

2. ХИМИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Ядерное излучение любого вида, проникая в вещество, рано или поздно им поглощается. При этом энергия излучения передается веществу, вызывая в нем целый каскад интересных и сложных явлений, сопровождающихся возникновением свободных электрических зарядов, вспышками света, повышением температуры облучаемого вещества, разрушением исходных молекул и возникновением новых.

Попадание быстрых частиц в ядро может привести к глубоким изменениям в нем - вызвать ядерную реакцию, превращение одних атомов в другие. Вероятность столкновения частиц с электронной оболочкой или с ядром зависит от природы частиц и их энергии. Для тех видов излучений, которые представляют интерес для радиационной химии (кроме нейтронов) при энергии от долей до десятков МэВ, преобладают столкновения с электронной оболочкой, а не с ядром. Именно столкновения с электронной оболочкой атомов и молекул приводят к радиационно-химическим превращениям.

Частота столкновения частиц излучения частиц с электронами, а следовательно, и их путь в веществе (пробег), или проникающая способность, зависит, с одной стороны, от свойств излучения - главным образом скорости и величины заряда частиц, - а с другой - от свойств самого вещества. Например, ядро или электрон атома водорода - протон имеют заряды, равные единице, но при энергии 1 МэВ скорость электрона - $2.8 \cdot 10^{10}$, а протона - $1.4 \cdot 10^9$ см/сек. В соответствии с этим первый проходит в воде 8, а второй - 0.03 мм. У альфа - частиц заряд в два раза больше, чем у протона, и при одинаковой скорости она сталкивается с электронами в четыре раза чаще. У ядер осколочных элементов в момент деления ядра урана-235 начальная энергия около 100 МэВ, а начальная скорость примерно такая же, как и у протона с энергией 1 МэВ. Однако их заряд в 30-64 раза больше и частота столкновений с электронами в несколько тысяч раз больше, чем у протона. Величина пробега возрастает с увеличением энергии частиц. Гамма-квант лишен электрического заряда; в связи с этим отдельным гамма-квантам с энергией, например 1 МэВ удается преодолеть, не испытав ни одного соударения с электронами ее молекул. Поэтому проникающая способность гамма-лучей характеризуется не пробегом, а толщиной слоя вещества, в котором поглощается половина потока гамма-квантов. Например, половина гамма-квантов с энергией 1 МэВ поглощается при прохождении слоя воды толщиной около 10 см.

Влияние свойств среды на величину пробега частиц, взаимодействующих с электронной оболочкой, понятно уже из сказанного: очевидно, чем больше электронов содержится в единице объема вещества, т.е. чем больше электронная плотность, тем меньше расстояние, на которое может распространиться излучение, тем больше тормозная способность вещества. Тормозная способность выше веществ, построенных в Таблице Элементов; поэтому в состав материалов, применяемых для защиты от излучений, входят такие элементы, как свинец, барий и др.

В каждом столкновении с атомом заряженная частица передает одному из его электронов различную энергию - от долей до нескольких сотен электрон-вольт. Электроны, получившие энергию, превышающую энергию своей связи с ядром, вылетают из атома. Их энергия в случае воды и многих органических соединений в среднем близка к сотням электрон-вольт. Они называются вторичными электронами. Путь вторичных электронов в веществе очень короток, поскольку при энергии 100 эВ электрон обладает скоростью только $1.7 \cdot 10^8$ см/сек. Вторичные электроны полностью отдают запас своей энергии, испытав всего несколько соударений с электронами соседних атомов, давая новое поколение электронов, еще более медленных. Таким образом, в месте образования одного вторичного электрона возникает целый "рой" медленных электронов, а также положительных ионов и возбужденных молекул (иногда это скопление называют "горячей точкой", "шпорой" или "гроздьей"). Путь заряженной ядерной частицы в веществе - это цепочка таких горячих точек. Расстояние между ними зависит от скорости их движения. У бета-частиц с энергией 1 МэВ в воде это расстояние измеряется 10^{-5} см (на таком расстоянии укладываются около тысячи молекул), а у альфа-частиц отдельных горячих точек различить невозможно - все они сливаются в сплошную "колонку" длиной всего 10^{-3} см. Гамма-кванты сталкиваются с электронными оболочками гораздо реже, чем заряженные частицы, но в каждом столкновении они передают одному из электронов или всю свою энергию, или же значительную ее часть. В результате появляются электроны с большим запасом энергии.

Нейтроны передают свою энергию веществу только при столкновениях с ядрами атомов. При этом ядра приходят в движение, и если ядро легкое, например ядро водорода, то скорость соответствует энергии в тысячи электрон вольт. Таким образом, облучение вещества быстрыми нейтронами равносильно по химическому действию облучению быстрыми ядрами, например альфа частицами или протонами. Медленные нейтроны обладают способностью легко проникать внутрь многих ядер, вызывая ядерную реакцию с испусканием гамма-, бета-, или альфа-частиц. Таким образом, химическое действие медленных нейтронов будет определяться свойствами атомов, входящих в состав облучаемого

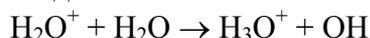
вещества. Это обстоятельство можно использовать для того, чтобы "локализовать" действие излучения в определенной области облучаемого образца. Например, можно поместить между двумя изделиями из различных материалов (полимер - полимер, полимер - алюминий, полимер - кварц и др.) тонкий слой вещества, содержащего литий или бор, ядра которых эффективно захватывают медленные нейтроны с испусканием протонов и альфа-частиц. Пробег протонов и альфа-частиц в твердых веществах короток, в результате действия нейтронов будет сосредоточено в тончайшем пограничном слое обоих изделий. Оказалось, что такое локальное облучение приводит к прочному "склеиванию" материалов.

Последовательность процессов в веществе, развивающихся после поглощения энергии излучений, 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 деградации поглощенной энергии. В результате ионизации и возбуждения молекул образуются ионы (M^+), возбужденные ионы (M^{+*}), электроны, возбужденные состояния молекул (M^*), сверхвозбужденные состояния молекул (M^{**}) с энергией, превышающей первый потенциал ионизации молекул, а также плазмоны, представляющие собой коллективное сверхвозбужденное состояние ансамбля молекул. Молекулярная система находится в энергетически неравновесном состоянии с негомогенным распределением активных частиц. Общий радиационный выход первичных заряженных и возбужденных частиц составляет 7-10 частиц/100 эВ. На физико-химической стадии за время 10^{-13} - 10^{-10} с протекают реакции заряженных и возбужденных частиц, процессы передачи энергии 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 радиолитического распада по объему. В твердых матрицах сложно разделять негомогенные процессы, протекающие в треках, и гомогенные в объеме. Поэтому радиационно-химические выходы позволяют делать лишь общую оценку эффективности процесса радиолитического распада.

При поглощении ионизирующих излучений в молекулярной системе в результате ионизации и возбуждения образуются ионы, электроны, свободные радикалы и другие промежуточные активные частицы, которые характеризуются высокой реакционной способностью, малым временем жизни и большими константами скорости реакций.

Образование возбужденных состояний молекул (синглетных и триплетных) может происходить при непосредственном возбуждении молекул излучением (первичное возбуждение) $M \rightarrow M^*$, при нейтрализации ионов $M^+ + e \rightarrow M^*$, при передаче энергии от возбужденных молекул матрицы молекулам добавки $M^* + A \rightarrow M + A^*$. В отдельных молекулярных системах могут возникать более сложные возбужденные состояния: эксимеры, эксиплексы, экситоны, плазмоны. Возможно появление высоковозбужденных и сверхвысоковозбужденных состояний (с энергией 10-50 эВ).

На процессы ионизации расходуется более половины поглощенной энергии излучений. В процессе ионизации образуются положительные ионы и электроны $M \rightarrow M^+ + e$. Ион M^+ обычно называют материнским положительным ионом. Первичные ионы часто распадаются на фрагменты. В конденсированной фазе вследствие высокой концентрации молекул с процессами диссоциации ионов успешно конкурируют ион-молекулярные реакции, то есть взаимодействие положительных ионов с нейтральными молекулами, например в воде:



Образующиеся при ионизации электроны расходуют свою энергию в процессах ионизации, возбуждения и становятся термализованными. В конденсированной фазе из-за большой частоты столкновений с молекулами электрон не всегда успевает уйти из сферы действия кулоновского поля иона M^+ и может образовать связанную пару. Пары ионов, ставших независимыми друг от друга, называются свободными. В жидкостях, малореакционноспособных относительно электронов, например в воде, углеводородах, электроны после замедления захватываются матрицей и образуются сольватированные (в водных растворах гидратированные) электроны e_s . В твердых органических телах это захваченные электроны. Сольватированные электроны быстро взаимодействуют со многими молекулами, причем их реакционная способность зависит от природы растворителей.

При радиолитическом распаде почти любой молекулярной системы в качестве промежуточных продуктов возникают свободные радикалы, которые имеют неспаренный электрон (R). Свободные радикалы, имеющие отрицательный заряд, называются анион-радикалами (R^-), а имеющие положительный заряд - катион-радикалами (R^+). Предшественниками свободных радикалов являются возбужденные молекулы, ионы, электроны, реакции которых приводят к их образованию. Главные из этих реакций - это распад возбужденной молекулы на свободные радикалы $M \rightarrow M^* \rightarrow R_1 + R_2$, диссоциативное присоединение электрона к нейтральной молекуле $RX + e \rightarrow R + X^-$, ион-молекулярные реакции с участием

положительного иона и нейтральной молекулы $RH^+ + R_1H \rightarrow RH_2^+ + R_1$, диссоциация положительного иона с образованием свободного радикала и иона. В конденсированной фазе образованию радикалов могут препятствовать окружающие молекулы среды, которые мешают уходу радикалов из места их рождения. Это так называемый эффект клетки, особенно существенный в твердой фазе. Для выхода радикала (особенно значительных размеров) из клетки необходимо, чтобы вблизи пары радикалов находился микроскопический свободный объем. Доказательства существенного влияния свободного объема, обусловленного тепловыми флуктуациями и дефектами структуры матрицы, были получены, в частности, при изучении радиационно-химических процессов в полимерах в условиях воздействия высоких давлений.