ 77° Κ.

6.1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Κατά τόν τελευταίο καιρό αρκετές πειραματικές εργασίες έχουν γίνει και ανακοινωθεί /61,129-131/ για ένα αριθμό ακτινοβοληθέντων υδρογονανθράκων και αλκοολών στην υαλώδη μορφή σε 77° Κ, οι οποίες δείχνουν ότι το σήμα απορροφήσεως αναπτύσσεται κατά μεγάλο ποσοστό άμέσως μετά το τέλος του παλμού ηλεκτρονίων. Έκακολούθησε όμως διαφωνία μεταξύ διαφόρων ερευνητικών ομάδων /61,132-135/ ως προς την έρμηνεία μιας τέτοιας αναπτύξεως του σήματος απορροφήσεως, ιδιαίτερα στην φασματική περιοχή πέραν από 1550nm. Είναι βασικής σημασίας η γνώση των χαρακτηριστικών του φωτοανιχνευτικού συστήματος για την όρθη έρμηνεία των οπτικών e_{tr}^- φασμάτων απορροφήσεως.

Στό πρώτο μέρος αυτής της πειραματικής εργασίας εξετάσαμε την οπτική απορρόφηση ακτινοβοληθέντων υαλωδών οργανικών ενώσεων σε 77° Κ στο τέλος των παλμών ηλεκτρονίων (διάρκειας μερικών msec) αλλά και άμέσως μετά την διακοπή των παλμών αυτών. Σε συσχετισμό με την εργασία αυτή, έμελετήσαμε την επίδραση του χρόνου αντιδράσεως του ανιχνευτικού συστήματος πάνω στο σήμα απορροφήσεως.

6.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Με την ακτινοβολήση με παλμούς ηλεκτρονίων των οργανικών υαλωδών ενώσεων 3MP (τριμεθυλική πεντανόνη), MTHF (μεθυλική τετρα-υδροφουράνη), 3MP/MTHF (υπό αναλογία 54/46) και 2-Προπανόλη/MTHF (υπό αναλογία 50/50) στού 77° Κ επέτύχαμε να πάρουμε τό οπτικό φάσμα απορροφήσεως των παγιδευθέντων ηλεκτρονίων στις υαλώδεις αυτές ενώσεις. Η ενέργεια της δέσμης των ηλεκτρονίων ήτο 1.5 MeV και η διάρκεια της από 4 μέχρι 30 msec.

Τό σήμα απορροφήσεως, πού κατεγράφετο από μια μεγάλης ταχύ-

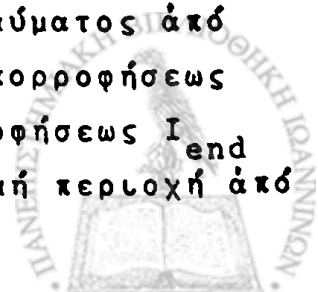
τητος φωτογραφική μηχανή Polaroid στο τέλος και άμεσα μετά τό τέλος τοῦ καλμοῦ ἀκτινοβολήσεως, δέν ἔδειξε καμμιά ἀνάπτυξη στά χρονικά αὐτά διαστήματα, ὑπό τόν ὄρο ὅτι ὁ χρόνος ἀντιδράσεως τοῦ ἀνιχνευτικοῦ συστήματος ἦτο πολύ ταχύς. Ἀντιθέτως, ἐ παρατηρήσαμε μιὰ φαινομενική ἀνάπτυξη τοῦ σήματος ἀπορροφήσεως (apparent growth of absorption) ὅσες φορές ὁ ὀλικός χρόνος ἀνυψώσεως τ_c , ὅπως ὀρίσθηκε στήν 5.2.3., ἀξαναότανε πέρα ἀπό κάποια χρονική τιμή. Ἔτσι βρήκαμε ὅτι τό μέγεθος τῆς φαινομενικῆς αὐτῆς ἀνακτύξεως ἐξαρτᾶται κατά τρόπο ἀνάλογο μέ τήν τιμή τοῦ χρόνου τ_c .

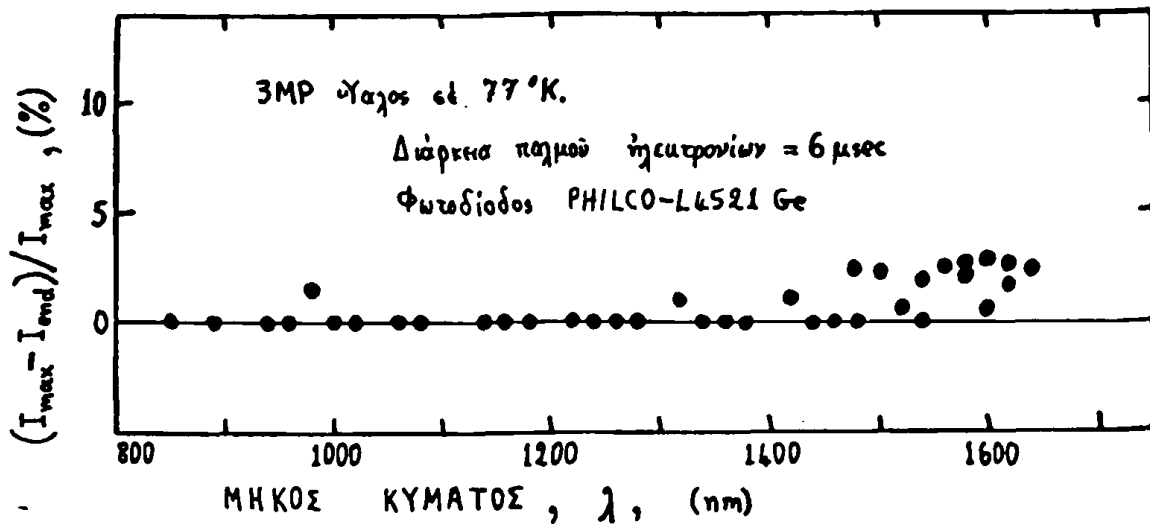
Γιά νά ἀντιληφθοῦμε καλύτερα τήν φυσική σημασία τῆς φαινομενικῆς ἀνακτύξεως τῆς ἀπορροφήσεως, ὀρίζουμε τήν σχετική κοσότητα A_{ag}

$$A_{ag} \equiv \frac{I_{max} - I_{end}}{I_{max}} \quad (6.1)$$

ὀκου I_{max} καί I_{end} εἶναι, ἀντιστοίχως, οἱ μετρηθεῖθες φωτεινές ἐντάσεις γιά μέγλιση ἀπορρόφηση ἀπό τό ὑπό ἀκτινοβόληση παρασκεῦασμα καί γιά ἀπορρόφηση στο τέλος κάθε καλμοῦ ἠλεκτρονίων.

Ἦς κρῶτο βῆμα γιά τήν διερεύνηση τῆς σχετικῆς κοσότητας A_{ag} ἐμελετήσαμε τήν πιθανή μεταβολή της μέ τό μήκος κύματος τῆς φωτεινῆς ἐντάσεως, διατηρῶντας σταθερό τόν χρόνο ἀντιδράσεως τοῦ ἀνιχνευτικοῦ συστήματος. Στο Σχῆμα 6.1 φαίνεται ἡ γραφική παράσταση τῆς A_{ag} ὡς συνάρτηση τοῦ μήκους κύματος γιά τήν ὕαλο 3MP κατά τήν ἀκτινοβόληση της μέ καλμούς ἠλεκτρονίων διαρκείας 6μsec σέ θερμοκρασία 77°K. Σάν φωτοανιχνευτή ἐχρησιμοποιεῖσαμε τήν φωτοδίοδο γερμανίου PHILCO-L4521 Ge μέ χρόνο ἀνυψώσεως μικρότερο ἀπό 0.3 μsec. Ὄπως φαίνεται στο Σχῆμα 6.1, τό μέγεθος τῆς A_{ag} παρέμεινε μηδενικό γιά τά μικρότερα μήκη κύματος ἀπό 1500nm. Ἦ τιμή, δηλαδή, τῆς μεγύστης ἐντάσεως ἀπορροφήσεως I_{max} παρέμεινε ἴση μέ τήν τιμή τῆς ἐντάσεως ἀπορροφήσεως I_{end} στο τέλος τοῦ καλμοῦ ἠλεκτρονίων. Γιά τήν φασματική περιοχή ἀπό



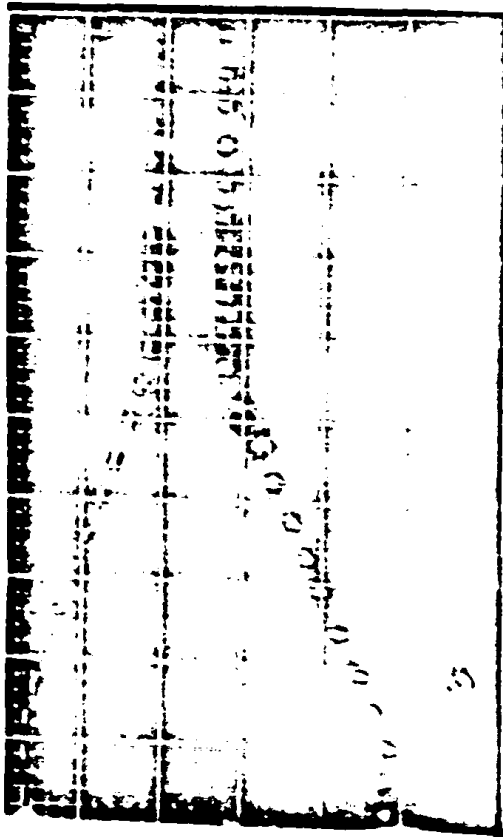


Σχήμα 6.1.

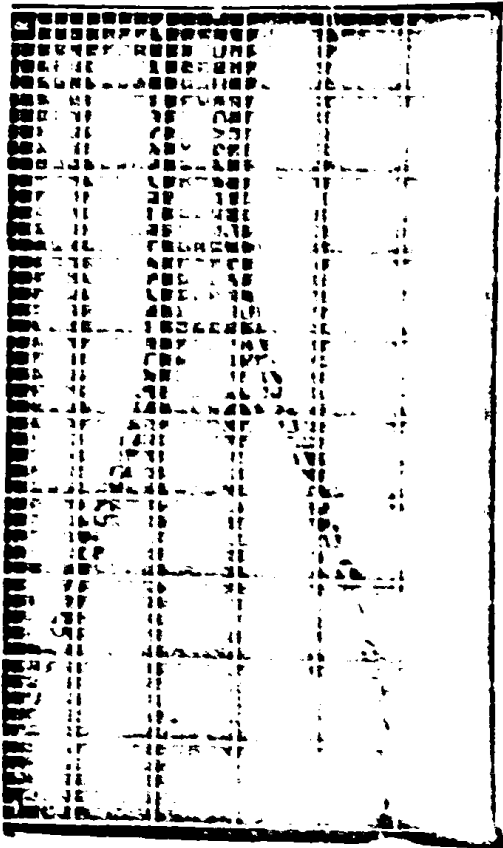
±1500nm καί άνω παρατηρήσαμε μιά μικρή αύξηση του I_{max} ως προς τό I_{end} πού φθάνει μέχρι 3% του A_{ag} . θεωρώντας ότι ή μικρή αύτή αύξηση του A_{ag} δέν αποτελεί τυχαίο γεγονός για $\lambda > 1500nm$, θα μπορούσαμε νά ποϋμε ότι αύτή όφείλεται πιθανώς στην μικρή αύξηση του χρόνου αντίδράσεως της φωτοδιόδου γερμανίου. Τήν πιθανότητα αύτή τήν βασίζουμε σέ μιά πειραματική παρατήρηση/135/ όκου ό χρόνος αντίδράσεως των φωτοδιόδων γερμανίου έπαρουσίασε μιά μικρή αύξηση για $\lambda > 1500nm$.

Τυπικές φωτογραφίες από τόν παλμογράφο για τό όπτικό φάσμα άπορροφήσεως των παγιδευθέντων ήλεκτρονίων e_{tr}^- στην ύαλο 2-ΠροπανόληΜΤΗΓ φαίνονται στό Σχήμα 6.2 για διάφορες πειραματικές συνθήκες, όπως έπεξηγοϋνται στό σχήμα αυτό. Για όλες τς περιπτώσεις ή διάρκεια του παλμού ήλεκτρονίων ήτο ίση μέ 9μsec. Στο Σχήμα 6.2α φαίνεται τό σήμα άπορροφήσεως (κατώτερο μέρος) νά αναπτύσσεται μόνο κατά τήν διάρκεια του παλμού ήλεκτρονίων (άνώτερο μέρος), ένω στό Σχήμα 6.2β τό σήμα άπορροφήσεως εξακολουθεϊ νά αύξάνεται καί μετά τό τέλος του παλμού. Καί στις δύο αυτές περιπτώσεις έχρησιμοποιήσαμε ένα φωτοπολλαπλασιαστή, αλλά στην πρώτη περίπτωση (Σχήμα 6.2α) ό ολικός χρόνος άνυψώσεως τ_c του άνιχνευτικού συστήματος ήτο 0.3 μsec καί στη δεύτερη (Σχήμα 6.2β) ήτο -2.4 μsec. Είναι άξιοσημείωτο ότι, αν καί ή φαινομενι-

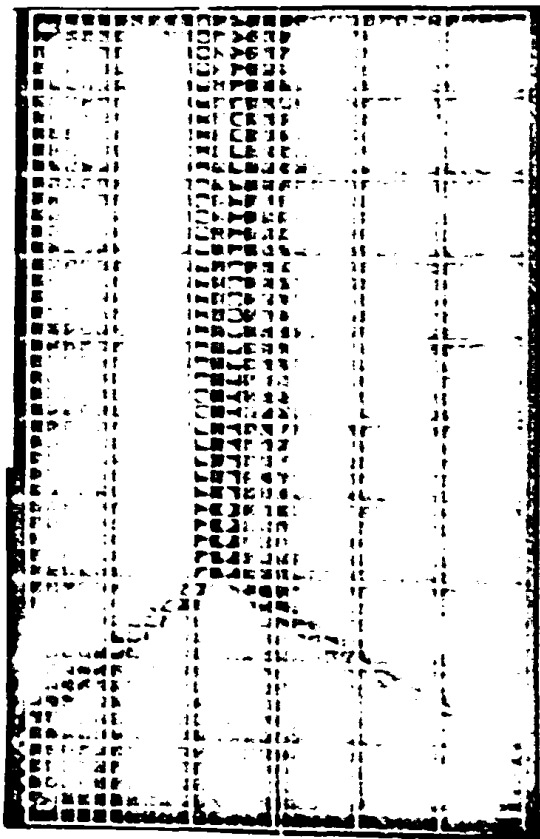
α)



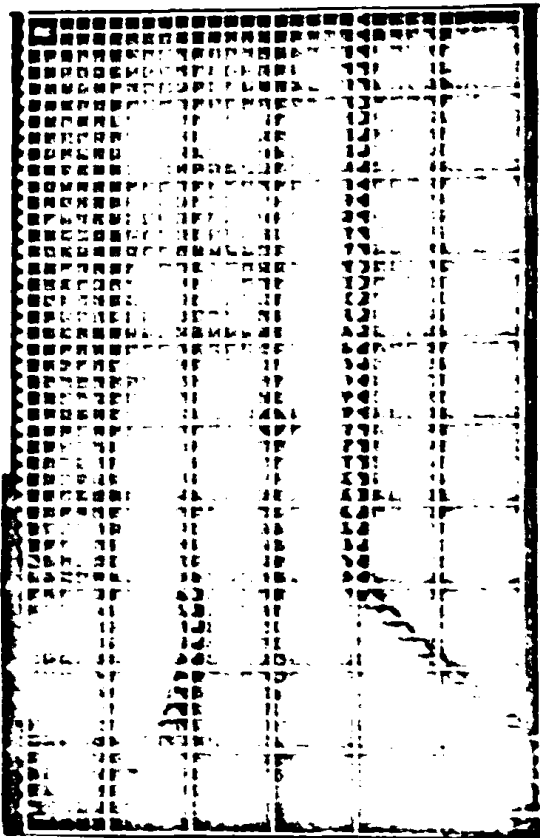
β)



γ)



δ)



Σχήμα 6.2. Φωτογραφίες παχνογραφημάτων από το όπτικο εφ' όψει εάρ φάσμα απορροφήσεως της 2-Προπανόλης/ΜΤΗΦ επί 77°K.

Κάτω μέρος : α) 150CVP, $\lambda = 870 \text{ nm}$, 100 mV/cm I, $2 \mu\text{sec/cm}$ I, $R_c = 0.3 \text{ k}\Omega$. β) Όπως τόν α) αλλά $R_c = 10 \text{ k}\Omega$.

γ) PHILCO-L4525 Ge, $\lambda = 1480 \text{ nm}$, 50 mV/cm I, $5 \mu\text{sec/cm}$ I, $\lambda = 1280 \text{ nm}$.

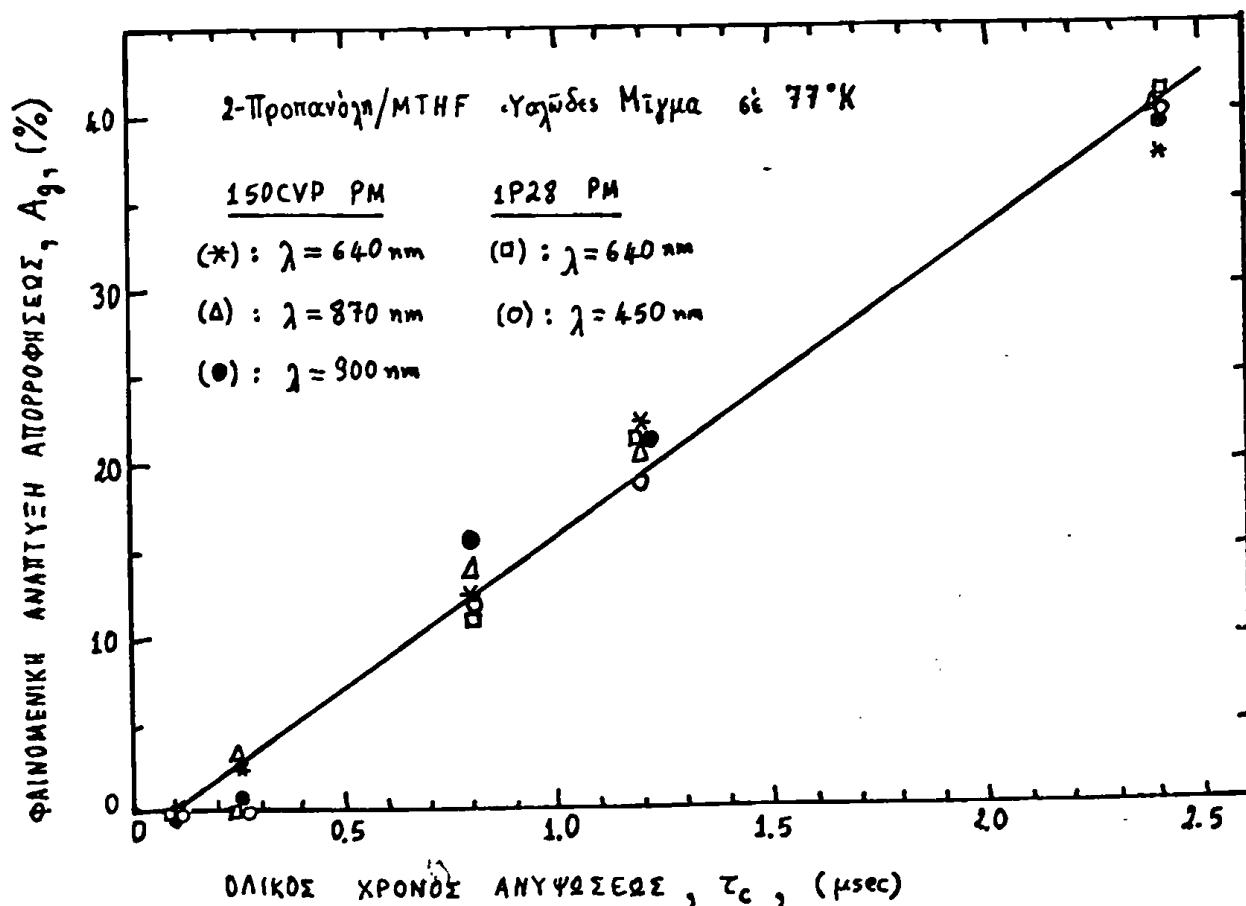
Πάνω μέρος : α), β) και γ) Όλοκληρωμένα μορφή παχμού στον ευχέστερη ήμετρονίων μπροστά στο παρακινούμενο.

δ) Πραγματική μορφή παχμού ήμετρονίων επί διάφραγμα είδους του ήπιτακυστού Van de Graaff.



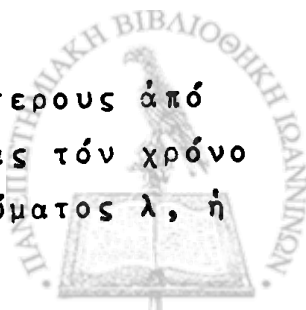
κή ανάπτυξη του σήματος άπορροφήσεως μετά τό τέλος του παλμοῦ ἦτο περίπου 40% (Σχῆμα 6.2β), ἡ ὑπολογισθεῖσα ὀπτική πυκνότης γιά μεγίστη άπορρόφηση I_{max} βρέθηκε νά ἔχη τήν ἴδια τιμή καί στίς δύο περιπτώσεις.

Στή συνέχεια ἐπροσκαθήσαμε νά βροῦμε τή σχέση τῆς παραμέ- τρου A_{ag} μέ τόν χρόνο άνωψώσεως τ_c τοῦ άνιχνευτικοῦ συστήματος. Κατ'άρχη άχρησιμοποιήσαμε δύο διαφορετικούς φωτοκολλακλασιαστές (150 CVP καί 1P28) καί ἐπαρατηρήσαμε ὅτι ἡ φαινομενική ανάπτυξη τῆς άπορροφήσεως A_{ag} γιά τήν άκτινοβοληθεῖσα ὑαλο 2-Προκανόλη/ ΜΤΗF αύξήθηκε γραμμικῶς μέ τήν αύξηση τοῦ χρόνου τ_c τοῦ άνιχνευ- τικοῦ συστήματος, ὅπως δείχνει τό Σχῆμα 6.3. Γιά χρόνους τ_c μικρό-



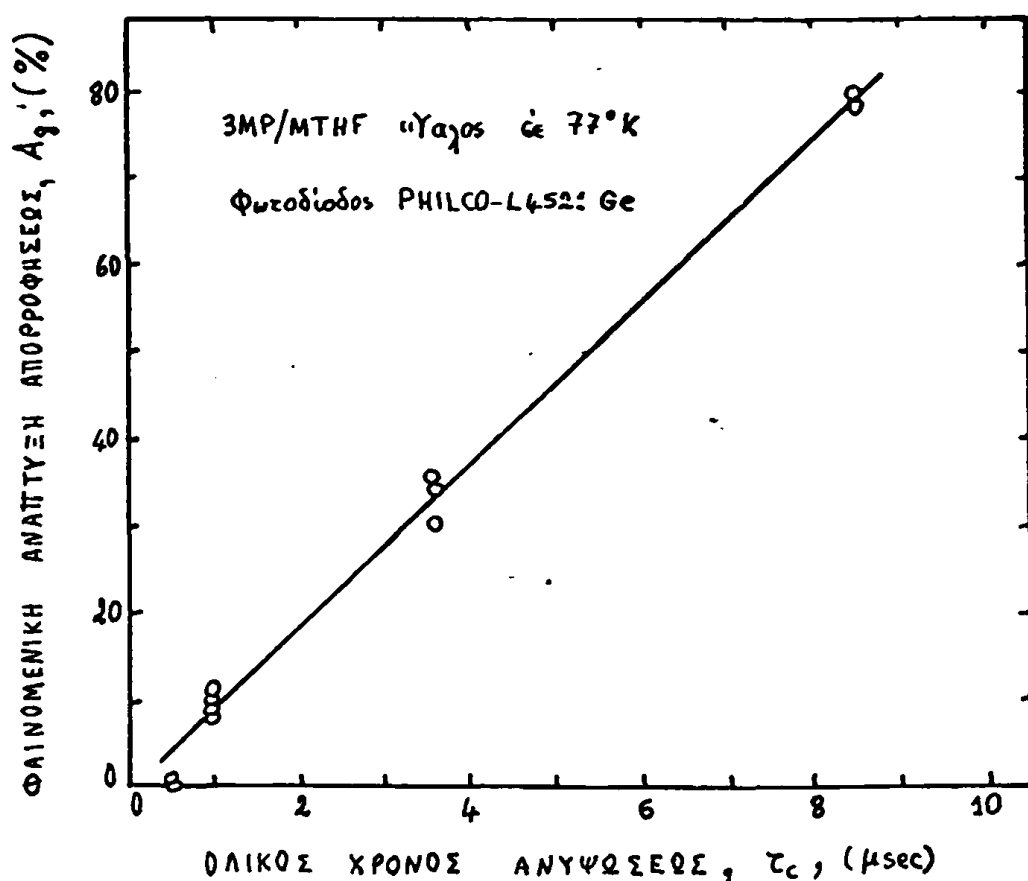
Σχῆμα 6.3

τερους από 0.3 μsec καί παλμούς ἠλεκτρονίων μεγαλύτερους από 6 μsec, δέν παρατηρήθηκε αύξηση τῆς A_{ag} . Διατηρῶντας τόν χρόνο τ_c σταθερό καί γιά διάφορες μεταβολές τοῦ μήκους κύματος λ , ἡ



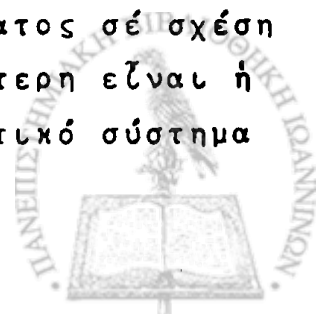
φαινομενική ανάπτυξη A_{ag} παρέμεινε σταθερή, όπως δείχνει το Σχήμα 6.3.

Ε παρατηρήσαμε παρόμοια αποτελέσματα και όταν αντικαταστήσαμε του φωτοπολλαπλασιαστές με υπερέρυθρους φωτοδιόδους, όπως φαίνονται στο Σχήμα 6.4. Για την περίπτωση αυτή έχουμε χρησιμοποιήσει την φωτοδίοδο γερμανίου PHILCO-L4521 Ge για την ακτινοβοληθείσα ύαλο 3MP/ΜΤΗF σε 77°K και σε διάφορα μήκη κύματος.



Σχήμα 6.4.

Τά πειραματικά αποτελέσματα της παρούσης εργασίας υποδηλούν ότι η φαινομενική ανάπτυξη του σήματος απορροφήσεως μετά το τέλος του παλμού ηλεκτρονίων, όπως παρατηρήθηκε από διάφορους ερευνητές, δεν οφείλεται σε πραγματικά ραδιολυτικά φαινόμενα αλλά στον ολικό χρόνο ανυψώσεως του ανιχνευτικού συστήματος σε σχέση με την διάρκεια του παλμού ηλεκτρονίων. Όσο μικρότερη είναι η διάρκεια του παλμού, τόσο και πιο γρήγορο ανιχνευτικό σύστημα χρειάζεται.



Ἀσφαλῶς, ἡ ἔλλειψη μιᾶς πραγματικῆς αὐξήσεως τῆς ἀπορρόφῆ-
σεως στή χρονική περιοχή τῶν πειραμάτων μας γιά τίς ὑάλους πού
ἐμελετήσαμε, δέν σημαίνει ὅτι ἀποκλείεται μιᾶ τέτοια πιθανότητα
σέ πολύ μικρότερη κλίμακα χρόνων καί ἰδιαίτερα μικροτέρων μηκῶν
κύματος. Ἡ καλύτερη γνώση τῶν χαρακτηριστικῶν τοῦ ἀνιχνευτικοῦ
συστήματος (φωτοανιχνευτῆς-ένισχυτῆς) θά πρέπει νά ἀποτελῇ μέρος
τῆς πειραματικῆς ἐργασίας γιά τήν ὀπτική ἀπορρόφηση στίς μελέτες
μέ τήν μέθοδο ραδιολύσεως μέ καλμούς ἠλεκτρονίων (P.R.). Μέ τόν
τρόπο αὐτό θά ἀποφευχθοῦν ἐσφαλμένα συμπεράσματα στήν ἐρμηνεία
τῶν πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων σέ τέτοιου εἴδους μελέτες.



7. ΠΑΓΙΔΕΥΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ e_{tr}^- ΣΕ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΘΕΙΣΣΕΣ
ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΥΑΛΟΥΣ ΣΤΟΥΣ 77°K

7.1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Είναι αρκετά γνωστό ότι ένας μεγάλος αριθμός ελευθέρων ριζών σταθεροποιείται, από πλευράς κινητικότητας, σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Έπομένως μπορούμε να αναμένουμε ότι κάτι ανάλογο θα συμβαίνει και στην περίπτωση των ηλεκτρονίων που παρήχθησαν από την δράση της ακτινοβολίας ίονισμού πάνω σε οργανικές ενώσεις στην υαλώδη κατάσταση. Τα υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα επαληθεύουν αυτή την πιθανότητα, ότι δηλαδή τα ηλεκτρόνια είναι δυνατό να σταθεροποιηθούν σε διάφορα συστήματα, πολικά και μη πολικά, σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Στις υάλους χαμηλών θερμοκρασιών, στις όποιες οι περιστροφικές και μετατοπιστικές κινήσεις των μορίων τους έχουν ελαττωθεί, οι μηχανισμοί για την παγίδευση των ηλεκτρονίων επιβραδύνονται. Εάν επακόλουθο, ο χρόνος ζωής των ηλεκτρονίων στις οργανικές ενώσεις, που βρίσκονται στην υαλώδη κατάσταση λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών, γίνονται πολύ πιο μεγάλοι και επομένως πιο εύκολα μπορούν να παρατηρηθούν και να μελετηθούν. Όλα δηλαδή εξελίσσονται εάν μία άργη κίνηση μιας κινηματογραφικής ταινίας χωρίς να χάνονται τα διάφορα γεγονότα που συμβαίνουν.

Είναι μεγίστης σπουδαιότητας να καταλάβουμε την φύση των θέσεων ή περιοχών που παγιδεύονται τα ηλεκτρόνια και τους μηχανισμούς παγιδεύσεως τους σε ακτινοβοληθεϊσες μέ παλμούς ηλεκτρονίων οργανικές ενώσεις οι όποιες βρίσκονται στην υαλώδη κατάσταση. Για τόν σκοπό αυτό, εξετάσαμε με την μέθοδο P.R. τα ηλεκτρονικά φάσματα για μέγιστη απορρόφηση των παγιδευμένων ηλεκτρονίων e_{tr}^- σε μερικές οργανικές ενώσεις, τόν ρυθμό ελαττώσεως των e_{tr}^- και την επίδραση της δόσεως ακτινοβολίας (που δόθηκε στο παρασκευάσμα) πάνω στόν βαθμό παραγωγής των παγιδευμένων ηλεκτρονίων.

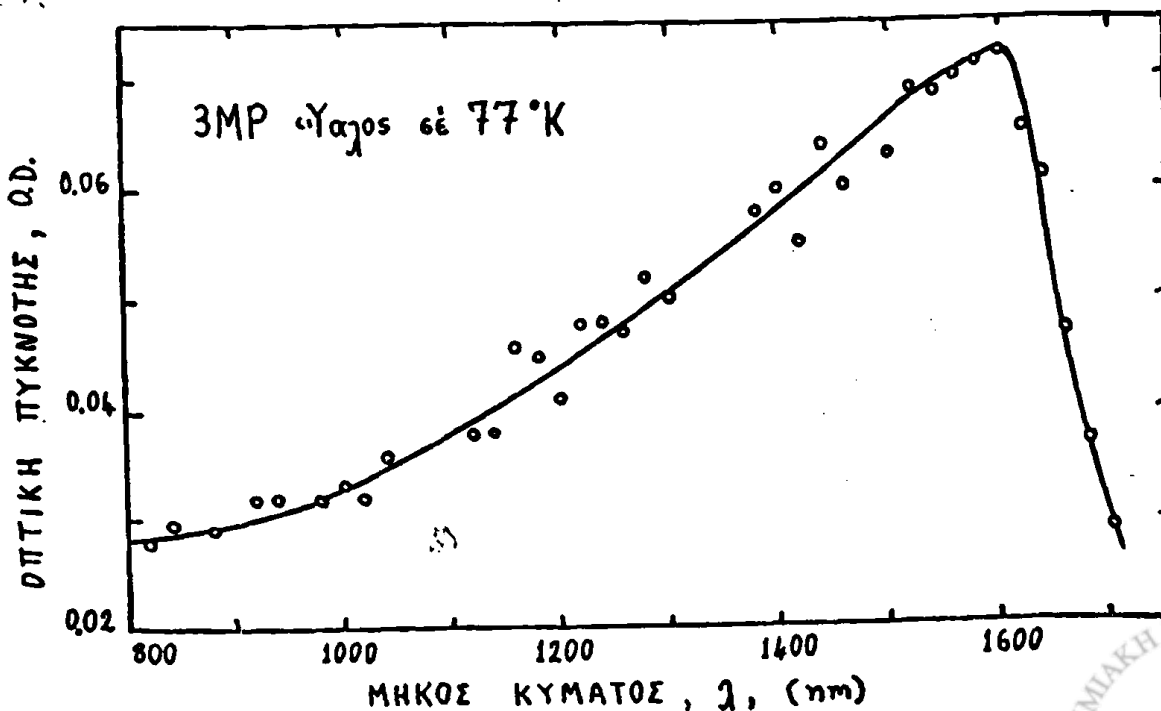
7.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στό μέρος αυτό έμελετήσαμε τά όπτικά φάσματα άπορροφήσεως τών καγιδευθέντων ήλεκτρονίων e_{tr}^- στίς άκτινοβοληθεΐσες ύάλους 3MP, ΜΤΗF, 3MP/ΜΤΗF (54/46 άναλογία κατ'όγκο) καΐ 2-Προπανόλη/ΜΤΗF (50/50 κατ'όγκο) σέ 77°K στήν φασματική περλοχή 800-1700nm. Ίδλαΐτερα ή ύαλος 2-Προπανόλη/ΜΤΗF έμελετήθη έπίσης σέ μικρότερα μήκη κύματος μέχρι 400nm.

Στή συνέχεια δύνεται μιά παρουσίαση τών κίό σημαντικών άποτελεσμάτων για κάθε μιά άκτινοβοληθεΐσα ύαλο μέ τήν μέθοδο P.R.

7.2.1. 3-Μεθυλική Πεντανόνη (3MP) Ύαλος.

Τό όπτικό φάσμα άπορροφήσεως τών e_{tr}^- στήν ύαλο 3MP $[(C_2H_5)_2CHCH_3]$ μετά τήν άκτινοβόληση της άπό παλμούς ήλεκτρονίων διαρκείας 6 μsec, φαίνεται στό Σχήμα 7.1. Τό μέγιστο άπορροφήσεως τοΰ φάσματος βρίσκεται σέ μήκος κύματος $\lambda_{max} = 1600nm$



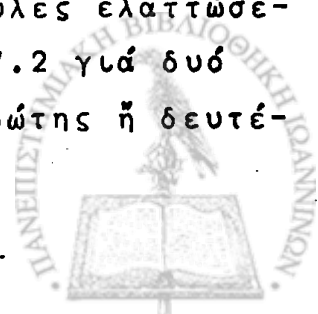
Σχήμα 7.1. Όπτικό e_{tr}^- φάσμα άπορροφήσεως για τήν ύαλο 3MP.

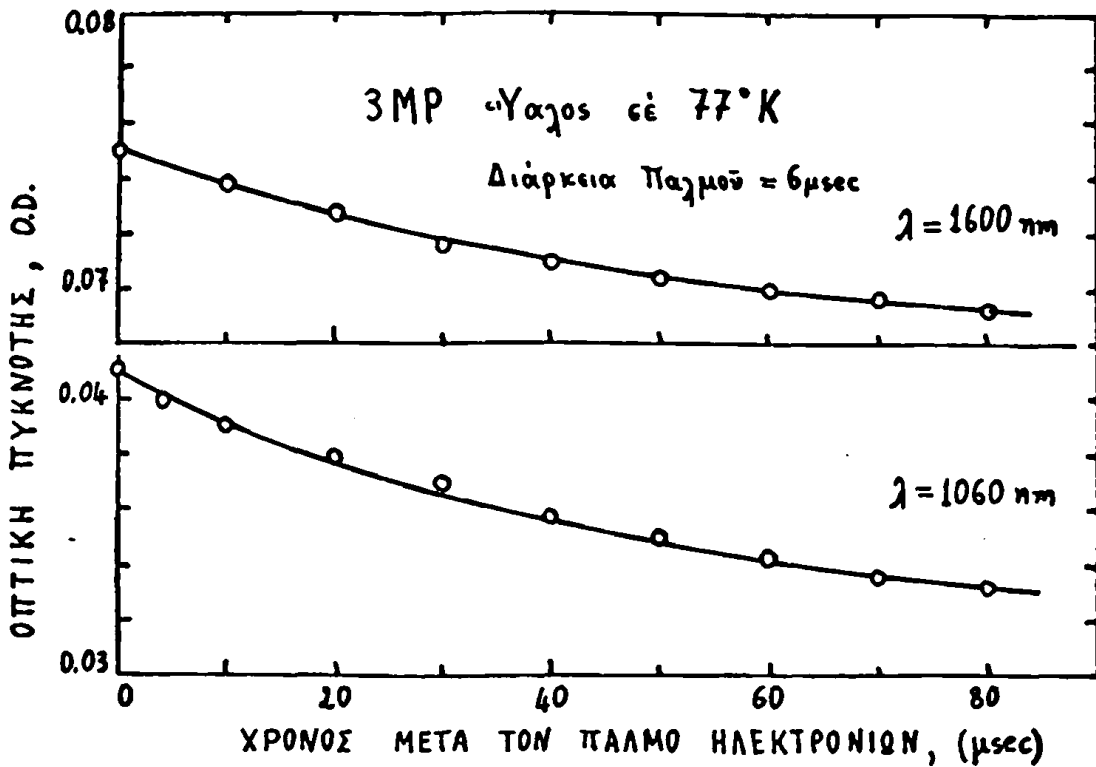


(-0.78eV) καί τό αποδίδουμε στά ηλεκτρόνια πού ἔχουν παγιδευτεῖ σέ κατάλληλες θέσεις στήν ὕαλο 3MP. Ὑστερα ἀπό μελέτη τῆς ἰδίας ὕαλου μέ τήν ESR μέθοδο, βρέθηκε /16/ ὅτι τό ESR φάσμα της ἀποτελεῖται ἀπό ἕνα κεντρικό μέγιστο μέ πολύ μικρό πλάτος καί μέ μεγάλη ἔνταση, καί ἀπό ἔξη μέγιστα πολύ μεγαλύτερου πλάτους καί μικρότερης ἐντάσεως (Σχῆμα 4.2). Τό κεντρικό μέγιστο ἀντιστοιχεῖ στό φάσμα πού δύνουν τά παγιδευμένα ηλεκτρόνια e_{tr}^- στήν ὕαλο 3MP.

Τό ὀπτικό e_{tr}^- φάσμα εἶναι ἀσύμμετρο ὡς πρός τό μέγιστο του. Παρουσιάζει, δηλαδή, μιὰ πολύ ἀπότομη κλίση πέρα ἀπό $\lambda_{max} = 1600\text{nm}$ σέ ἀντίθεση μέ τήν ὀμαλή ἐλάττωση τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος O.D. γιά μήκη κύματος πρός τήν ὀρατή περλοχή τοῦ φάσματος. Αὐτή ἡ συμπεριφορά εἶναι περισσότερο φανερή, ἂν τό φάσμα παρασταθῆ σέ μονάδες ἐνεργείας, χρησιμοποιώντας τήν γνωστή σχέση $E(\text{σέ eV}) = 1240 / \lambda(\text{σέ nm})$. Μιὰ πολύ κίό ἀπότομη κλίση γιά $\lambda > 1600\text{nm}$ ἐπαρτηρήθηκε /129/ στίς ἀκτινοβοληθεῖσες ὕαλους 3MP, 3MH, MTHF σέ 77°K , μετά τό τέλος τοῦ παλμοῦ ηλεκτρονίων διαρκείας 12 nsec. Αὐτό τό μέρος τοῦ φάσματος ἐπαρουσίασε /129/ μιὰ μεγάλη ἀνάπτυξη γιά μερικά msec μετά τόν παλμό. Δέν ἐπαρτηρήσαμε μιὰ τέτοια ἀνάπτυξη στό δικό μας ὀπτικό φάσμα. Ἡ φαινομενική ἀνάπτυξη τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως γιά $\lambda > 1600\text{nm}$ εἶναι δυνατό νά ὀφείλεται στόν σχετικά πολύ μεγάλο χρόνο ἀνυψώσεως τοῦ ἀνιχνευτικοῦ τους /129/ συστήματος, ὅπως ἐπεξηγήσαμε στό προηγούμενο κεφάλαιο, καί στήν αὔξηση τοῦ χρόνου ἀντιδράσεως τῆς φωτοδιόδου γερμανίου γιά $\lambda > 1550\text{nm}$.

Ἀπό τίς καμπύλες τοῦ ρυθμοῦ ἐλαττώσεως τῶν e_{tr}^- (Decay Rates \equiv D.R.) μετά τή ἀκτινοβόληση τῆς ὕαλου, εἶναι δυνατό νά προσδιορίσουμε τόν βαθμό σταθερότητας (rate constant) τῶν ἀντιδράσεων τῶν παγιδευθέντων ηλεκτρονίων, ὅταν αὐτές οἱ πειραματικές καμπύλες O.D. vs t ἀκολουθοῦν μιὰ πορεία ἐλαττώσεως πρώτης ἢ δευτέρας τάξεως (first- or second-order decay). Οἱ καμπύλες ἐλαττώσεως τῶν e_{tr}^- στήν ὕαλο 3MP, πού φαίνονται στό Σχῆμα 7.2 γιά δύο τυχαῖα μήκη κύματος (1600 καί 1060nm), δέν εἶναι πρώτης ἢ δευτέ-

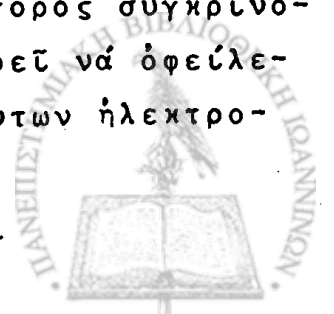


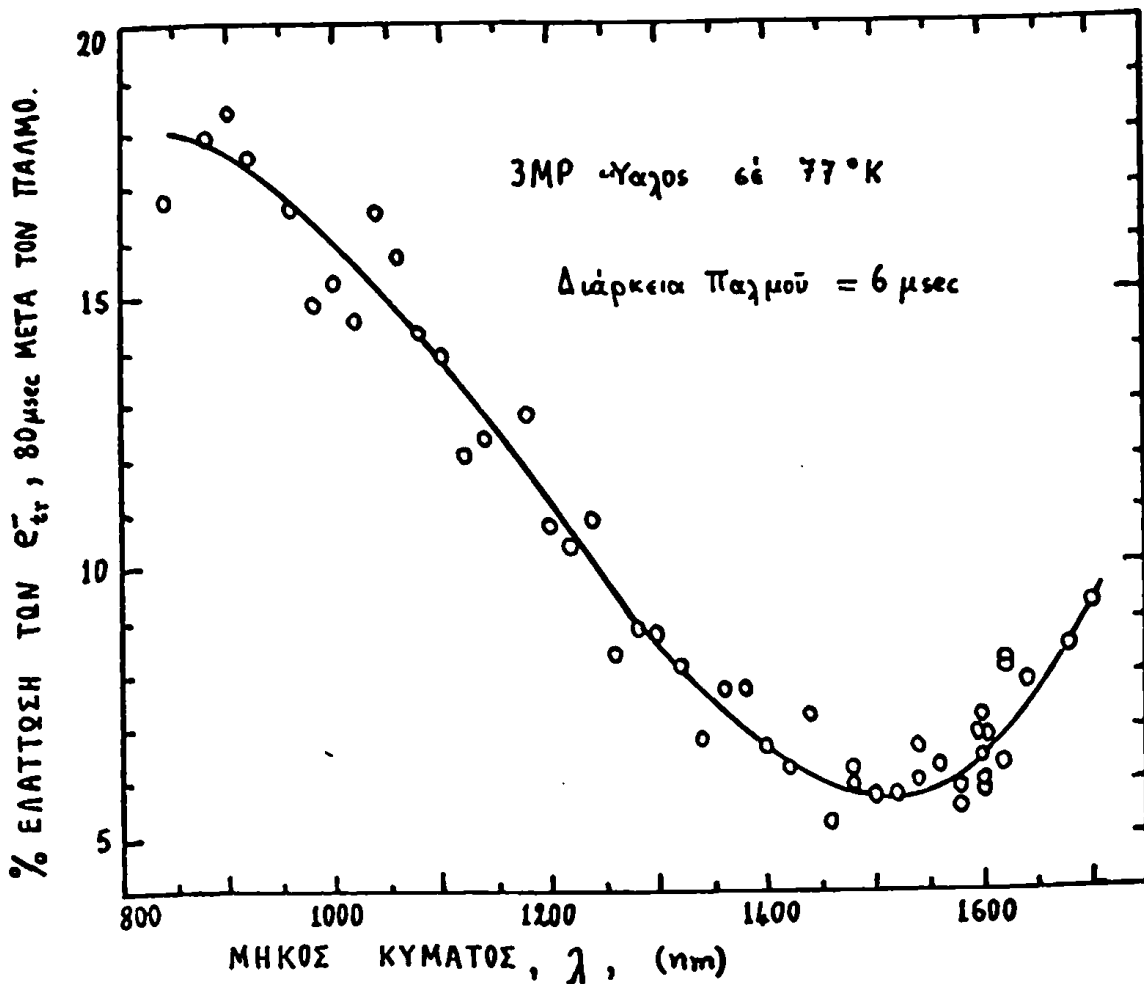


Σχήμα 7.2. Ρυθμός ελαττώσεως των e_{tr}^- για την ύαλο 3MP.

ρας τάξεως αλλά μάλλον ακολουθούν ένα σύνθετο τρόπο ελαττώσεως. Αυτό ισχύει για πολύ μεγαλύτερη περιοχή του πειράματος, τουλάχιστο μέχρι 5 μsec. Η συμπεριφορά αυτή είναι δυνατό να μας υποδείχνη την ύπαρξη μιᾶς κατανομῆς προσχηματισθέντων παγίδων τῶν ἠλεκτρονίων στὴν ύαλο, οἱ ὁποῖες ἔχουν μικρό ἢ μεγάλο βάθος (shallow or deep traps) καὶ διαφορετικό ρυθμό ελαττώσεως τῶν e_{tr}^- .

Μιὰ ἐνδιαφέρουσα συμπεριφορά τοῦ ρυθμοῦ ελαττώσεως D.R. (e_{tr}^-) τῶν e_{tr}^- εἶναι ἡ ἐξάρτηση του ἀπὸ τὸ μῆκος κύματος τῆς φωτεινῆς δέσμης, ὅπως δείχνει τὸ Σχήμα 7.3. Ὁ ρυθμός ελαττώσεως τῶν e_{tr}^- 80 μsec μετὰ τὸ τέλος τοῦ παλμοῦ ἠλεκτρονίων, εἶναι μικρός καὶ σχεδόν σταθερός στὴν φασματικὴ περιοχή 1500-1600nm, σὲ ἀντίθεση μὲ τὴν περιοχή κάτω ἀπὸ 1500nm ὅπου αὐτὸς γίνεται βαθμιαίως πολὺ μεγαλύτερος. Ἐπαρατηρήσαμε ἐπίσης ὅτι σὲ θερμοκρασίες 3 μέχρι 6°K πάνω ἀπὸ τοὺς 77°K, ὁ DR(e_{tr}^-) γίνεται πλεὺ γρηγορὸς συγκρινόμενος μὲ ἐκεῖνο στοὺς 77°K. Αὐτὴ ἡ συμπεριφορά μπορεῖ νὰ ὀφείλεται στὴ θερμικὴ ἀπελευθέρωση τῶν ἀρχικῶς παγιδευθέντων ἠλεκτρο-





Σχῆμα 7.3.

νίων από παγίδες μικροῦ βάθους σέ παγίδες μεγάλου βάθους ἢ στήν ἐπίδραση τῆς κινητικότητος τοῦ ὑαλώδους συγκροτήματος ἢ καί στίς δύο αἰτίες. Ἐάν ἡ μόνη αἰτία τοῦ μηχανισμοῦ τοῦ D.R. (e_{tr}^-) ἦτο ἡ θερμική ἀπελευθέρωση τῶν e_{tr}^- ἀπό τίς διάφορες παγίδες, θά ἐπεριμέναμε ὅτι ἡ ἀποπαγίδευση αὐτή θά ἄρχιζε πρῶτα ἀπό τίς παγίδες μικροῦ βάθους (μεγάλων μηκῶν κύματος) καί ὕστερα ἀπό ἐκεῖνες μέ μεγαλύτερο βάθος (μικροτέρων μηκῶν κύματος). Αὐτό ὅμως δέν συμφωνεῖ μέ ἔκείνα πού βρήκαμε γιά $\lambda < 1500 \text{ nm}$. Μιά πιθανή ἐξήγηση εἶναι νά θεωρήσουμε τήν ὕπαρξη ἑνός συναγωνιστικοῦ μηχανισμοῦ μεταξύ ἀποπαγιδεύσεως (detraping) καί ξαναπαγιδεύσεως (retrapping) τους; προτοῦ ἐπανασυνδεθοῦν μέ τά θετικά ἰόντα. Ἡ πιθανότητα νά συμβῆ ἡ ξαναπαγίδευση τῶν ἠλεκτρονίων εἶναι μεγαλύτερη γιά τίς ἐξέβαθες παρά γιά τίς βαθεῖες παγίδες. Οἱ τελευταῖες βρίσκονται πλεονεκτήματα κοντά στα θετικά ἰόντα παρά οἱ ἐξέβαθες, ἐπειδή ὁ προσανατολισμός τῶν



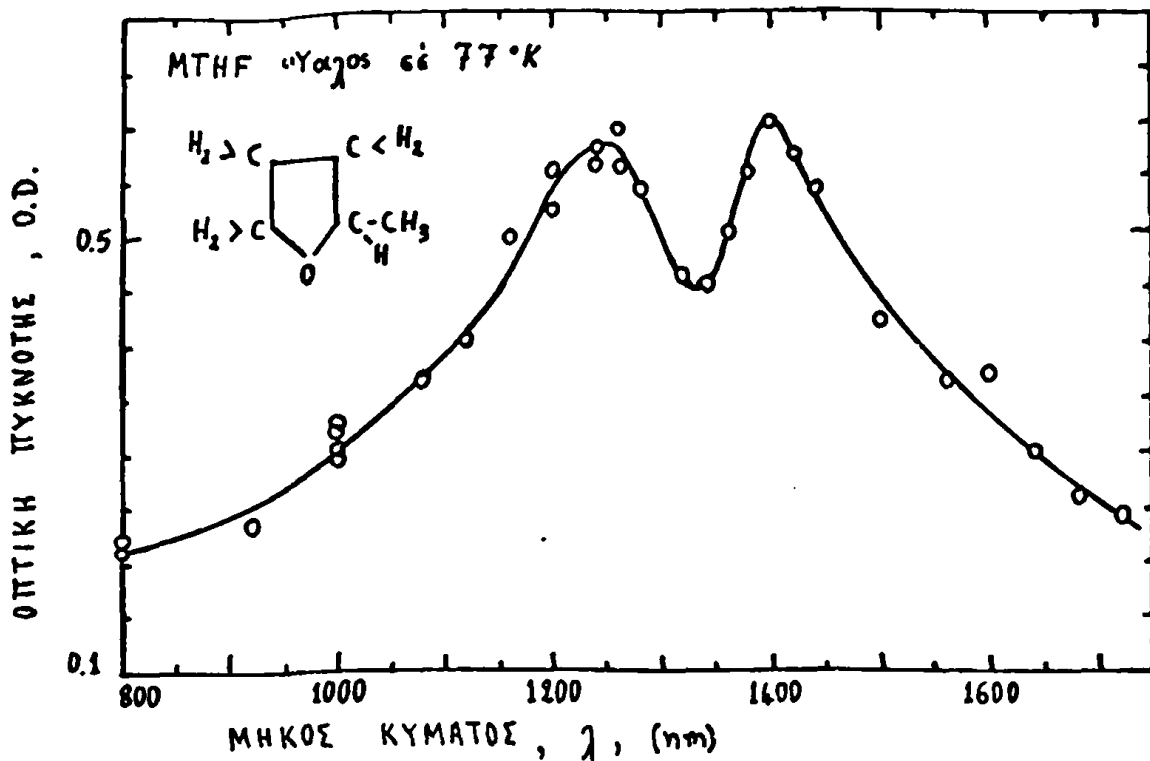
μορίων κοντά σε θετικά ιόντα οδηγεί στον σχηματισμό παγίδων μεγάλου βάθους, ενώ ένας τυχαίος προσανατολισμός των μορίων δημιουργεί ξέβαθες παγίδες. Έτσι, τα παγιδευμένα ηλεκτρόνια σε βαθύτερες παγίδες, οι οποίες βρίσκονται πιο κοντά σε θετικά ιόντα, θα εξαφανισθούν γρηγορώτερα από τα ηλεκτρόνια των ξέβαθων παγίδων.

Όπως είναι γνωστό, η διάρκεια του παλμού των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από τον επιταχυντή Van de Graaff είναι ανάλογη της δόσεως που προσδίδεται στο ακτινοβολούμενο παρασκεύασμα, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Στην περίπτωση της υπό ακτινοβολία ύαλου ZMP βρήκαμε ότι, η αύξηση του αριθμού των παγιδευθέντων ηλεκτρονίων στην οργανική αυτή ύαλο, ήταν κατ'εύθεταν ανάλογος της διάρκειας του παλμού. Αυτό υποδηλώνει ότι υπάρχει διαθέσιμος μεγάλος αριθμός καταλλήλων θέσεων στην ύαλο ZMP σε 77°K για παγίδευση των ηλεκτρονίων. Είναι όμως λογικό να αναμένουμε, όπως θα δοῦμε στα επόμενα, ότι η συνεχής αύξηση της διάρκειας του παλμού, και επομένως της δόσεως ακτινοβολίας, θα εκφέρη τον κορεσμό αυτών των θέσεων.

7.2.2. Μεθυλική Τετραϋδροφουράνη (MTHF) Ύαλος

Τό e_{tr}^- φάσμα απορρόφησης που καρήχθη με την ακτινοβολία της MTHF ύαλου φαίνεται στο Σχήμα 7.4. Τό φάσμα αυτό παρουσιάζει δύο διακεκριμένα μέγιστα απορρόφησης στα 1250 και 1400nm, σε συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα /65,70,137/ της γ-ραδιολύσεως, αν και ο διαχωρισμός των μεγίστων δεν είναι τόσο εύκρινης όπως δείχνει τό Σχήμα 7.4. Άλλα αποτελέσματα /129/ έδειξαν ότι τό φάσμα απορρόφησης παρουσιάζει μια πολύ εύρεία ζώνη γύρω από ένα άσαφές μέγιστο, αν και έλήφθησαν με την μέθοδο ραδιολύσεως με παλμούς ηλεκτρονίων που έχρησιμοπολήθηκε επίσης στην εργασία αυτή. Φαίνεται, δηλαδή, ότι άπαιτούμενος χρόνος για την ανακατάταξη των θέσεων παγιδεύσεως με την ακτινοβολία της MTHF ύαλου δεν ήταν άρκετός, όπως δείχνει ο μεταβατικός χαρακτήρας των ληφθέντων /129/ όπτικων φασμάτων.





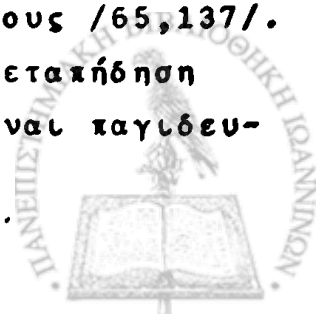
Σχῆμα 7.4. Ὀπτικό e_{tr}^- φάσμα ἀπορροφῆσεως γιὰ τὴν ὑαλο MTHF.

Τὰ μέγιστα ἀπορροφῆσεως τῶν παγιδευθέντων ἠλεκτρονίων, πού ἐπροσδιορίστηκαν /137/ μέ τὴν μέθοδο τῆς γ-ραδιολύσεως, συνέβησαν στὰ 1180 καὶ 1330nm. Οἱ τιμές αὐτές εἶναι 70nm μικρότερες ἀπὸ τίς τιμές μηκῶν κύματος πού βρήκαμε γιὰ τὰ ἀντίστοιχα μέγιστα στὰ 1250 καὶ 1400nm. Ἔτσι, φαίνεται ὅτι ὁλόκληρο τὸ ὀπτικό φάσμα ἀπορροφῆσεως ἐμετατοπίστηκε πρὸς τὰ μικρότερα μήκη κύματος - μιά "μπλέ" μετατόπιση ("blue" shift)- ὅταν ἐπαρατηρήθηκε ὕστερα ἀπὸ πολύ μεγάλο χρόνο μετὰ τὴν ἀκτινοβολήση τῆς MTHF μέ ἀκτῖνες γ, σέ σύγκριση μέ τὸν ἀντίστοιχο χρόνο παρατηρήσεως τῆς μέ τὴν P.R. μέθοδο. Παρόμοια συμπεριφορά μέ μιά "μπλέ" μετατόπιση στὴν ὁρατὴ περιοχὴ τοῦ ὀπτικοῦ e_{tr}^- φάσματος ἀκολουθήθηκε σέ διάφορες ἀκτινοβοληθεῖσες /61/ ἀλκοόλες στὴν ὑαλώδη κατάσταση μέ τίς μεθόδους τῆς γ-ραδιολύσεως καὶ τῆς ραδιολύσεως μέ παλμούς ἠλεκτρονίων. Οἱ μεταβατικὲς αὐτές μεταβολές στὸ ὀπτικό φάσμα εἶναι δυνατό νὰ ὀφείλεται στὴν ἀλληλοεπίδραση μετὰξὺ τοῦ παγιδευμένου ἠλεκτρονίου καὶ τῶν μορίων MTHF πού τὸ περιβάλλουν. Ἡ ἀλληλοεπίδραση αὐτὴ ἔχει σάν ἀποτέλεσμα τὸν μοριακὸ ἀναπροσανατολισμὸ ὁ ὁποῖος κάνει βαθύτερες τίς παγίδες καὶ ἔτσι δημιουργοῦν-

ται οί μετατοπίσεις του φάσματος.

Σέ αντίθεση μέ τήν ελάττωση των e_{tr}^- στην 3MP ύαλο, δέν παρατηρήσαμε καμιά αξιόλογη μεταβολή στή συγκέντρωση των e_{tr}^- στην MTHF ύαλο σέ 77°K , 400 μsec μετά τό τέλος του παλμοῦ ἠλεκτρονίων. Μιά από τίς κύριες αίτίες εἶναι δυνατό νά ὀφείλεται στό ἰξώδες του ὑαλώδους συγκροτήματος τῆς 3MP καί τῆς MTHF. Ἡ μετρηθεῖσα /138/ τιμή του ἰξώδους γιά τήν ύαλο 3MP στούς 77.5°K εἶναι $2.2 \times 10^{12} \text{P}$ (P=poise), ἐνῶ ἡ τιμή της γιά τήν ύαλο MTHF στην ἴδια θερμοκρασία εἶναι $3.7 \times 10^{20} \text{P}$. Ἡ κινητικότητα τῆς μοριακῆς κατασκευῆς κού ἀποτελεῖ τήν καγῦδα του ἠλεκτρονίου καί ἡ κινητικότητα των θετικῶς φορτισμένων "ὀκῶν" (θέσεων σχηματισμοῦ των θετικῶν μητρικῶν ἰόντων), ἐλαττώνονται μέ τήν αὔξηση του ἰξώδους, μέ ἀποτέλεσμα ἡ ελάττωση των e_{tr}^- νά γίνεται μικρότερη. Ὑποστήριξη γλαυτή τήν ἐπεξήγηση παρέχουν τά πειραματικά ἀποτελέσματα /139/ των καγιδευθέντων ἠλεκτρονίων στίς ὑάλους 3-Μεθυλική Ἐξανόνη, 3-Μεθυλική Ἐκτανόνη, 4-Μεθυλική Ἐκτανόνη καί Μεθυλική Κυκλοεξανόνη. Οί ὑαλοί αὐτές, οί ὁποῖες παρουσιάζουν μεγαλύτερη στάθερότητα (μικρότερη κινητικότητα) ἀπό τήν 3MP ὑαλο στούς 77°K , ἔχουν συγχρόνως καί μεγαλύτερο συντελεστή ἰξώδους ἀπό τήν 3MP ὑαλο στην ἴδια θερμοκρασία. Ἐτσι ὑποθέτουμε ὅτι ὁ συντελεστής ἀκαμψίας τῆς μοριακῆς κατασκευῆς, ὅπως ὑποδηλώνεται μέ τό ἰξώδες στην ὑαλώδη κατάσταση, θά πρέπει νά ἐπιδρά στον ρυθμό ἐλαττώσεως των καγιδευμένων ἠλεκτρονίων. Ὅσο ἡ ὑαλος εἶναι "μαλακώτερη", τόσο καί ὁ ρυθμός ἐλαττώσεως των e_{tr}^- θά εἶναι ταχύτερος.

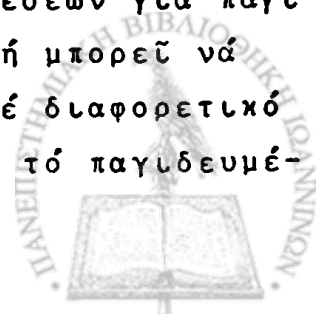
Στή συνέχεια θά προσπαθήσουμε νά ἀναγνωρίσουμε τήν ταυτότητα των δυό ἰσχυρῶν μεγίστων ἀπορροφήσεως κού βρήκαμε στά μήκη κύματος 1250nm ($\sim 1\text{eV}$) καί 1400nm ($\sim 0.9\text{eV}$). Τό μέγιστο στά 1250nm ὀφείλεται στην ὀπτικῶς ἐπιτρεπόμενη μετακίνηση ἀπό τήν θεμελιώδη κατάσταση 1s των e_{tr}^- στην διεγερμένη κατάσταση 2p. Ἡ μετακίνηση αὐτή εἶναι πιθανῶς ἡ ἴδια κού ἀναφέρθηκε ἀπό ἄλλους /65,137/. Ἡ ἐνέργεια διεγέρσεως $E_{\lambda_{\text{max}}} \approx 1.0\text{eV}$ ὀφείλεται στην μετακίνηση 1s \rightarrow 2p κού συμβαίνει στην σφαιρική κοιλότητα ὅπου εἶναι καγιδευ-



μένο τό e_{tr}^- . Για αὐτή τήν τιμή τῆς ἐνεργείας διεγέρσεως, ἡ ἀκτίνα R_0 τῆς σφαιρικῆς κοιλότητος εἶναι περίπου 1.6 \AA , ὅπως τήν ὑπολογίσαμε στό θεωρητικό μέρος. Ἡ "οὐρά" τοῦ e_{tr}^- φάσματος (Σχῆμα 7.4) στά μικρότερα μήκη κύματος εἶναι δυνατό νά προέρχεται ἀπό μεταπήδησεις τοῦ ἠλεκτρονίου σέ ψηλότερες ἐνεργειακές στάθμες, ὅπως π.χ. ἀπό τίς $1s \rightarrow 3p$, $1s \rightarrow 4p$ κ.λ.κ. Αὐτές ὅμως ἔχουν πολύ μικρότερη πιθανότητα νά συμβοῦν ἀπό τήν μεταπήδηση $1s \rightarrow 2p$ καί γι'αὐτό εἶναι προφανῶς καί πολύ πλοῦς ἀσθενέστερες.

Τό δεύτερο e_{tr}^- μέγιστο στά 1400nm ἀντιστοιχεῖ σέ μιὰ διεγερμένη κατάσταση πού βρίσκεται περίπου 0.1eV κάτω ἀπό τήν στάθμη ἐνεργείας $2p$. Ἐπειδή ἡ στάθμη ἐνεργείας $3p$ βρίσκεται πολύ πλοῦς ἀπό τήν στάθμη $2p$ καί ἡ στάθμη $2s$ πολύ κοντά στήν στάθμη $2p$, ἕνας μπορεῖ νά σκεφθῆ γιά μιὰ μεταπήδηση $1s \rightarrow 2s$, ἄν καί βεβαίως μιὰ τέτοια μεταπήδηση εἶναι ὀπτικῶς ἀκαγορευμένη ἀπό τοὺς κανόνες ἐπιλογῆς. Ἀκόμα καί ἄν θεωρήσουμε ὅτι μιὰ τέτοια μεταπήδηση ἔχει μιὰ μικρή ἔστω πιθανότητα νά συμβῆ, θά πρέκει νά τήν ἀποκλείσουμε ἐπειδή ἡ ὀπτική πυκνότης ἀπορροφῆσεως στά 1400nm παρουσιάζεται πολύ ἰσχυρή. Μιὰ ἄλλη πιθανότητα γιά τήν προέλευση τοῦ e_{tr}^- μεγίστου στά 1400nm εἶναι ὁ διαχωρισμός τῆς στάθμης $2p$ σέ δύο ὑποστάθμες. Στήν περίπτωση αὐτή θά πρέκει νά ὑπάρχη ἕνα πολύ δυνατό μαγνητικό πεδίο. Εἶναι φανερό ὅτι δέν θά πρέκει νά θεωρηθῆ μιὰ τέτοια πιθανότητα. θά μπορούσαμε ἐπίσης νά ὑποθέσουμε ὅτι τό μέγιστο στά 1400nm , παρά ἐκεῖνο στά 1250nm , ὀφείλεται στήν μεταπήδηση $1s \rightarrow 2p$ καί ὅτι τό μέγιστο στά 1250nm ὀφείλεται στήν $1s \rightarrow 3p$ ἢ σέ ψηλότερη μεταπήδηση. Ἀλλά καί πάλι δέν ἐξηγεῖται ἡ πολύ ἰσχυρή ἀπορρόφηση στά 1250nm .

Ἡ πλοῦς πιθανή ἐξήγηση τῶν δύο ἰσχυρῶν μεγίστων ἀπορροφῆσεως στά 1250 καί 1400nm εἶναι νά ὑποθέσουμε ὅτι στό ὑαλῶδες συγκρότημα τῆς ΜΤΗΦ ὑπάρχουν δύο διαφορετικές κατανομές θέσεων γιά παγιδεύσεις ἠλεκτρονίων μέ κάποια διαφορετική δομή. Αὐτή μπορεῖ νά προέρχεται ἀπό δύο ξεχωριστές ὁμάδες μορίων ΜΤΗΦ μέ διαφορετικό ἀριθμό μορίων στό πρῶτο κέλυφος τό ὁποῖο περιβάλλει τό παγιδευμέ-



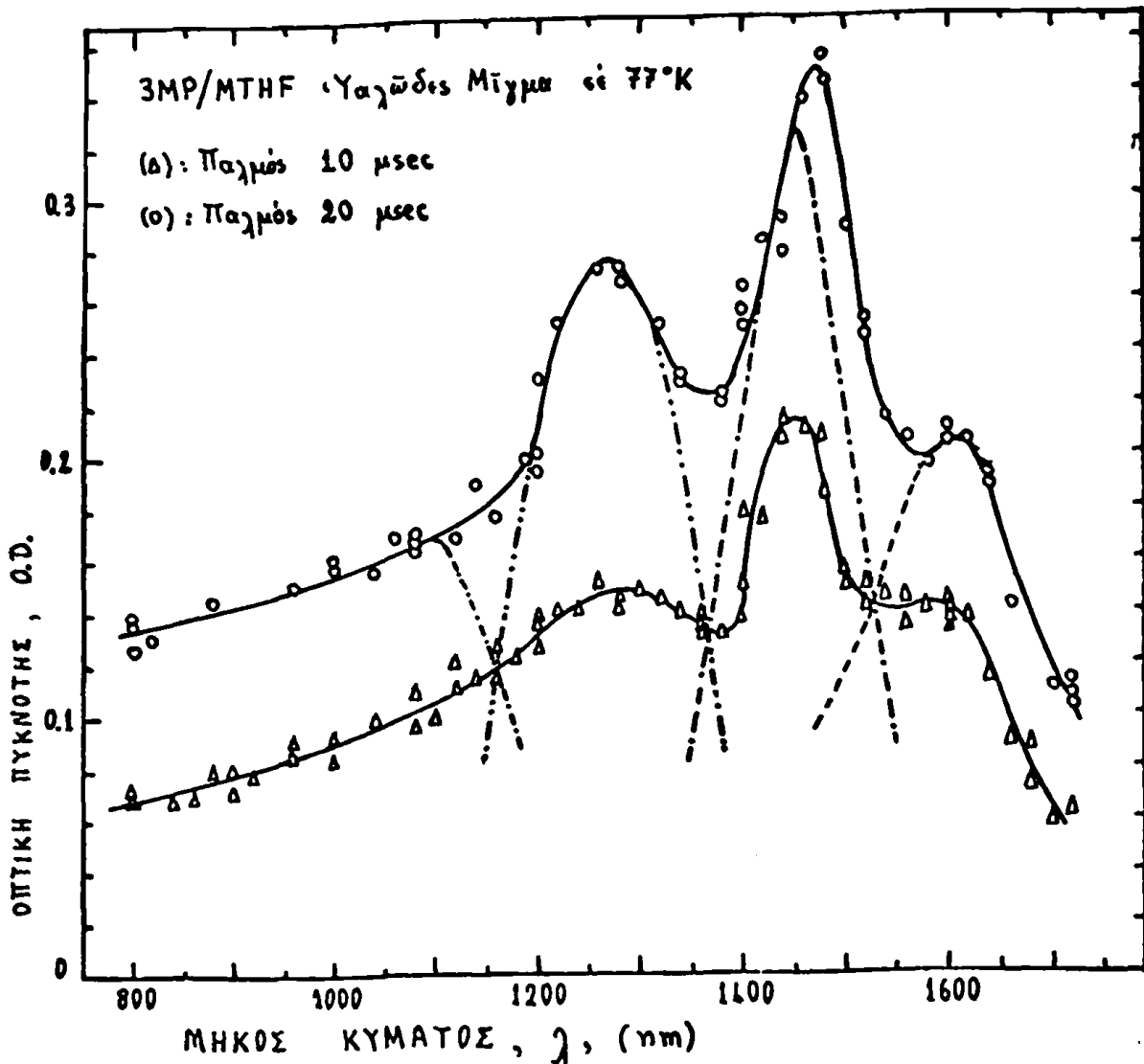
νο ήλεκτρονιο (Σχήμα 2.3α). Έτσι στην κάθε ομάδα αντιστοιχεί μιά διαφορετική (ένεργειακώς) στάθμη ένεργείας 2p. Πειραματικές παρατηρήσεις όπτικων e_{tr}^- φασμάτων άπορροφήσεως σε ύαλώδη μύγματα δυό ούσιων έπαρουσίασαν τρεις ζώνες άπορροφήσεως για την Μεθανόλη/ΜΤΗF /70/ ύστερα από γ-άκτινοβόληση και πέντε ζώνες άπορροφήσεως για την 2-Προπανόλη/3ΜΡ (έργασία μας υπό δημοσίευση) ύστερα από άκτινοβόληση με παλμούς ήλεκτρονίων. Τα πειραματικά αυτά αποτελέσματα ύποστηρίζουν την ιδέα για την ύπαρξη διαφορετικων κατανομων των μοριων στο έσωτερικό κέλυφος που περιβάλλει τό παγιδευμένο ήλεκτρονιο.

7.2.3. 3ΜΡ/ΜΤΗF 'Υαλώδες Μύγμα.

Πειραματικές παρατηρήσεις /58,140/ έχουν δείξει ότι, όταν δυό άλκοόλες με μεγάλη διπολική ροπή αναμειχθούν σε διάφορες αναλογίες, ψυχθούν στην ύαλώδη κατάσταση σε 77°K και άκτινοβοληθούν με την μέθοδο της γ-ραδιολύσεως, τό όπτικό e_{tr}^- φάσμα άπορροφήσεως παρουσιάζει μόνο μιά ζώνη άπορροφήσεως. Αύτή ή ζώνη μετατοκίζεται συνεχώς προς τά μικρότερα μήκη κύματος, όσο ή συγκέντρωση στο μύγμα των πολικων μοριων με την μεγαλύτερη διπολική ροπή αυξάνεται. Θά ήτο ένδιαφέρον νά έξετάσουμε την περίπτωση που έχουμε ένα ύαλώδες μύγμα αποτελούμενο από δυό ένώσεις, από τίς όποιες ή μιά τουλάχιστο νά μή είναι άλκοόλη. Ως πρώτη περίπτωση έμελετήσαμε τό ύαλώδες μύγμα ενός ύδρογονάνθρακος (3ΜΡ) και ενός αϊθέρος (ΜΤΗF) με την μέθοδο P.R.. Οι τιμές της στατικης διηλεκτρικης σταθερας για αυτές τίς δυό ύάλους είναι 2.0 και 4.6, αντιστοίχως.

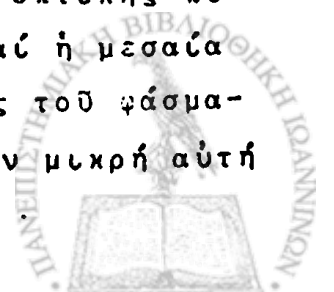
Τό όπτικό e_{tr}^- φάσμα άπορροφήσεως για τό ύαλώδες μύγμα 3ΜΡ/ΜΤΗF (54/46% κατ'όγκο), που άκτινοβολήθηκε με παλμούς ήλεκτρονίων σε 77°K, παρουσιάζει δυό διακεκριμένα μέγιστα στα -1250 και 1450nm και μιά πλατειά προεξοχή γύρω στα 1600nm, όπως φαίνονται στο Σχήμα 7.5. Σύμφωνα όμως με τά πειραματικά μας αποτελέσματα, όπως είδαμε στα προηγούμενα, τά μέγιστα e_{tr}^- άπορρο-





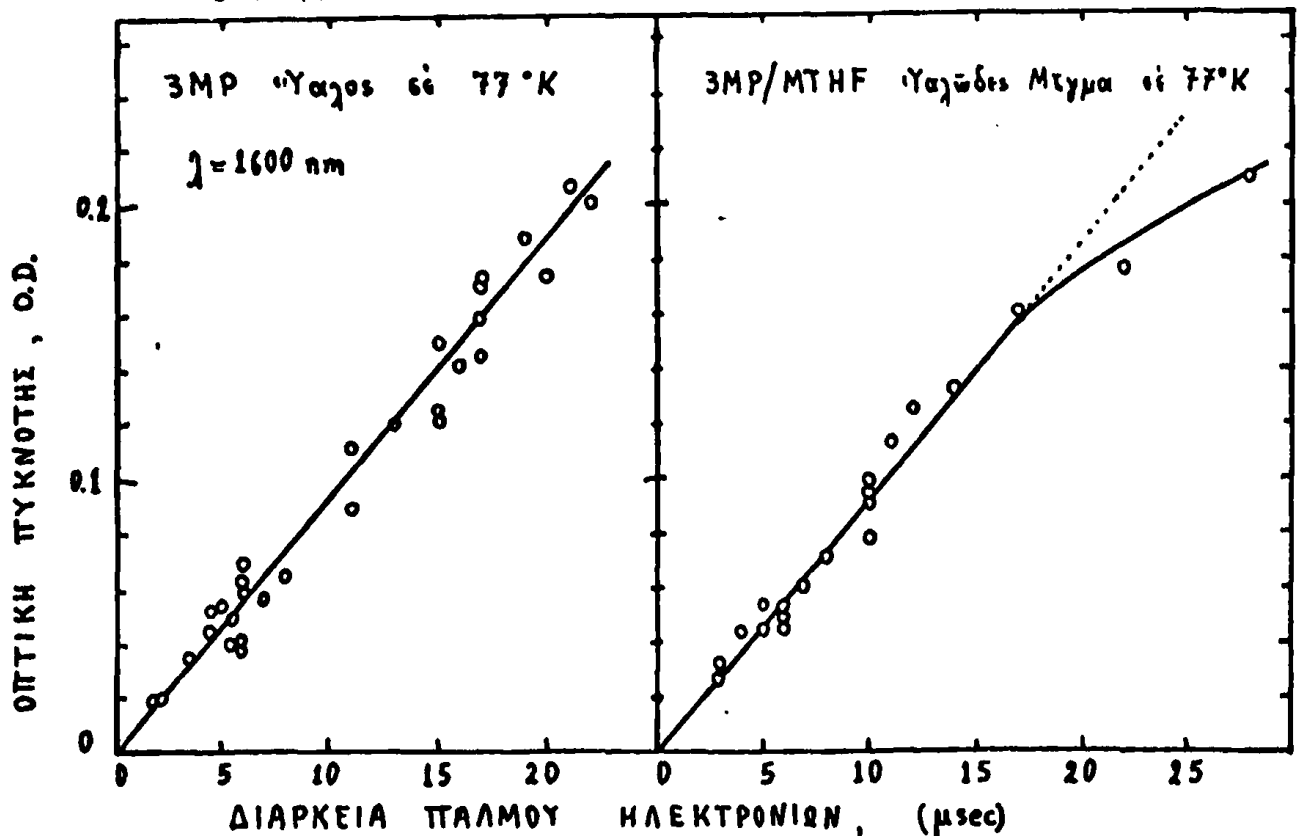
Σχῆμα 7.5. Οπτικό e_{tr}^- φάσμα απορροφήσεως για τὸ υαλώδες μίγμα 3MP/MTHF.

φῆσεως βρίσκονται στὰ 1250 καὶ 1400nm γιὰ τὴν ὑαλο MTHF καὶ στὰ 1600nm γιὰ τὴν ὑαλο 3MP. Ἐπομένως ὅλα τὰ μέγιστα πού ἀντιστοιχοῦν στὶς καθαρὲς συνλιπῶσες, παρουσιάζονται καὶ στὸ ὀπτικό e_{tr}^- φάσμα τοῦ υαλώδους μίγματος 3MP/MTHF. Ἡ μικρὴ μετατόπιση ἀπὸ 1450 σὲ 1400nm μπορεῖ νὰ ὀφείλεται ἀπλῶς στὴν πρόσθεση τῶν συνλιπῶσων. Μὲ τὴν αὔξηση τῆς δόσεως πού παρέχεται στὴν ὑαλο 3MP/MTHF, διπλασιάζοντας τὴν δόσιν τοῦ παλμοῦ ἠλεκτρονίων ἀπὸ 10 σὲ 20 μsec, ὁλόκληρο τὸ σχῆμα τοῦ ὀπτικοῦ e_{tr}^- φάσματος παρέμεινε ἀμετάβλητο. Ὅμως, τὸ μέγεθος τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος O.D. τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως αὐξήθηκε καὶ ἡ μεσαία ζώνη ἐμετατοπίστηκε κατὰ ~30nm πρὸς τὸ ἐρυθρὸ μέρος τοῦ φάσματος (Σχῆμα 7.5). Δέν ἀκοῦδουμε καμμιά σημασία στὴν μικρὴ αὐτὴ



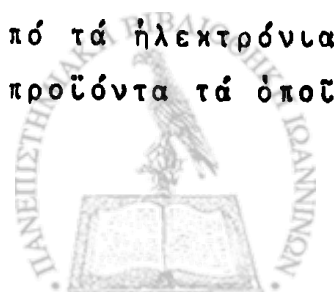
μετατόπιση.

Ἡ αὐξηση τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος γιὰ τὸ ὑαλῶδες μῆγμα 3MP/ΜΤΗF ἀκολουθεῖ μιά γραμμικὴ ἐξάρτηση μὲ τὴν διάρκεια τοῦ παλμοῦ, γιὰ χρόνους μέχρι ~ 20 μsec . Αὐτὴ ἡ συμπεριφορὰ εἶναι ἀνάλογη μὲ ἐκεῖνη πού βρήκαμε γιὰ τὴν ὑαλο 3MP, μὲ τὴν διαφορὰ ὅτι ὁ ρυθμὸς αὐξήσεως τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος ἀρχίζει νὰ γίνεται μικρότερος γιὰ χρόνους μεγαλύτερους ἀπὸ ~ 20 μsec . Ἡ ἐξάρτηση τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος ἀπὸ τὴν διάρκεια τοῦ παλμοῦ, καὶ κατ'ἐπέκταση τῆς δόσεως ἀκτινοβολίας πρὸς τὸ παρασκεύασμα, δίνεται στὸ Σχῆμα 7.6α γιὰ τὴν ὑαλο 3MP καὶ στὸ Σχῆμα 7.6β γιὰ τὸ ὑαλῶδες μῆγμα 3MP/ΜΤΗF. Ἡ ἐλάττωσις τοῦ ρυθμοῦ αὐξήσεως



Σχῆμα 7.6.

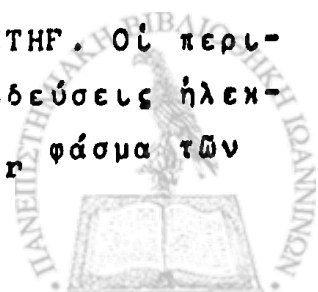
(Σχῆμα 7.6β) μᾶς φανερώνει ὅτι ἢ ὁ ἀριθμὸς τῶν διαθεσίμων θέσεων γιὰ παγιδεύσεις ἀρχίζει νὰ γίνεται μικρότερος μὲ τὴν συμπλήρωση τους ἀπὸ τὰ ἠλεκτρόνια, ἢ ὅτι μερικὰ ἀπὸ τὰ ἠλεκτρόνια, προτοῦ ἀκόμα παγιδευθοῦν, ἀντιδροῦν μὲ μερικὰ προϊόντα τὰ ὁποῦα παράγονται ἀπὸ τὴν ἀκτινοβολία.



Γενικώς τό όπτικό e_{tr}^- φάσμα άπορροφήσεως στίς ύάλους μετά τήν άκτινοβόληση τους εΐναι δυνατό νά αναλυθῆ σέ μιά ἢ περισσό-τερες Gaussian ζώνες, μέ τήν βοήθεια τῆς μεθόδου "ξετυλύγματος" (deconvolution technique) /52,141,142/. Αὐτός ό διαχωρισμός τοῦ φάσματος σέ Gaussian ζώνες εΐναι άπόρροια τῆς συναρτήσεως τῆς κβαντομηχανικῆς πιθανότητας γιά όπτικές δέσμεις μεταπηδήσεις, γιά τήν όποία ἡ άρχική ένεργειακή στάθμη εΐναι Gaussian γύρω άπό τήν θέση ίσορροκίας στό ένεργειακό δυναμικό διάγραμμα.

Οί ζώνες e_{tr}^- άπορροφήσεως γιά τό ύαλῶδες μϋγμα 3MP/ΜΤΗF καί γιά τήν διάρκειά παλμοῦ 20 μsec εΐχουν αναλυθεῖ μέ τόν άκόλουθο τρόπο, ὅπως δείχνει τό Σχῆμα 7.5. Στήν άρχή έκατασκευάσαμε μιά πλήρη ζώνη άπορροφήσεως μέ τόν κατοπτρισμό τοῦ πειραματικοῦ τελευταίου μέρους τοῦ φάσματος περί ἓνα άξονα στά 1600nm. Τό μέρος κού κατασκευάστηκε (Σχῆμα 7.5, γραμμῆ ----) μέ αὐτό τόν τρόπο, άφαιρεῖται άπό τήν έπόμενη μεσαία ζώνη, ἡ όποία μετατοπίζεται λίγο πρός τά μικρότερα μήκη κύματος (γραμμῆ -·-·-·-). Ὑστερα άπό δύο παρόμοιες διαδοχικές κατασκευές περί τούς άξονες, πρώτα στά 1450nm καί ὕστερα στά 1250nm, έναπομένει μιά πολύ εύρεία καί άσύμμετρη ζώνη μέ μέγιστο γύρω στά 1100nm. Μέ τόν τρόπο αὐτό, τό δεύτερο μέγιστο στά 1480nm μετατοπίστηκε πίσω στά 1450nm. Ἐργαζόμενοι κατά τόν ἕδοιο τρόπο καί γιά τό φάσμα μέ τήν μικρότερη δόση άκτινοβολίας (διάρκειά παλμοῦ ἡλεκτρονίων = 10 μsec), βρήκαμε ὅτι τά τρία μέγιστα τῶν ζωνῶν παραμένουν στά 1250, 1450 καί 1600nm, καί μέ μέγιστο τῆς άσύμμετρῆς ζώνης γύρω στά 1100nm. Γιά λόγους εύκρινείας, δέν εΐγινε ἡ σχηματική παράσταση τῆς άναλύσεως αὐτῆς στό Σχῆμα 7.5.

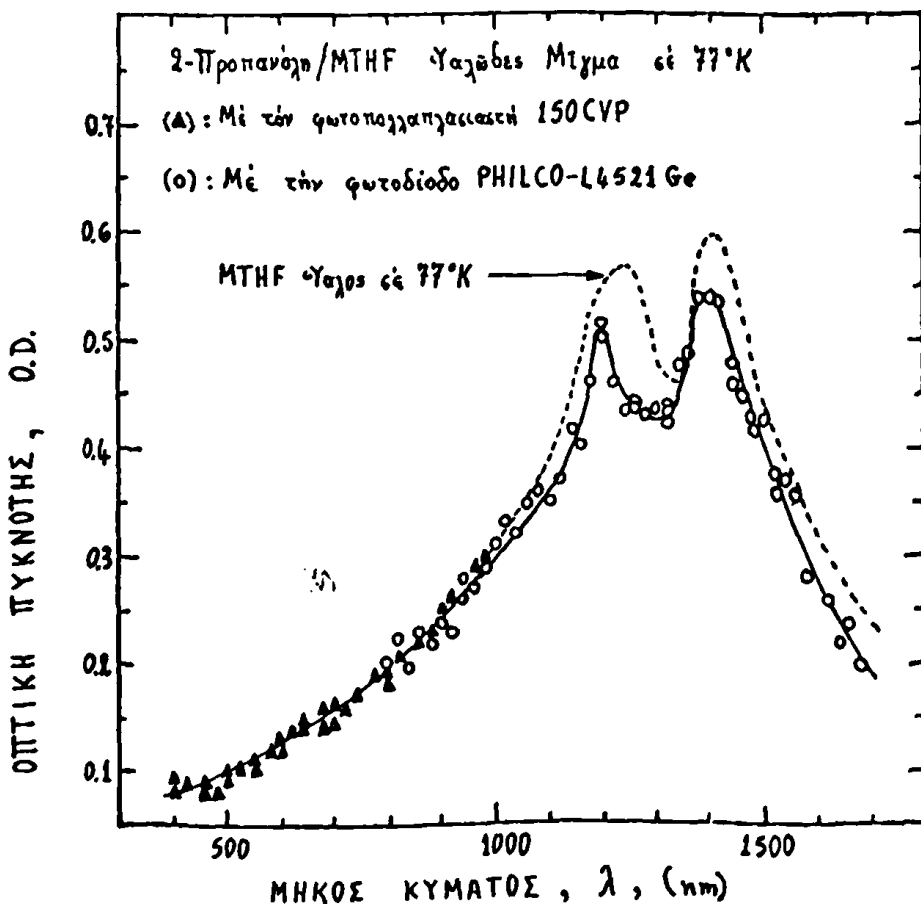
Ἐπό τό γεγονός ότι ὅλα τά χαρακτηριστικά μέγιστα άπορροφήσεως τῶν ύάλων 3MP καί ΜΤΗF εΐναι παρόντα καί στό ύαλῶδες μϋγμα 3MP/ΜΤΗF, συμπεραίνουμε ὅτι τό μϋγμα αὐτό άποτελεῖται άπό ξεχωριστές περιοχές μέ μόρια 3MP ἢ μέ μόρια ΜΤΗF. Οί περι-οχές αὐτές σχηματίζουν κατάλληλες θέσεις γιά παγιδεύσεις ἡλεκτρονίων, μέ άποτέλεσμα τήν έμφάνιση στό όπτικό e_{tr}^- φάσμα τῶν



χαρακτηριστικῶν ζωνῶν ἀπορροφῆσεως. Σέ ἓνα παρόμοιο ὑαλῶδες μίγμα, ἀλλά μέ ποσοστιαία ἀναλογία τῶν MTHF μορίων πολύ μικρότερη ἀπό ἐκεῖνη τῶν 3MP μορίων (95% 3MP + 5% MTHF), δέν παρατηρήθησαν /140/ τά χαρακτηριστικά μέγιστα ἀπορροφῆσεως ὕστερα ἀπό γ-ραδιόλυση. Στό φάσμα ἐμφανίστηκε /140/ μόνο μιά πολύ εὐρεία ζώνη ἀπορροφῆσεως, ἀνάλογη μέ ἐκεῖνη τῆς 3MP ὑάλου. Προφανῶς, οἱ περιοχές τῶν MTHF μορίων δέν ἦσαν ἱκανές νά συναγωνιστοῦν τίς περιοχές τῶν 3MP μορίων, λόγω τῆς μεγάλης διαφορᾶς ἀναλογίας τους στό ὑαλῶδες μίγμα, μέ ἀποτέλεσμα τό ὀπτικό e_{MTHF}^- φάσμα νά ὑπερκαλυφθῆ ἀπό τό ὀπτικό e_{3MP}^- φάσμα.

7.2.4. 2-Προπανόλη/MTHF Ὑαλῶδες Μίγμα

Τό ὀπτικό e_{tr}^- φάσμα ἀπορροφῆσεως γιά τό ἀκτινοβολημένο μέ καλμούς ἠλεκτρονίων ὑαλῶδες μίγμα 2-Προπανόλη/MTHF (50/50 καί 45/55 κατ' ὄγκο) σέ 77°K στήν φασματική περιοχή 400-1700nm, φαίνεται στό Σχῆμα 7.7. Ἡ διάρκεια τῶν παλμῶν ἦτο 9 μsec. Στό



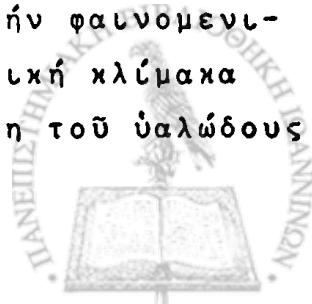
Σχῆμα 7.7. Ὀπτικό e_{tr}^- φάσμα ἀπορροφῆσεως γιά τό ὑαλῶδες μίγμα 2-Προπανόλη/MTHF.



Ίδιο σχήμα (γραμμή ----) δίνεται και το οπτικό e_{tr}^- φάσμα απορροφήσεως της ύαλου MTHF για σύγκριση. Από τα 800 μέχρι 1000nm, όπου οι φασματικές περιοχές του φωτοπολλαπλασιαστού 150CVP και της φωτοδίοδου γερμανίου PHILCO-L4521 επικαλύπτονται, υπήρξε πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων με τους δύο φωτοανιχνευτές, όπως φαίνεται στο οπτικό e_{tr}^- φάσμα του σχήματος 7.7 (σημεία Δ και Ο, αντίστοιχως). Το μέρος του φάσματος που ελήφθη με τον φωτοπολλαπλασιαστή έχει κανονικοποιηθεί στα 880nm με εκείνο της φωτοδίοδου.

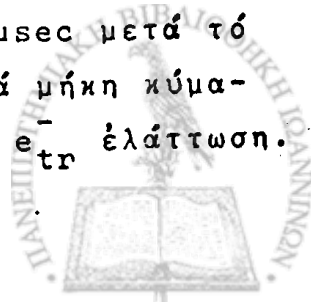
Δυό μέγιστα απορροφήσεως παρατηρήσαμε στο e_{tr}^- φάσμα του υαλώδους μίγματος 2-Προκανόλη/MTHF, ένα στα 1200nm και το άλλο στα 1400nm. Και οι δύο αυτές ζώνες είναι οι χαρακτηριστικές της ύαλου MTHF, επειδή το οπτικό e_{tr}^- φάσμα απορροφήσεως για την ύαλο 2-Προκανόλη έπαρουσίασε ένα μέγιστο στα 645nm μετά από συνεχή γ-άκτινοβόληση/58/. Το ίδιο μέγιστο παρουσίαστηκε /61/ στα 800nm μετά από άκτινοβόληση της ύαλου 2-Προκανόλης με παλμούς ηλεκτρονίων.

Το οπτικό e_{tr}^- φάσμα απορροφήσεως του υαλώδους μίγματος 2-Προκανόλη/MTHF (50/50 κατ'όγκο) έμελετήθη κι' από άλλους /61/ με την P.R. μέθοδο σε 77°K, αλλά μόνο στη φασματική περιοχή 400-850nm. Κανένα μέγιστο απορροφήσεως δεν φάνηκε/61/ στο οπτικό φάσμα, ύστερα από 3 μsec ή ύστερα από 40 μsec μετά το τέλος του παλμού ηλεκτρονίων, σε πλήρη συμφωνία με τα δικά μας αποτελέσματα για την αντίστοιχη φασματική περιοχή. Σε αντίθεση όμως με τα αποτελέσματα μας με την χρήση της P.R. μεθόδου, υαλώδη μίγματα αλκοολών με MTHF, όπως π.χ. Μεθανόλης/MTHF /70/ και Έθανόλης/MTHF /57/ όταν άκτινοβολήθηκαν και παρατηρήθηκαν με την μέθοδο της γ-ραδιολύσεως, τα οπτικά e_{tr}^- φάσματα τους έπαρουσίασαν τρεις χαρακτηριστικές ζώνες απορροφήσεως των επί μέρους συνιστωσών των δύο υαλωδών μιγμάτων. Για την φαινομενική αυτή διαφωνία, ένας πρέπει να θεωρήσει την χρονική κλίμακα των γεγονότων που συμβαίνουν μετά την άκτινοβόληση του υαλώδους

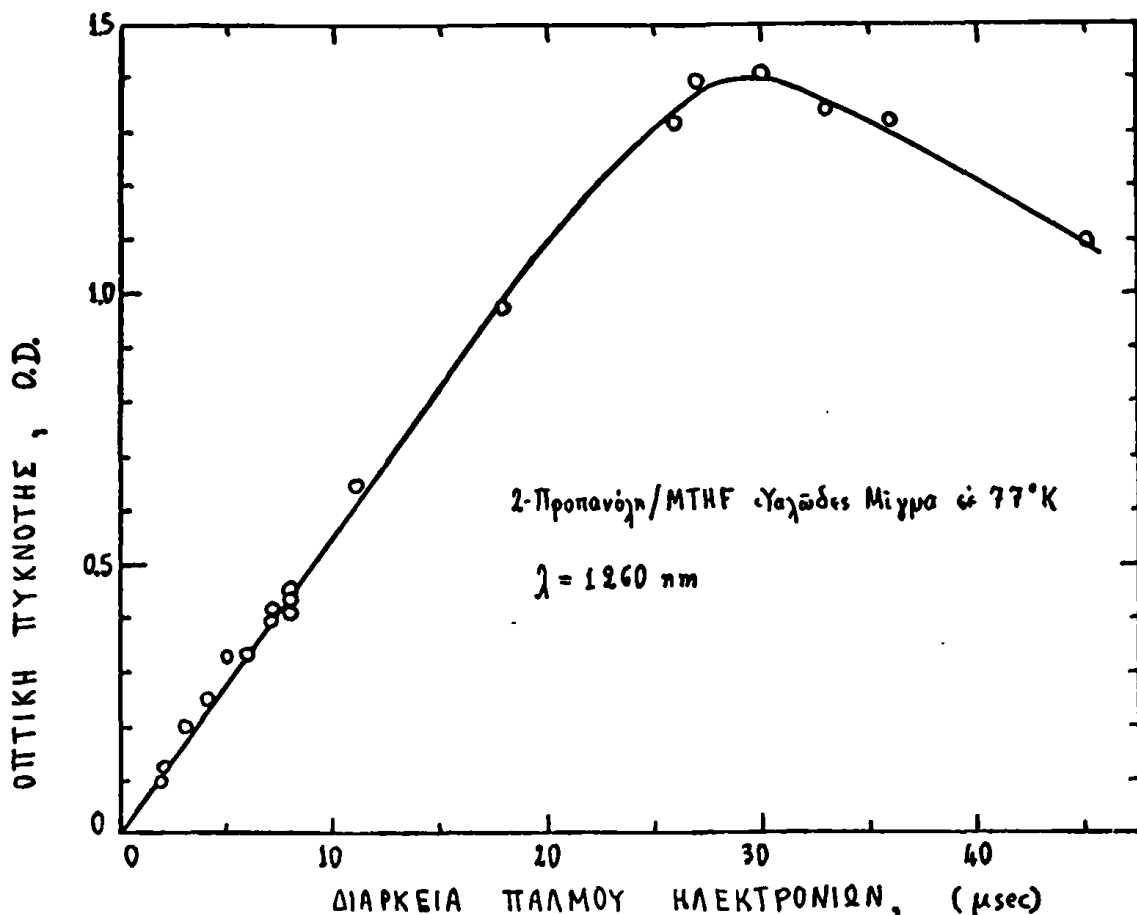


μύγματος, κατ'άρχή με την μέθοδο P.R. (μέθοδο παλμών ηλεκτρονίων) και μετά με την μέθοδο της γ-ραδιολύσεως. Έτσι, για τους πολύ μικρούς χρόνους (μερικές δεκάδες ή εκατοντάδες msec) παρατηρήσεως με την P.R. μέθοδο, φαίνεται ότι η συνεισφορά των θέσεων παγιδεύσεως ηλεκτρονίων της 2-Προπανόλης στο ύαλωδες μύγμα 2-Προπανόλη/MTHF είναι αμελητέα συγκρινόμενη με εκείνη των e_{tr}^- θέσεων της MTHF. Κατ'άκολουθία, τα ηλεκτρόνια παγιδεύονται αρχικώς σχεδόν έξ ολοκλήρου σε περιοχές MTHF θέσεων. Η θεώρηση αυτή είναι ένδεικτική και από την ίδια τιμή της οπτικής πυκνότητας O.D. για τα παγιδευθέντα ηλεκτρόνια στην ύαλο MTHF χωρίς ή και με την παρουσία της 2-Προπανόλης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.7. Τώρα, για τους πολύ μεγάλους χρόνους (λεπτά ή και ώρες) παρατηρήσεως με την γ-ραδιόλυση, είναι δυνατό να συμβη μεταφορά e_{tr}^- από παγίδες MTHF θέσεων σε παγίδες θέσεων 2-Προπανόλης μέσω κάποιου μηχανισμού. Το αποτέλεσμα είναι μία μετατόπιση του αρχικώς παρατηρουμένου από την P.R. μέθοδο οπτικού e_{tr}^- φάσματος προς μικρότερα μήκη κύματος με την εμφάνιση της χαρακτηριστικής ζώνης απορροφήσεως της 2-Προπανόλης, όπως πιθανώς θα συνέβαινε μετά την ακτινοβόληση της και την παρατήρηση της με την μέθοδο της γ-ραδιολύσεως. Ένας πιθανός μηχανισμός μεταφοράς e_{tr}^- από θέσεις MTHF σε θέσεις 2-Προπανόλης είναι η αρχική διάχυση τους από τις θέσεις MTHF και στη συνέχεια τό πέραςμα τους, με τό φαινόμενο σήραγγος, /79,143-146/, στις γειτονικές βαθύτερες θέσεις παγιδεύσεως που σχηματίζονται από τά μόρια της 2-Προπανόλης. Μία αύξηση του μηχανισμού σήραγγος μπορεί να πραγματοποιηθῆ από την κίνηση παγίδων των ηλεκτρονίων λόγω διηλεκτρικής χαλαρώσεως (relaxation) του ύαλώδους συγκροτήματος.

Η ελάττωση των e_{tr}^- στο ύαλωδες μύγμα 2-Προπανόλη/MTHF σε 77°K για μήκη κύματος $\lambda > 1200\text{nm}$ ἦτο πολύ μικρή, συμποσούμενης σε λιγώτερο από 3% του μεγίστου απορροφήσεως, 40 msec μετά τό τέλος του παλμού ηλεκτρονίων διάρκειας 7 msec. Για μήκη κύματος μικρότερα από 1200nm, δέν παρατηρήσαμε καμιά e_{tr}^- ελάττωση.

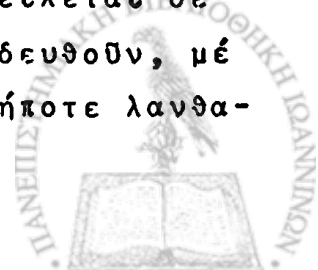


Ο αριθμός των παγιδευθέντων ηλεκτρονίων σαν συνάρτηση της διάρκειας του παλμού ηλεκτρονίων, όπως βρήκαμε για το υαλώδες μίγμα 2-Προπανόλη/ΜΤΗΦ σε 77°K και σε κάποιο σταθερό μήκος κύματος, ακολουθεί αρχικώς μία γραμμική αύξηση μέχρι περίπου 20 μsec, μετά διέρχεται από ένα μέγιστο και τελικώς ελάττωνεται. Η πορεία αυτή φαίνεται καθαρά στο Σχήμα 7.8. Πρέπει να σημειωθεί και πάλι ότι η διάρκεια του παλμού είναι ένα κατ'



Σχήμα 7.8.

εύθεια μέτρο της δόσεως που προσδίδεται στο ακτινοβολούμενο παρασκεύασμα. Επειδή ο αριθμός των e_{tr}^- διέρχεται από μία μέγιστη τιμή, συμπεραίνουμε ότι ο αριθμός των θέσεων παγιδεύσεως στο υαλώδες συγκρότημα θα πρέπει να είναι περιορισμένος. Η ελάττωση των e_{tr}^- στις ψηλότερες δόσεις ακτινοβολίας (διάρκεια παλμού μεγαλύτερη από 30 μsec) είναι δυνατό να οφείλεται σε αντιδράσεις ενός αριθμού ηλεκτρονίων, προτού παγιδευθούν, με προϊόντα της ραδιολύσεως. Για την αποφυγή οποιασδήποτε λανθα-



σμένης έρμηνείας τών αποτελεσμάτων από τίσ αντίδράσεις αυτές σέ μεγάλες δόσεις, ή διάρκεια τοϋ παλμοϋ ήλεκτρονίων για όλα τά όπτικά e_{tx}^- φάσματα άπορροφήσεως κού έπήραμε σέ όλη τήν παροϋσα έργασία, έπεριορίστηκε μέχρι 20 μsec . 'Η συνηθισμένη διάρκεια τοϋ παλμοϋ κού έχρησιμοποιήσαμε για τίσ άκτινοβολήσεις ήτο περίπου 10 μsec . Αύτή ή τιμή βρίσκεται στό γραμμικό μέρος τής γραφικής παραστάσεως O.D.vs Διάρκεια Παλμοϋ 'Ηλεκτρονίων, όπως φαίνεται στα Σχήματα 7.6 και 7.8.



8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τὰ πειραματικά ἀποτελέσματα τῆς ἐργασίας αὐτῆς μποροῦμε νὰ δώσουμε μερικά συμπεράσματα:

1) Βρήκαμε ὅτι οἱ ὑπερέρυθροι φωτοανιχνευτές Ge, InAs καὶ InSb παρουσιάζουν δύο τουλάχιστο στάδια τοῦ χρόνου ἀντιδράσεως τους, ἐνῶ οἱ φωτοπολλαπλασιαστές μόνο ἓνα. Τό πρῶτο στάδιο συμβαίνει πολύ γρήγορα (μερικά nsec) καὶ τό δεύτερο ἀκολουθεῖ πολύ ἀργά (μέχρι καὶ msec). Ἡ γνώση τοῦ χρόνου ἀντιδράσεως τοῦ φωτοανιχνευτικοῦ συστήματος θά πρέπει νὰ ἀποτελῇ μέρος κάθε πειράματος μέ τήν P.R. μέθοδο, ἔτσι ὥστε νὰ ἐξαλείφονται τὰ λανθασμένα συμπεράσματα στήν διερεύνηση τῶν πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων ἀπό τέτοιες ὀπτικές μελέτες ἀπορροφῆσεως.

2) Τὰ πειραματικά μας ἀποτελέσματα δείχνουν ὅτι, ἡ συνεχῆς αὔξηση τοῦ σήματος ἀπορροφῆσεως πού παρατηρήθηκε ἀπό διάφορους ἐρευνητές σέ ἀκτινοβοληθεῖσες ὑάλους μετά τό τέλος τοῦ παλμοῦ ἠλεκτρονίων στήν κοντινὴ ὑπερέρυθρο φασματική περιοχή, δέν ὀφείλεται σέ πραγματικά ραδιολυτικά φαινόμενα ἀλλὰ στήν τιμὴ τοῦ χρόνου ἀντιδράσεως τοῦ ἀνιχνευτικοῦ συστήματος.

3) Τὰ μέγιστα ἀπορροφῆσεως τῶν e_{tr}^- φασμάτων ἀπορροφῆσεως τῶν ὑαλωδῶν ἐνώσεων πού ἐμελετήσαμε, ὀφείλονται στήν ὀπτικῶς ἐπιτρεπόμενη μεταπήδηση $1s \rightarrow 2p$, ἀπό τήν θεμελιώδη κατάσταση $1s$ στήν διεγερμένη κατάσταση $2p$. Ἡ ἐνέργεια διεγέρσεως ($E_{2p} - E_{1s}$) αὐξάνεται μέ τήν αὔξηση τῆς πολικότητας τοῦ ὑαλώδους συγκροτήματος.

4) Οἱ "μπλέ" μετατοπίσεις τοῦ e_{tr}^- φάσματος ἀπορροφῆσεως πού παρατηρήθηκαν ἀπό τήν μέθοδο γ -R ὡς πρὸς τό e_{tr}^- φάσμα πού πήραμε μέ τήν μέθοδο P.R. γιὰ τήν ἴδια ὑάλο καὶ στήν ἴδια θερμοκρασία, προκαλοῦνται πιθανῶς ἀπό ἀλληλεπιδράσεις τοῦ e_{tr}^- καὶ τῶν μορίων πού τό περιβάλλουν. Αὐτὴ ἡ ἀντίδραση ἔχει σάν ἀπο-



τέλεσμα τόν αναπροσανατολισμό τῶν μορίων, ὁ ὁποῖος κάνει κίβ
βαθειές τίς παγῦδες τῶν ἠλεκτρονίων καί ἔτσι δημιουργεῖ τίς
μετατοπίσεις τοῦ φάσματος.

5) Τά e_{tr}^- φάσματα ἀπορροφήσεως πού πήραμε γιά τά ἀκτινο-
βοληθέντα ὑαλώδη μύγματα στούς 77°K , ἔδειξαν μέγιστα ἀπορροφή-
σεως πού ἀντιστοιχοῦν σέ ἐκεῖνα τῶν ἐπί μέρους συνιστωσῶν, ὅταν
βεβαίως ἡ συγκέντρωση τους στό μύγμα εἶναι ἱκανοποιητική. Ἀπό
αὐτό μπορούμε νά συμπεράνουμε ὅτι τά ἠλεκτρόνια παγιδεύονται
σέ μοριακά συναθροίσματα ἢ σέ περιοχές πού ἀποτελοῦνται κυρίως
ἀπό τήν μιά ἢ τήν ἄλλη συνιστώσα, μέ ἐκκρατέστερο τόν δικό
της χαρακτήρα.

6) Ἀπό τήν μελέτη τοῦ ρυθμοῦ ἐλαττώσεως τῶν παγιδευθέντων
ἠλεκτρονίων στίς ἀκτινοβοληθεῖσες ὑάλους, βρήκαμε ὅτι ὁ ρυθμός
αὐτός γίνεται βραδύτερος ὅσο τό ἰξῶδες τοῦ ὑαλώδους συγκροτή-
ματος γίνεται μεγαλύτερο.

7) Οἱ μεταβολές πού παρατηρήσαμε τῆς συγκεντρώσεως τῶν e_{tr}^-
σάν συνάρτηση τῆς δόσεως ἀκτινοβολίας ἡ ὁποία μεταδίδεται στίς
μελετηθεῖσες ὑάλους, δείχνουν ὅτι ὁ ἀριθμός τῶν θέσεων παγιδεύ-
σεως τῶν ἠλεκτρονίων στό ὑαλώδες συγκρότημα σέ 77°K φθάνει μιά
ὀριακή τιμή.

8) Μιά προσεκτική ἐφαρμογή τῆς μεθόδου "ξετυλίγματος" (de-
convolution method) στίς παρατηρηθεῖσες ζῶνες ἀπορροφήσεως τῶν
 e_{tr}^- ὀπτικῶν φασμάτων στά ὑαλώδη μύγματα, μπορεῖ νά διαχωρίση
τίς ζῶνες πού ἀντιστοιχοῦν στίς ἐπί μέρους συνιστώσες τοῦ μύγ-
ματος.



BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

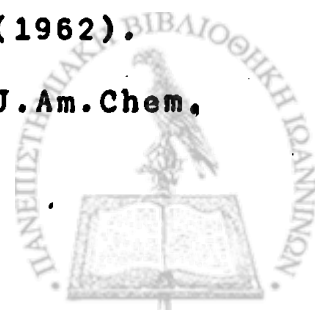
- /1/. Branscomb L.M., "Negative Ions", in "Advances in Electronics and Electron Physics", Vol. IX, Academic Press, New York (1957).
- /2/. McDaniel E.W., "Collision Phenomena in Ionized Gases", John Wiley and Sons Inc., New York (1964).
- /3/. Hasted J.B., "Physics of Atomic Collisions", Butterworths, Washington (1964).
- /4/. Massey H.S.W., E.H.S. Burhop and H.B. Gilbody, "Electronic and Ionic Impact Phenomena", Clarendon Press, Oxford (1969).
- /5/. Christophorou L.G., "Atomic and Molecular Radiation Physics", John Wiley and Sons Inc., New York (1970).
- /6/. Gilardini A., "Low Energy Collisions in Gases", Wiley-Interscience, New York (1972).
- /7/. McDaniel E.W. and M.R.C. McDowell, "Case Studies in Atomic Collision", Physics I and II, North Holland Publ. Co., Amsterdam (1972).
- /8/. Mott N.F. and R.W. Gurney, "Electronic Processes in Ionic Crystals", Dover Publ. Inc., New York (1964).
- /9/. Smith R.A., "Wave Mechanics of Crystalline Solids", Chapman & Hall Ltd., London (1969).
- /10/. Abeles F., "Optical Properties of Solids", North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1972).



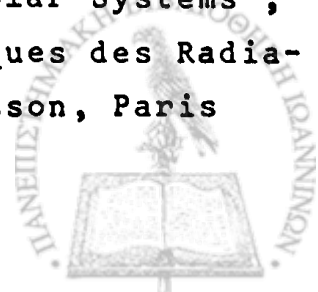
- /11/. Croxton C.A., "Introduction to Liquid State Physics", John Wiley and Sons Ltd., London (1975).
- /12/. Onsager L., "Electrons in Liquids", in "Modern Quantum Chemistry Lectures", Academic Press, New York (1966), p.123.
- /13/. Jortner J., S.A.Rice and N.R.Kestner, "Electrons in Liquids", in "Modern Quantum Chemistry Lectures", Academic Press, New York (1966), p.133.
- /14/. Landau L.D., Physik Zeits. Sowjetunion, 3, 664 (1933).
- /15/. Pekar S.I., J. Exper. Theoret. Phys. USSR, 16, 335 and 341 (1946).
- /16/. Pekar S.I., "Investigations on the Electronic Theory of Solids", Moskau-Leningrad (1951).
- /17/. Davydov A.S., J. Exper. Theoret. Phys. USSR, 18, 913 (1948).
- /18/. Deigen M.F., J. Exper. Theoret. Phys. USSR, 26, 300 (1954).
- /19/. Mott N.F. and E.A.Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", Clarendon Press, Oxford (1971).
- /20/. Stein G., Disc. Faraday Soc., 12, 227 (1952).
- /21/. Stein G., Disc. Faraday Soc., 12, 289 (1952).
- /22/. Platzman R.L., "Physical and Chemical Aspects of Basic Mechanisms in Radiobiology", National Research Council Publ. 305, 34 (1953).
- /23/. Platzman R.L. and J.Franck, Z. Physik, 138, 411 (1954).
- /24/. Spinks J.W.T. and R.J.Woods, "An Introduction to Radiation Chemistry", Wiley-Interscience, New York (1964).



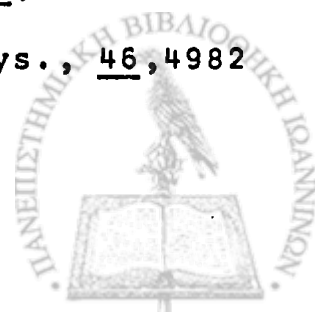
- /25/. Gould R.F., "Solvated Electron", in Advan. Chem. Series 50 (1965).
- /26/. Walker D.C., "The Hydrated Electron", in Quart. Revs. 21, 79 (1967).
- /27/. Anbar M. and D.Meyerstein, "Radiation Chemistry of Aqueous Systems", G.Stein (Ed.), The Weizmann Science Press of Israel, Jerusalem (1968).
- /28/. Hart E.J. and M.Anbar, "The Hydrated Electron", Wiley-Interscience, New York (1970).
- /29/. Hart E.J., Radiat. Res. Revs., 3, 285 (1972).
- /30/. Barr N.F. and A.O. Allen, J. Phys. Chem., 63, 928 (1959).
- /31/. Czapski G. and H. Schwarz, J. Phys. Chem., 66, 471 (1962).
- /32/. Collinson E., F.S.Dainton, D.R.Smith and S. Tazuke, Proc. Chem. Soc. (London) 149, (1962).
- /33/. Schulte-Frohlinde D. and K.Eiben, Z. Naturforsch. 17a, 445 (1962).
- /34/. Jortner J. and B. Sharf, J. Phys. Chem. 66, 108 (1962).
- /35/. Hart E.J. and J.W.Boag, J. Am. Chem. Soc. 84, 4090 (1962).
- /36/. Boag J.W. and E.J.Hart, Nature, 197, 45 (1963).
- /37/. Jortner J. and B.Sharf, J. Chem. Phys. 37, 2506 (1962).
- /38/. Schulte-Frohlinde D. and K.Eiben, Z. Naturforsch. 18a, 199 (1963).
- /39/. Ershov B.G., A.K.Pikaev, P.Y.Glazunov and V.I.Spitsyn, Dokl. Phys. Chem. USSR, 149, 237 (1963).
- /40/. Rao R.S., J.P.Nash, J.P.Guarino, M.C.Ronayne and W.H. Hamill, J. Am. Chem. Soc. 84, 500 (1962).
- /41/. Ronayne M.C., J.P.Guarino and W.H.Hamill, J. Am. Chem. Soc., 84, 4230 (1962).



- /42/. Guarino J.P., M.C.Ronayne and W.H.Hamill, Radiat. Res. 17, 379 (1962).
- /43/. Kevan L., in "Progress in Solid State Chemistry", H.Reiss (Ed.), Vol. 2, Pergamon, New York (1965), p. 304.
- /44/. Moorthy P.N. and J.J.Weiss, in "Advances in Chemistry Series", 50, 180 (1965).
- /45/. Eiben K. and I.A. Taub, Nature, 216, 782 (1967).
- /46/. Ershov B.G. and A.K.Pikaev, Khim.Vys.Ener., 1, 29 (1967).
- /47/. Ershov B.G., O.F.Khodzhaev and A.K.Pikaev, Khim.Vys.Ener. 2, 42 (1968).
- /48/. Ho K.K. and L.Kevan, Int. J.Radiat.Phys.Chem., 3, 193 (1971).
- /49/. Hamlet P. and L.Kevan, J.Am. Chem. Soc., 93, 1102 (1971).
- /50/. Hase H. and L.Kevan, J. Chem. Phys., 54, 908 (1971).
- /51/. Hase H., M.Noda and T.Higashimura, J.Chem.Phys., 55, 5411 (1971).
- /52/. Namiki A., M.Noda and T.Higashimura, Chem.Phys.Lett., 23, 402 (1973).
- /53/. May R. and D.C.Walker, Chem.Phys.Lett., 30, 69 (1975).
- /54/. Chachaty C., Compt. Rend., 259, 2219 (1964).
- /55/. Chachaty C. and E.Hayon, J.Chim.Phys., 61, 1115 (1964).
- /56/. Dainton F.S., G.A.Salmon and J.Teply, Proc.Roy.Soc. A286, 27 (1965).
- /57/. Shields L., J.Phys.Chem., 69, 3186 (1965).
- /58/. Ekstrom A. and J.E.Willard, J.Phys.Chem., 72, 4599 (1968).
- /59/. Kevan L., "Radiation Chemistry of Frozen Polar Systems", in "Actions Chimiques et Biologiques des Radiations" by M.Haissinsky (Ed.), Masson, Paris (1969), p.57-117.



- /60/. Kevan L., Chem. Phys. Lett., 11, 140 (1971).
- /61/. Kevan L., J. Chem. Phys., 56, 838 (1972).
- /62/. Girina E.L., B.G.Ershov and A.K.Pikaev, High Energy Chem. 8, 279 (1974).
- /63/. Schwartz R.N., M.K.Bowman and L.Kevan, J.Chem. Phys. 60, 1690 (1974).
- /64/. Guarino J.P. and W.H.Hamill, J. Am. Chem. Soc., 86, 777 (1964).
- /65/. Dyne P.J. and A.O.Miller, Can. J. Chem. 43, 2696 (1965).
- /66/. Smith D.R. and J.J.Pieroni, Can. J. Chem. 43, 2141 (1965).
- /67/. Shida T. and W.H.Hamill, J. Chem. Phys. 44, 4372 (1966).
- /68/. Bonin M.A., J.Lin, K.Tsuji and Ff.Williams, in "Advances in Chemistry Series" 82, 269 (1968).
- /69/. Hamill W.H., "Ionic Processes in γ -Irradiated Organic Solids at -196°C ", in "Radical Ions" by E.T. Kaiser and L.Kevan (Edts.), Interscience, New York (1968), p. 321-416.
- /70/. Sawai T. and W.H.Hamill, J.Phys.Chem., 73, 3452 (1969).
- /71/. Kevan L., J. Phys. Chem., 76, 3830 (1972).
- /72/. Helbert J., L.Kevan and B.L.Bales, J.Chem.Phys. 57, 723 (1972).
- /73/. Gallivan J.B. and W.H.Hamill, Trans. Faraday Soc., 61, 1960 (1965).
- /74/. Skelly D.W. and W.H.Hamill, J.Phys.Chem., 70, 1630 (1966).
- /75/. Shida T. and W.H.Hamill, J.Am.Chem.Soc., 88, 5376 (1966).
- /76/. Lin J., K.Tsuji and Ff.Williams, J.Chem.Phys., 46, 4982 (1967).



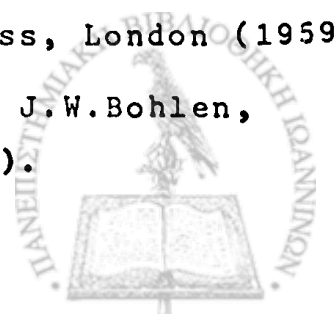
- /77/. Magnusson L.B., J.T.Richards and J.K.Thomas, Int.J.Radiat. Phys.Chem., 3, 295 (1971).
- /78/. Huang T. and L.Kevan, J.Am.Chem.Soc., 95, 3122 (1973).
- /79/. Kieffer F., C.Lapersonne-Meyer and J.Rigaut, Int. J. Radiat. Phys.Chem., 6, 79 (1974).
- /80/. Lin D.P. and J.E.Willard, J.Phys.Chem., 78, 2233 (1974).
- /81/. Truong T.B., Chem. Phys. Lett. 26, 400 (1974).
- /82/. Truong T.B., A.Bernas and J.Roncin, J.Phys.Chem., 78, 867 (1974).
- /83/. Shida T. and W.H.Hamill, J.Am.Chem.Soc., 88, 3683 (1966).
- /84/. Pukhal'skaya G.V., A.G.Kotov and S.Ya.Pshezhetskii, Khim. Vys. Energ. 1, 536 (1967).
- /85/. Tsujikawa H., K.Fueki and Z.Kuri, J.Chem.Phys., 47, 256 (1967).
- /86/. Blandamer M.J., L.Shields and M.C.R.Symons, J.Chem.Soc., 1127 (1965).
- /87/. Ogg R.A., Phys. Rev., 69, 669 (1946).
- /88/. Jortner J., "Excess Electron States in Liquids", in "Actions Chimiques et Biologiques des Radiations" by M.Haissinsky (Ed.), Paris (1970), p. 7-72.
- /89/. Funabashi K. and Y.Maruyana, J.Chem.Phys., 55, 4494 (1971).
- /90/. Funabashi K. and K.Kajiwara, J.Phys.Chem., 76, 2726 (1972).
- /91/. Tachiya M., Y.Tabata and K.Oshima, Chem.Phys.Lett., 19, 588 (1973).
- /92/. Keene J.P., Rev.Scient. Instrum., 34, 1220 (1963).
- /93/. Keene J.P., J.Scient.Instrum., 41, 493 (1964).



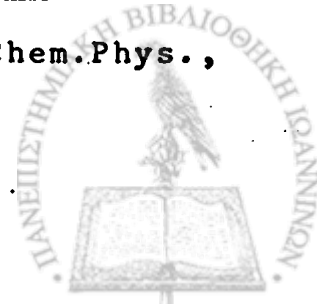
- /94/. Keene J.P., "The Technique of Pulse Radiolysis by Optical Absorption", in "Pulse Radiolysis" by M.Ebert, J.P.Keene, A.J.Swallow and J.H.Baxendale (Edtrs), Academic Press, New York (1965), p. 1-13.
- /95/. Dorfman L.M. and M.S.Matheson, "Pulse Radiolysis", in "Progress in Reaction Kinetics" by G.Porter (Edtr), Vol.3, Pergamon Press, London (1965), p. 237-301.
- /96/. Bronskill M.J. and J.W.Hunt, J.Phys.Chem. 72, 3762 (1968).
- /97/. Adams G.E. and B.D.Michael, "Principles, Techniques and the Design of Experiment in Pulse Radiolysis", in "Energetics and Mechanisms in Radiation Biology" by G.O.Phillips (Edtr), Academic Press, New York (1968), p. 77-102.
- /98/. Keene J.P., E.d.Black and E.Hayon, Rev.Scient.Instrum., 40, 1199 (1969).
- /99/. Matheson M.S. and L.M.Dorfman, "Pulse Radiolysis", The MIT Press, Cambridge (1969).
- /100/. Bronskill M.J., W.B.Taylor, R.K.Wolff and J.W.Hunt; Rev. Scient.Instrum., 41, 333 (1970).
- /101/. Hunt J.W., C.L.Greenstock and M.J.Bronskill, Int.J.Radiat. Phys.Chem., 4, 87 (1972).
- /102/. Ramler W.J., G.Mavrogenes and K.Johnson, "Electron Accelerators for Pulse Radiolysis", ANL Report-7492, Argonne National Laboratory, Argonne, Ill., (1968).
- /103/. Rose P.H. and A.B.Wittkower, Scient.Amer., August 1970, p. 24-33.
- /104/. Shirom M., R.F.C.Claridge and J.E.Willard, J.Chem.Phys. 47, 286 (1967).



- /105/. Cann M.W.P., Applied Optics, 8, 1645 (1969).
- /106/. Stewart J.E., "Infrared Spectroscopy: Experimental Methods and Techniques", Marcel Dekker Inc., New York (1970).
- /107/. McLanahan D., Electro -Optical Systems Design, 2, 18 (1971).
- /108/. Bertolini G. and A.Coche, "Semiconductor Detectors", North-Holland, Amsterdam (1968).
- /109/. Panish M.B. and I.Hayashi, Scient.Amer., July 1971, p. 32-40.
- /110/. Muggleton A.H.F., J.Phys.E: Scient.Instrum., 5, 389 (1972).
- /111/. Adams A.R., J.Phys. E: Scient.Instrum., 5, 958 (1972).
- /112/. Tiffany W.B., Optical Spectra, February 1975, p. 22-28.
- /113/. Fricke H. and E.J.Hart, "Chemical Dosimetry", in "Radiation Dosimetry" by F.H.Attix and W.C.Roesch (Edtrs), Academic Press, New York (1966), Chapter 12.
- /114/. Willis C., O.A.Miller, A.E.Rothwell and A.W.Boyd, Radiation Res., 35, 428 (1968).
- /115/. Willis,C., D.A.Miller, A.E.Rothwell and A.W.Boyd, in "Advances in Chemistry",Series 81, 539 (1968).
- /116/. Fielden E.M. and N.W.Holm, "Dosimetry in Accelerator Research and Processing" in "Manual on Radiation Dosimetry", by N.W.Holm and R.J.Berry (Edtrs), Marcel Dekker Inc., New York (1970), pp 261-307.
- /117/. White G.K., "Experimental Techniques in Low Temperature Physics", Oxford University Press, London (1959).
- /118/. Seidman D.N., R.M.Scanlan, D.L.Styris and J.W.Bohlen, J.Scient.Instrum., 2, 473 (1969).



- /119/. Lehmann H.W. and E.Meier, J.Scient. Instrum., 3, 326 (1970).
- /120/. Osipov Yu.V., Cryogenics, 12, 233 (1972).
- /121/. Strongin M., J.M.Dickey, H.H.Farrell, T.F.Arms and G.Hrabak,
Rev. Scient. Instrum., 42, 311 (1971).
- /122/. Dellby B. and H.E.Ekstrom, J.Scient.Instrum., 4, 342 (1971).
- /123/. Handbook of Chemistry and Physics, "Standard Calibration
Tables for Thermocouples", (1971-72), p.E-94.
- /124/. National Bureau of Standards, Interim Report 9712,
Table II-1.
- /125/. Sparks L.L. and R.L.Powell, "Cryogenic Thermocouples
Thermometry", Natl.Bur.Stand., Boulder, Col.,
PB17621 (1967).
- /126/. Rosenbaum R.L., Rev.Scient.Instrum., 39, 890 (1968).
- /127/. Caskey G.R. and D.J.Sellmyer, Rev.Scient.Instrum., 40,
1280 (1969).
- /128/. Kinzie P.A., "Thermocouple Temperature Measurement",
Wiley-Interscience, New York (1973).
- /129/. Richards J.T. and J.K.Thomas, J.Chem.Phys., 53, 218 (1970).
- /130/. Richards J.T. and J.K.Thomas, Chem.Phys.Lett., 8, 13 (1971).
- /131/. Baxendale J.H. and P.Wardman, Nature, 230, 449 (1971).
- /132/. Baxendale J.H., C.Bell and P.Wardman, Chem.Phys.Lett.,
12, 347 (1971).
- /133/. Klassen N.V., H.A.Gillis and D.C.Walker, J.Chem.Phys.,
55, 1979 (1971).
- /134/. Richards J.T. and J.K.Thomas, J.Chem.Phys., 57, 3025 (1972).
- /135/. Klassen N.V., H.A.Gillis and D.C.Walker, J.Chem.Phys.,
57, 3026 (1972).



- /136/. Tsuji K., H.Yoshida and K.Hayashi, J.Chem.Phys., 46,
810 (1967).
- /137/. Huang T., I.Eisele, D.P.Lin and L.Kevan, J.Chem.Phys.,
56, 4702 (1972).
- /138/. Ling A.C. and J.E.Willard, J.Phys.Chem., 72, 1918 (1968).
- /139/. Lin J., K.Tsuji and Ff.Williams, J.Am.Chem.Soc., 90,
2766 (1968).
- /140/. Gallivan J.B. and W.H.Hamill, J.Chem.Phys., 44, 2378
(1966).
- /141/. Lugo R. and P.Delahay, J.Chem.Phys., 57, 2122 (1972).
- /142/. Rapperport E.J., "Deconvolution Technique", in "Advances
in Electronics and Electron Physics", by A.J.Tousi-
mis and L.Marton (Edtrs), Acad.Press, New York (1969).
- /143/. Tachiya M. and A.Mozumder, Chem.Phys.Lett., 28, 87 (1974).
- /144/. Kroh J., Cz.Stradowski and W.Batrczak, Chem.Phys.Lett.,
27, 387 (1974).
- /145/. Kroh J. and Cz.Stradowski, Intern.J.Radiat.Phys.Chem.,
7, 23 (1975).
- /146/. Miller J.R., J.Phys.Chem., 79, 1070 (1975).

