

УДК 544.542.2; 577.34; 661.7

Огурцов А.Н., Близнюк О.Н., Масалитина Н.Ю.

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИКИ РАДИАЦИОННОЙ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННЫМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ: ЭВОЛЮЦИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОДЕЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ И ДИССОЦИАЦИЯ БИОПОЛИМЕРОВ ДНК

Постановка и актуальность задачи. Радиационные технологии управляемой модификации свойств материалов являются одним из перспективных направлений развития современных технологий. Радиационные технологии в материаловедении уже имеют многолетнюю историю, но разработка новых высокоэффективных технологий радиационной модификации ван-дер-ваальсовых кристаллов и биологических полимеров электронными возбуждениями принадлежит к актуальным направлениям современного поиска в области высоких технологий, и использование облучения пучками фотонов и низкоэнергетичных частиц для управляемой модификации свойств подобных молекулярных материалов начато относительно недавно [1].

Потенциальными преимуществами подобных безреагентных технологий модификации материалов является экологическая чистота продуктов, а в некоторых случаях и возможность получения материалов с улучшенным или даже уникальным комплексом свойств, причём речь может идти об управлении радиационной чувствительностью молекулярных материалов с целью не только радиационной модификации, но и радиационной стабилизации материалов. Селективное возбуждение диссоциативных либо ридберговских состояний позволяет управлять процессами модификации образца как на ранних, дорадикальных, стадиях, так и на этапе возбуждения целевого полимера. Селективность радиационно-химических процессов выражается в разрыве определённых химических связей в молекулах, локализации радиационных изменений на структурных и химических дефектах макромолекул и неадитивных эффектах при облучении сложных систем [2]. Определение способов управления функциональными свойствами биополимеров и их ассоциатов с помощью воздействия на систему множественных внутри- и межмолекулярных взаимодействий, которые стабилизируют функциональную глобулярную нативную конформацию, составляет одну из фундаментальных проблем молекулярной биотехнологии и биоматериаловедения. Именно облучение биоматериалов фотонами и частицами с энергиями, недостаточными для баллистического разрыва ковалентных связей в биомacroмолекулах, но достаточными для диссоциации этих связей за счет возбуждения антисвязывающих молекулярных состояний, и используется в клеточных системах свето-, тепло- и магнетосенсорике [3].

С другой стороны, именно процессы такого подпорогового возбуждения и дефектообразования достаточно хорошо исследованы в небиологических материалах кинетическими методами. Определение кинетических параметров процесса образования дефектов в радиационной технологии модификации структуры кристаллов облучением является одной из центральных проблем при внедрении в производство современных достижений радиационной физики и химии, и предусматривает аналитическое исследование процессов, происходящих в образцах, на модельных системах. Классической системой для такого моделирования являются атомарные кристаллы инертных элементов, технологическое использование которых в настоящее время только начинается, но спектроскопические характеристики радиационно-индуцируемых процессов в которых

уже достаточно подробно исследованы [1]. В предыдущих работах использование кинетического анализа процесса дефектообразования в стационарных условиях позволило обнаружить агрегацию дефектов и формирование дефектной фазы в облучённых кристаллах [4]. Но стационарная кинетика может дать лишь предварительную информацию о механизмах процессов структурных превращений в образцах, поскольку она отображает лишь те стадии, которые лимитируют ход процесса, и практически не даёт информацию о быстрых, нелIMITирующих стадиях процесса структурной перестройки образцов. В данной работе предлагается нестационарная кинетическая модель формирования точечного дефекта.

Кинетическая модель. Рассмотрим процесс образования точечного дефекта как комбинацию трёх разных процессов:



Процесс (1) отображает локализацию мобильного электронного возбуждения, E , с константой скорости k_1 на центре захвата, T , и формирование возбуждённого метастабильного локального центра, MTE , который можно рассматривать как метастабильный короткоживущий дефект образца. В случае идеальной решётки автолокализация мобильного возбуждения может происходить вблизи любого атома решётки. Радиационный распад короткоживущего MTE -центра или возвращает образец в исходное состояние с константой скорости k_{-1} (процесс (2)), или формирует постоянный дефект D (например, пару Френкеля или разрыв в цепи ДНК) в процессе (3) с константой скорости k_2 . Именно радиационный распад MTE -центров формирует характеристические полосы люминесценции атомарных кристаллов, так называемые "дефектные" компоненты, которые обычно отмечают индексом "1". Наиболее интенсивной особенностью спектров люминесценции Ar, Kr, Xe является так называемая M -полоса, формируемая ${}^1,3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ переходами в молекулярном автолокализованном экситоне (рис. 1(a)) [1].

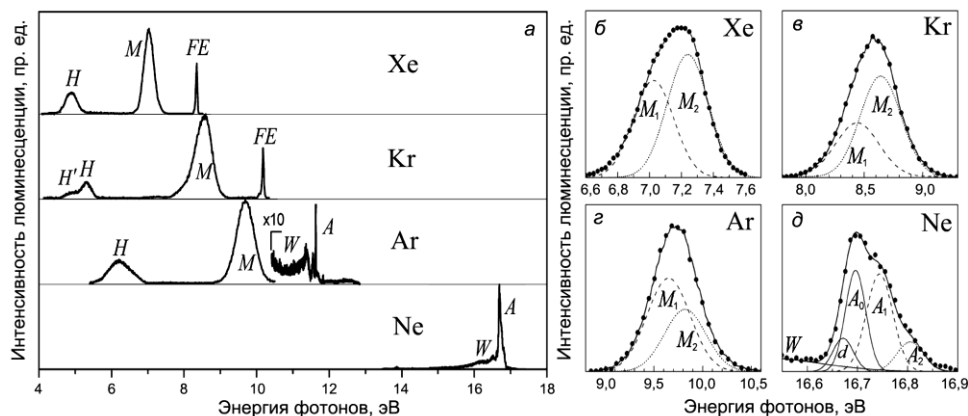


Рисунок 1 – Спектры фотолюминесценции кристаллов Xe, Kr, Ar, Ne при $T = 5$ К и энергии возбуждающих фотонов $h\nu = E_g$: a – общий вид; b, c, d, e – тонкая структура полос

Те же переходы $^{1,3}\Sigma_u^{+(\nu)} \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ в излучательном распаде эксимеров, колебательная релаксация которых не завершена, формируют *W*-полосы. Излучательный распад квазиатомных автолокализованных экситонов (A-STE) формирует систему узких квазиатомных полос *A* в спектрах аргона и неона. Отрицательное сродство к электрону является движущей силой образования микрополости вокруг A-STE в объёме кристалла и десорбции атомов и эксимеров с поверхности твердых Ne и Ar. Исследование заряженных центров в атомарных кристаллах позволили идентифицировать *H*-полосы как твердотельный аналог "третьих" молекулярных континуумов, которые формируются переходами в молекулярных ионах из состояний $(R_2^+)^*$ (*R* – обозначает атом инертного элемента), асимптотически соответствующих основному состоянию иона R^+ и возбужденному состоянию атома $R^+(^3P_{1,2})$, в состояния R_2^+ , асимптотически соответствующие основным состояниям иона R^+ и атома *R* [1].

Каждая из *M*-полос Xe, Kr и Ar может быть представлена в виде суммы двух компонент (рис. 1(б, в, г)): низкоэнергетичной "дефектной" полосы M_1 и высокоэнергетичной полосы M_2 [1]. Полоса M_2 излучается экситонами, которые автолокализовались в регулярной решётке, а полоса M_1 излучается центрами, которые сформированы при локализации экситонов вблизи дефектов. Полоса *A* твердого Ne, которая связана с переходами $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$, формируется двумя главными компонентами: высокоэнергетичной полосой A_2 излучаемой A-STE в регулярной решётке и низкоэнергетичной полосой A_1 , которая связана со структурными дефектами (рис. 1(д)). Дополнительная полоса A_0 излучается десорбированными атомами. Компонента *d* связана с излучением метастабильного 3P_2 состояния. Аналогичную структуру имеет *A*-полоса кристаллов Ar [5].

Нестационарные условия хода процесса дефектообразования существуют в начале облучения, когда материальные и энергетические потоки не достигают стационарных значений. В этом случае кинетика процесса описывается следующими кинетическими уравнениями:

$$\frac{dn_{MTE}}{dt} = k_1 n_E n_T - (k_{-1} + k_2) n_{MTE}, \quad (4)$$

$$\frac{dn_D}{dt} = k_2 n_{MTE}, \quad (5)$$

где n_E , n_T , n_{MTE} , n_D – концентрации мобильных электронных возбуждений, центров захвата, мобильных локализованных возбуждений и радиационных дефектов, соответственно. Поскольку радиационно-индуцируемые электронные возбуждения могут быть или свободными, или локализованными, то $N_0 = n_E + n_{MTE}$ или $n_E = N_0 - n_{MTE}$, где N_0 – начальная концентрация электронных возбуждений, и в условиях исследования процесса в самом начале облучения, когда концентрация центров захвата почти не отличается от начальной, $n_T \approx n_T^0$, уравнение (4) может быть переписано в виде

$$\frac{dn_{MTE}}{dt} + (k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2) n_{MTE} = k_1 N_0 n_T^0. \quad (6)$$

Решение этого неоднородного дифференциального уравнения имеет вид

$$n_{MTE} = C \exp\left[-(k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2) \cdot t\right]. \quad (7)$$

Множитель C определим, подставляя решение (7) в уравнение (6):

$$n_{MTE} = \frac{k_1 N_0 n_T^0}{k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2} + C \exp\left[-(k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2) \cdot t\right]. \quad (8)$$

С учетом начальных условий $n_{MTE}^0 = 0$ при $t = 0$, константа C определяется как

$$C = -\frac{k_1 N_0 n_T^0}{k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2}. \quad (9)$$

Таким образом, получаем уравнение (8) в виде

$$n_{MTE} = \frac{k_1 N_0 n_T^0}{k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2} - \frac{k_1 N_0 n_T^0}{k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2} \exp\left[-(k_1 n_T^0 + k_{-1} + k_2) \cdot t\right]. \quad (10)$$

Если ввести константу $A = (k_{-1} + k_2) / k_1$, которая характеризует отношение скоростей процессов распада и образования локализованных электронных возбуждений, то уравнение (10) будет иметь вид

$$n_{MTE} = \frac{N_0 n_T^0}{A + n_T^0} \left(1 - \exp\left[-k_1 (n_T^0 + A) \cdot t\right]\right). \quad (11)$$

Таким образом, концентрация, а с ней и пропорциональная ей интенсивность характеристического параметра радиационно-стимулируемой модификации образца, увеличивается со временем и приближается к максимальной величине

$$n_{MTE}^{\max} = \frac{N_0 n_T^0}{A + n_T^0}, \quad (12)$$

а само уравнение (11) можно записать в виде

$$n_{MTE} = n_{MTE}^{\max} \left(1 - \exp\left[-k_1 (n_T^0 + A) \cdot t\right]\right). \quad (13)$$

Ход кинетической кривой накопления радиационных дефектов будет определяться соотношениям констант n_T^0 и A . Так, в случае $n_T^0 \gg A$, то есть в случае большой начальной концентрации центров захвата и интенсивных процессов локализации электронных возбуждений на этих центрах, кинетика образования метастабильных локальных центров (13) описывается соотношением

$$n_{MTE} = N_0 \left(1 - \exp \left[-k_1 n_T^0 t \right] \right). \quad (14)$$

В противоположном случае, когда центров захвата мало и эффективность локализации электронных возбуждений на них низкая, кинетика образования метастабильных локальных (13) центров имеет вид

$$n_{MTE} = \frac{N_0 n_T^0}{A} \left(1 - \exp \left[-k_1 A t \right] \right). \quad (15)$$

Результаты и обсуждение. Рассмотрим практическое применение предложенной нестационарной кинетической модели в качестве метода анализа дозовых кривых разгорания полос характеристической люминесценции атомарных ван-дер-ваальсовых кристаллов инертных элементов. Именно для этих модельных систем наиболее подходит формула (14), поскольку, с одной стороны, кристаллические свойства образцов и технологии выращивания данных кристаллов характеризуются достаточно большими значениями n_T^0 , а с другой стороны, эти системы отличаются интенсивными процессами автолокализации экситонов и дырок, что снижает значение константы A [1].

На рис. 2(а) представлены дозовые кривые характеристических полос люминесценции. Точками изображены экспериментальные данные работы [6], а сплошные линии изображают аппроксимацию этих данных с помощью формулы (14) при соотношениях $n_T^0(\text{Xe}) = n_T^0(\text{Ne})$ и $N_0(\text{Xe}) = 3N_0(\text{Ne})$. Образцы возбуждались монохроматическими фотонами с энергиями $h\nu_{\text{Xe}} = 9,15$ эВ и $h\nu_{\text{Ne}} = 20$ эВ ниже ширины запрещённой зоны $E_g^{\text{Xe}} = 9,298$ эВ и $E_g^{\text{Ne}} = 21,58$ эВ, соответственно. Образцы Ne и Xe выращивались в идентичных условиях, и поэтому они содержат равные начальные концентрации центров автолокализации экситонов. Использование модели позволяет определить относительную эффективность образования экситонов в решётках двух образцов, сравнивая полученные при компьютерном моделировании значения начальных концентраций N_0 экситонов в образцах. Поскольку $N_0(\text{Xe}) = 3N_0(\text{Ne})$, то образование экситонов в кристаллическом Xe происходит втрое эффективнее, чем в Ne.

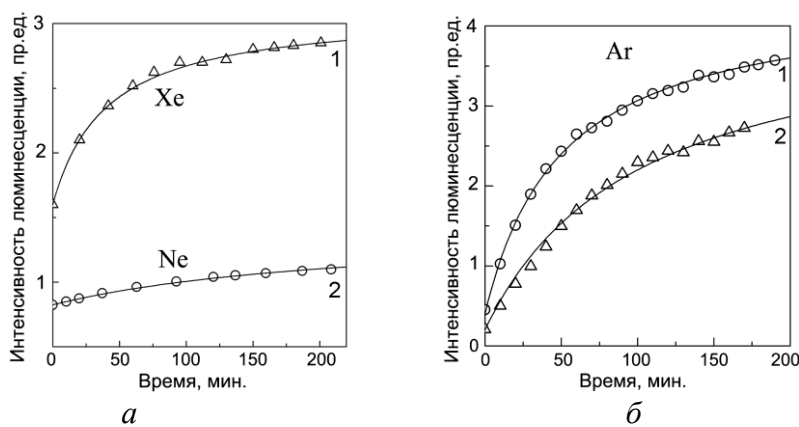


Рисунок 2 – Дозовые кривые характеристических полос люминесценции атомарных криокристаллов при $T = 5$ К: а – полосы M_1 (1) Xe и (2) Ne; б – люминесценция кристаллического Ar: (1) полоса M_1 ; (2) полоса H

Результаты другого эксперимента проанализированы с помощью предложенной модели на рис. 2(б), где представлены дозовые кривые из работы [7] двух полос люминесценции из одного образца кристаллического Ag при возбуждении пучком электронов с энергией 1000 эВ. Точками изображены экспериментальные данные, а линиями – их аппроксимация с помощью формулы (14). Кривая 1 на рис. 2 отвечает полосе дефектной люминесценции автолокализованных экситонов (как и в случае твердого Хе (рис. 2(а), кривая 1)), а кривая 2 является дозовой кривой полосы люминесценции автолокализованных дырок [5]. Поскольку обе дозовые кривые зарегистрированы на одном и том же образце, то эффективность образования электронных возбуждений в обоих случаях одинакова $N_0(1) = N_0(2)$. Второе соотношение в данном случае, $n_T^0(1) = 2n_T^0(2)$, является следствием превышения эффективности автолокализации экситонов над эффективностью автолокализации дырок в кристаллах инертных элементов [1].

Рассмотрим теперь случай диссоциации биополимеров ДНК, стимулированной захватом низкоэнергетичных электронов. Последовательность процессов в веществе, которые развиваются после поглощения энергии облучения, условно принято делить на физическую, физико-химическую и химическую стадии. Физическая стадия происходит за время 10^{-16} – 10^{-15} с и включает процессы поглощения, перераспределения и релаксации поглощённой энергии. В результате ионизации и возбуждения молекул образуются ионы (M^+), возбужденные ионы (M^{+*}), электроны (e^-), возбуждённые состояния молекул (M^*), сверхвозбуждённые состояния молекул (M^{**}) с энергией, которая превышает первый потенциал ионизации молекул, а также плазмоны, которые являются коллективным сверхвозбуждённым состоянием ансамбля молекул. Молекулярная система находится в энергетически неравновесном состоянии с неомогенным распределением активных частиц. Выход первичных заряженных и возбуждённых частиц на этой стадии составляет приблизительно 1 частица на 10 эВ. На физико-химической стадии за время 10^{-13} – 10^{-10} с протекают реакции заряженных и возбуждённых частиц, энергетической релаксации, и молекулярная система переходит в состояние теплового равновесия. На химической стадии в шпорах, блобах и коротких треках протекают реакции образовавшихся ионов, электронов, свободных радикалов друг с другом и с молекулами среды. В жидкой фазе за время порядка 10^{-7} с происходит выравнивание концентраций продуктов радиолиза по объёму. В твёрдых матрицах сложно разделять неомогенные процессы, которые протекают в треках, и гомогенные – в объёме [3].

Биологическое действие облучения определяется, главным образом, вторичными частицами, которые генерируются вдоль треков. Поскольку эти частицы реагируют в пределах облучённых клеток, они могут вызывать мутагенные, генотоксичные и другие потенциально опасные повреждения ДНК, такие как, например, модификация азотистых оснований и пентоз, диссоциацию азотистых оснований, разрыв однонитевой полинуклеотидной цепи (одноцепочечный разрыв, ОЦР), комплексные, или кластерные, повреждения, которые включают комбинацию двух одиночных модификаций, например, разрыв двухнитевой ДНК (двухцепочечный разрыв, ДЦР) одновременно с образованием кросс-линков. Самыми многочисленными среди вторичных частиц являются вторичные электроны. Например, первичный электрон или γ -квант с энергией 1 МэВ при попадании в биологический субстрат порождает около $3 \cdot 10^4$ вторичных низкоэнергетичных ($E_e < 30$ эВ) электронов. После образования такие низкоэнергетические электроны генерируют большое количество чрезвычайно реактивных радикалов, катионов и анионов. Эти продукты в свою очередь образуют новые реакционные соединения, которые и повреждают биомолекулы в облучённых клетках. Если треки первичных частиц пролегают вблизи клеточной ДНК, такие соединения могут образовываться непо-

средственно из молекул ДНК, молекул воды и других смежных биомолекул, таких как, например, протеины гистона. Таким образом, вторичные низкоэнергетические электроны или повреждают ДНК непосредственно, или делают это с помощью образованных ими реакционных соединений. И потому актуальной проблемой является определение механизмов действия низкоэнергетических электронов на ДНК, где они способны индуцировать генотоксичные повреждения [8].

Экспериментальные исследования диссоциации ДНК под действием пучка низкоэнергетических электронов показали, что как ОЦР, так и ДЦР достаточно эффективно стимулируются электронами с энергиями $E_e < 5$ эВ [9]. При таких энергиях электроны временно захватываются простейшими молекулами на незанятые молекулярные орбитали, формируя так называемые шейп-резонансы, которые, если соответствующий молекулярный терм является отталкивательным, могут приводить к диссоциации молекулы. Эффект захвата электрона, сопровождающийся диссоциацией молекулы, называют диссоциативным присоединением электрона. Для шейп-резонансов характерен рост сечения захвата электронов и времени жизни образующихся метастабильных анионов с уменьшением энергии электронов [10]. Сравнительно недавно в экспериментах по облучению ДНК электронами с энергиями $E_e < 4$ эВ было показано [11], что ОЦР молекулы ДНК стимулируется даже электронами с энергиями, стремящимися к нулю, при этом выход ОЦР демонстрирует узкий пик при $E_e < 0,8$ эВ и более широкую полосу при $E_e \approx 2$ эВ (рис. 3(a)).

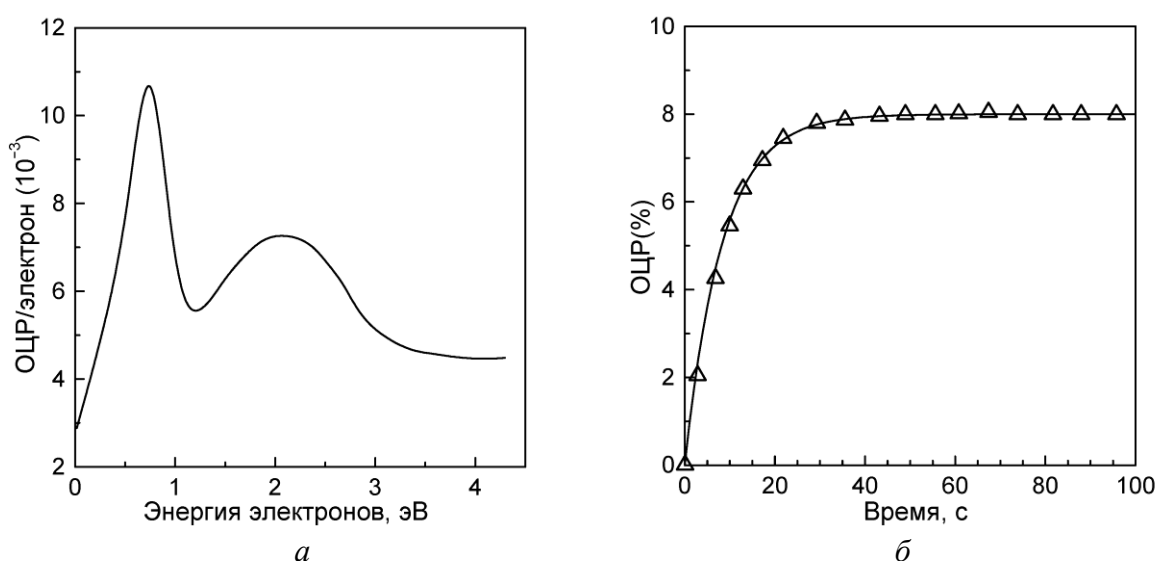


Рисунок 3 – Электронно-стимулированные одноцепочечные разрывы (ОЦР) ДНК: *a* – зависимость выхода ОЦР от энергии электронов; *б* – кинетическая кривая ОЦР при $E_e = 0,6$ эВ

Такого рода эффект может быть стимулирован захватом электронов на свободные π^* молекулярные орбитали азотистых оснований ДНК [12] с последующей релаксацией электрона на антисвязывающий терм и диссоциацией молекулы ДНК. Кинетическая кривая реакции электронно-стимулированной диссоциации ДНК (рис. 3(б)) может быть интерполирована в рамках предложенной модели, причём, учитывая специфику образцов и процесса образования шейп-резонансов, кинетика процесса в данном случае более адекватно описывается формулой (15), поскольку значения n_T^0 относительно низки, а константа A , наоборот, больше единицы, так как конверсия шейп-резонанса в акт диссоциации является достаточно малоэффективным процессом. На

рис. 3(б) експериментальні точки апроксимовані сплошною кривою, розрахованою за формулою (15) при значеннях параметрів $N_0 n_T^0 A^{-1} = 8 \cdot 10^{-2}$, $k_1 A = 0,12 \text{ с}^{-1}$. Видно, що при даних значеннях параметрів запропонована модель добре описує експериментально отриману кінетичну криву.

Висновки. Таким чином, запропонована нестационарна кінетична модель радіаційно-стимульованої модифікації матеріалів в результаті локалізації електронних збуджень, що характерно для радіаційної технології модифікації структури зразків облученням. В відміння від попередньої, в цій моделі не використовується припущення про стаціонарність розглянутих процесів. Перевірка адекватності розробленого кінетичного методу здійснювалася на модельних системах, а саме, на ван-дер-ваальсових атомарних кристалах інертних елементів і препаратів ДНК, що дозволило однозначно інтерпретувати отримані кінетичні параметри. Новий метод дозволяє проводити якісний і кількісний аналіз і сертифікацію зразків, що є необхідним умовою для порівняння даних експериментів з різними зразками, і може бути використаний при розробці дистанційного неперервного аналітичного методу контролю стану зразків під облученням.

Література

1. Огурцов А.Н. Модифікація кристалів електронними збудженнями: монографія / А.Н. Огурцов. – Харків : НТУ "ХПІ", 2009. – 368 с.
2. Itoh N. Materials Modification by Electronic Excitation / N. Itoh, M. Stoneham. – Cambridge : University Press, 2000. – 536 p.
3. Biomaterials Fabrication and Processing Handbook / Ed. by P.K. Chu, X. Liu. – Boca Raton : CRC Press, 2008. – 701 p.
4. Огурцов О.М. Радіаційна технологія модифікації структури кристалів опроміненням. Моделювання кінетики накопичення дефектів / О.М. Огурцов, Н.Ю. Масалітіна // Хімічна промисловість України. – 2009. – №4(93). – С. 10–13.
5. Ogurtsov A.N. Advances in Spectroscopy of Subthreshold Inelastic Radiation-Induced Processes in Cryocrystals / In: E.C. Faulques et al. (eds.), Spectroscopy of Emerging Materials. – Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2004. – P. 45–56.
6. Ogurtsov A.N. Kinetic study of inelastic radiation-induced processes in rare-gas cryocrystals / Ogurtsov A.N., Masalitina N.Yu., Bliznjuk O.N. // Low Temperature Physics. – 2007. – V. 33, № 6/7. – P. 689–693.
7. Огурцов А.Н. Радіаційні нанотехнології модифікації модельних кристалів електронними збудженнями. 3. Рекомбінаційні механізми / Огурцов А.Н., Близнюк О.Н. // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2006. – №3. – С. 47–56.
8. Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acids / Ed. by M.K. Shukla, J. Leszczynski. – Dordrecht : Springer, 2008. – 677 p.
9. Boudaïffa B. Resonant Formation of DNA Strand Breaks by Low-Energy (3 to 20 eV) Electrons / B. Boudaïffa, P. Clotier, D. Hunting [и др.] // Science. – 2000. – V. 287. – P.1658–1660.
10. Hotop H. Resonance and Threshold Phenomena in Low-Energy Electron Collisions with Molecules and Clusters / H. Hotop, M. Ruf, M. Allan [и др.] / In: B. Bederson, H. Walter (eds.) Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics, v. 49. – Amsterdam : Academic Press, 2003. – P. 85–216.

11. DNA Strand Breaks Induced by 0-4 eV Electrons: The Role of Shape Resonances / F. Martin, P.D. Burrow, Z. Cai [и др.] // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V. 93, №6. – P. 68101–4.

12. Jorgensen W.L. The Organic Chemist's Book of Orbitals / W.L. Jorgensen, L. Salem. – New York : Academic Press, 1973. – 205 p.

УДК 544.542.2; 577.34; 661.7

Огурцов О.М., Близнюк О.М., Масалітіна Н.Ю.

**МОДЕЛЮВАННЯ НЕСТАЦІОНАРНОЇ КІНЕТИКИ РАДІАЦІЙНОЇ
МОДИФІКАЦІЇ МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОННИМИ ЗБУДЖЕННЯМИ:
ЕВОЛЮЦІЯ ХАРАКТЕРИСТИЧНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ МОДЕЛЬНИХ
КРИСТАЛІВ ТА ДИСОЦІАЦІЯ БІОПОЛІМЕРІВ ДНК**

Досліджено електронно-стимульовані процеси дефектоутворення в атомарних кристалах інертних елементів і дисоціації біополімерів ДНК в радіаційній технології модифікації матеріалів електронними збудженнями. Запропоновано нестационарну кінетичну модель і визначено кінетичні параметри процесів в межах цієї моделі.

Ogurtsov A.N., Bliznjuk O.N., Masalitina N.Yu.

**SIMULATION OF MATERIALS RADIATION MODIFICATION NONSTEADY
KINETICS BY ELECTRONIC EXCITATIONS: CHARACTERISTIC LUMI-
NESCENT EVOLUTION OF MODEL CRYSTALS AND DISSOCIATION
OF DNA BIOPOLYMERS**

The processes of electronically induced defect formation in rare-gas solids and DNA biopolymer dissociation in radiation technology of materials modification by electronic excitations were studied. The nonsteady kinetic model was proposed and the kinetic parameters of the processes within this model were determined.