

## 4. ПРОЦЕССЫ РАДИОЛИЗА

### 4.1 Газы

Можно привести много примеров эффективного действия радиации на газообразные вещества. Так, при облучении аммиака  $\text{NH}_3$  образуется гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$  и молекулярный водород, окислы марганца в результате облучения выделяют кислород, при облучении твердого нитрата  $\text{NaNO}_3$  образуется нитрит  $\text{NaNO}_2$ , молекулярный азот и кислород. Подобных примеров можно привести очень много.

Процессы, происходящие при облучении простых неорганических соединений, очень разнообразны, но, как и для более сложных соединений, все их можно свести к превращениям ионов, возбужденных молекул, и радикалов. Например, при действии излучения на кислород возникает озон  $\text{O}_3$ , который значительно более реакционноспособен, чем кислород; хотя озон образуется в небольшом количестве (доли процента в чистом кислороде), он взаимодействует с возбужденными молекулами и атомами кислорода, вновь превращаясь в кислород. Поэтому, при некоторой концентрации озона и процессом его распада установится равновесие, аналогичное тому, которое мы наблюдали при облучении воды. Интересно отметить, что выход образования озона в жидком кислороде (13.6 молекулы на 100 эв) много выше выхода образования озона в газообразном кислороде (1.5 молекулы на 100 эв). Как видно из этого примера, агрегатное состояние вещества (жидкое и газообразное) и температура (-183 и +20°C, соответственно) оказывают очень большое влияние на выходы радиационно-химических превращений.

Аллотропные переходы, наблюдаемые при облучении кислорода (кислород  $\rightarrow$  озон), происходят и при действии излучения на другие простые соединения. Так, при облучении белое олово переходит в серое, алмаз в графит, аморфный селен в кристаллический (рис.16 стр.48). В результате действия излучения разрываются связи между атомами простого соединения, и эти атомы перестраиваются в новую молекулу или образуют кристалл с другой решеткой, чем была раньше.

Из индивидуальных неорганических соединений исследованы радиационно-химические превращения аммиака и углекислого газа. Радиолит аммиака во многом похож на радиолит воды. Так, распад молекулы аммиака происходит с образованием атомов водорода и радикалов  $\text{NH}_2$  ( $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$ ), которые затем по реакциям рекомбинациям превращаются в молекулярный водород и гидразин  $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$ , применяемый как один из видов ракетного горючего. Выход гидразина мал (1-2 молекулы на 100 эв), но во многих лабораториях этот процесс интенсивно исследуется, так как существующие методы получения гидразина трудоемки и сложны: они состоят из многих стадий, в то время как радиационно-химический синтез - из одной. В частности, в литературе описан проект получения гидразина непосредственно в активной зоне ядерного реактора. Правда, образующийся при этом гидразин загрязнен радиоактивными загрязнениями еще полностью не решена, но в ближайшем будущем, несомненно, будут найдены химические или физические способы, которые позволят очищать вещество от очень малых количеств примесей, составляющих миллиардные доли проценты от количества основного вещества.

При облучении двуокиси углерода (углекислого газа) образуются окись углерода (углекислого газа) образуются окись углерода и молекулярный кислород. Кроме того, образуется некоторое количество недоокиси углерода состава  $\text{CO}_y$ , образующийся желтоватый туман в реакционном сосуде. Окись углерода - широко применяемое в органическом синтезе соединение, поэтому процесс получения окиси углерода представляет практический интерес. Разложение двуокиси углерода протекает с выходом около 8 молекул на 100 эв. Но вследствие того, что окись углерода очень активно захватывает атомы кислорода и превращается обратно в двуокись углерода, на практике получить такой выход не удастся. Был поставлен интересный опыт, в котором двуокись углерода облучалась настолько большой дозой, что каждая молекула должна была в среднем распаться 150 раз. И, несмотря на это, выход продуктов разложения составил лишь 2%. Такой низкий процент превращения наблюдается только при облучении замкнутой системы. Если же облучать поток углекислого газа, из которого каким-либо образом удалять окись углерода и кислорода, то можно превратить в окись углерода практически весь облучаемый углекислый газ.

При облучении смеси соединений, содержащих различные атомы, протекают более сложные процессы, чем в случае облучения простых соединений. Так, при облучении смеси азота и кислорода (в том числе и воздуха) образуется окислы азота трех типов:  $\text{N}_2\text{O}$  (закись азота),  $\text{NO}$  (окись азота) и  $\text{NO}_2$  (двуокись азота). Есть и другие интересные радиационно-химические превращения в смесях газов, например процессы окисления двуокиси серы в треокись и образования хлористого водорода и хлора. Выходы продуктов в таких цепных процессах достигают тысяч молекул на 100 эв.

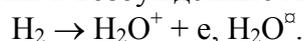
## 4.2. Вода

Из многочисленных соединений, известных современной науке, вода изучена наиболее полно. И, в частности, радиолиз воды изучен полнее, чем радиолиз любого другого вещества.

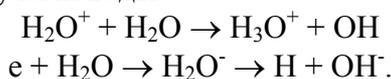
Вода была первым соединением, с радиационно-химическими превращениями которого столкнулись на практике. Когда были построены первые мощные ядерные реакторы, для отвода избыточного тепла использовали воду. Она пропусклась сквозь все тело реактора и, следовательно, проходила близ центральной части реактора, близ его сердца, которое испускает в окружающее пространство громадное количество нейтронов и гамма-лучей. Под действием этих излучений вода разлагалась. Основным продуктом разложения воды - гремучий газ (смесь двух объемов водорода и одного объема кислорода) - огромной силы взрывчатое вещество. Эта особенность радиолиза воды создала большие трудности при ее использовании в реакторе. Однако было нежелательно отказаться от воды - она являлась наиболее удобным охладителем из всех известных в то время. Поэтому перед учеными была поставлена задача - изучить радиолиз воды и различных водных растворов и найти способы уменьшения образования гремучей смеси при облучении.

В настоящее время радиационная химия воды и различных водных растворов в основных чертах выяснена. Этому в немалой мере способствовало и то, что химические и физические свойства воды - широко применяемого во всех сферах человеческой жизни соединения изучены очень подробно.

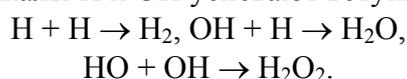
Какие превращения происходят в воде при облучении? Как известно, при прохождении излучения через вещество образуются ионы и возбужденные молекулы. Так и в случае воды



Появляющийся ион  $\text{H}_2\text{O}^+$  и свободный электрон очень быстро, - за время, измеряемое ничтожными долями секунды, - реагируют с молекулами воды.



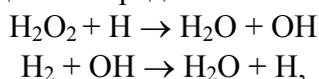
Таким образом, в результате превращения первоначально неустойчивых ионов образуются радикалы Н и ОН и новые, устойчивые в воде ионы - ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  и гидроксила  $\text{OH}^\bullet$ . Атомарный водород и радикал гидроксил неустойчивы, время их жизни не превышает миллионных долей секунды. За это время движущиеся в воде радикалы Н и ОН успевают вступить во взаимодействие



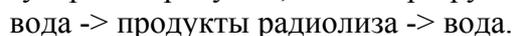
В результате этих реакций вновь образуется вода и появляются новые, уже устойчивые соединения - молекулярный водород и перекись водорода. Их принято называть молекулярными продуктами радиолиза воды в отличие от неустойчивых радикальных продуктов Н и ОН.

Происходящие при радиолизе воды процессы можно представить в виде цепочки последовательных превращений: вода  $\Rightarrow$  ионы ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{e}$ )  $\rightarrow$  радикалы (Н и ОН)  $\rightarrow$  молекулярные продукты ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Молекулярные продукты при облучении очень чистой воды накапливаются в очень малой концентрации - не более десятитысячных долей процента от количества исходного вещества. Причина этого - в разрушении образующихся соединений радикалами Н и ОН

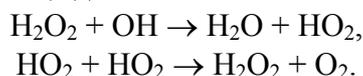


Так что радикалы, порождая молекулярные продукты, их же и разрушают. Происходит круговорот:



Однако этот круговорот можно нарушить. Один способ - увести из системы продукты радиолиза, откачивая водород или превращая перекись водорода в перекись бария, выпадающую в осадок. Другой возможный вариант - вводить какие-либо вещества, которые, не реагируя с молекулярными продуктами радиолиза воды, будут реагировать с радикалами Н и ОН, тем самым защищая молекулярные продукты радиолиза воды от разрушения.

Нужно отметить, что молекулярные продукты превращаются не только в воду. Кроме приведенных выше реакций протекают еще две



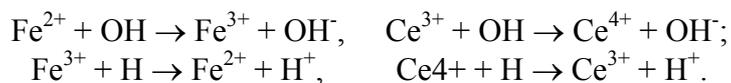
В результате всех этих превращений в воде остается только малое количество молекулярного кислорода и молекулярного водорода. В дальнейшем будут приведены применяющиеся на практике методы снижения содержания гремучего газа в воде и водных растворах при облучении.

### 4.3. Водные растворы.

Если мы будем облучать не чистую воду, а раствор какого-либо соединения, то радикалы Н и ОН вместо того, чтобы разрушать молекулярные продукты радиолиза воды, будут реагировать с молекулами растворенного соединения, вызывая различные его превращения - окисление, восстановление, деструкцию, полимеризацию и т.д. Изучение превращений различных соединений и позволило узнать, что при радиолизе воды образуются радикалы Н и ОН.

Радикал гидроксила ОН экспериментально обнаружил английский ученый Ф. Дейнтон в 1948 г. Он облучал водные растворы акрилонитрила  $\text{CH}_2 = \text{CHCN}$ . Молекула акрилонитрила не имеет в своем составе атомов кислорода. При облучении молекулы акрилонитрила полимеризуются в полиакрилонитрил, и в нем появляется гидроксильная группа - группа ОН. Она может появиться только в том случае, если образуется из воды. Аналогичным доказательством служит и образование фенола из бензола при облучении водного раствора бензола.

Радикал Н - атомарный водород - был обнаружен методом электронного парамагнитного резонанса. Недавно этим методом было подтверждено также образование радикала гидроксила. Атомарный водород является сильным восстановителем (способен легко отдавать свой электрон), а радикал гидроксила - окислителем (энергично отнимает электрон у других соединений), поэтому они оказывают противоположное воздействие на растворенные вещества, как это можно видеть на примере ионов железа и церия:



Таким образом, превращение соединений в разбавленных растворах вызывается продуктами радиолиза воды. Этот процесс принято называть косвенным воздействием излучения. В концентрированных растворах превращение растворенного соединения может происходить также и в результате "прямого" действия излучения, когда оно взаимодействует непосредственно с молекулами растворенного вещества, вызывая их ионизацию, которая, в свою очередь приводит к появлению соответствующих радикальных и молекулярных продуктов. В очень разбавленных растворах преобладает косвенное воздействие, а в концентрированных - наблюдаются оба эффекта. Прямое действие происходит в растворах любой концентрации, но его величина пропорциональна электронной доле, т.е. отношению числа электронов данного вещества к числу электронов во всей системе. В разбавленных растворах электронная доля пропорциональна концентрации растворенного вещества, а в концентрированных растворах между электронной долей и концентрацией пропорциональности нет. Электронная доля рассчитывается следующим образом. Например, в 40%-ном водном растворе серной кислоты содержится 5.4 моля  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 43.5 моля  $\text{H}_2\text{O}$ . Молекула кислоты имеет 50 электронов, молекула воды - 10. Следовательно, общее количество молей электронов (1 моль электронов содержит  $6.02 \cdot 10^{23}$  электронов, как и грамм-моль любого вещества - молекул) составляет  $50 \cdot 5.4 + 10 \cdot 43.5 = 705$ . Отсюда по определению электронная доля воды составляет  $435:705 = 0.617$ , а кислоты -  $270:750 = 0.393$ .

Различными исследователями были изучены превращения очень многих соединений в водных растворах и установлены основные закономерности. В разбавленных растворах радиационно-химические выходы растворенных веществ малы. Для большинства соединений, превращения которых идут не по цепному механизму, выходы составляют 4-5 ионов или молекул на 100 эв. В более концентрированных растворах они несколько повышаются, достигая 12 ионов или молекул на 100 эв. Это увеличение происходит вследствие того, что в концентрированных растворах с растворенным соединением могут реагировать и возбужденные излучением молекулы воды, ( $\text{H}_2\text{O}^{\cdot}$ ), которые в разбавленных растворах теряют свою энергию раньше, чем столкнутся и смогут вступить в реакцию с молекулами растворенных соединений. В случае воды и водных растворов коэффициент полезного использования энергии излучения, таким образом, очень мал - не более 10%. Поэтому для промышленности могут иметь значение только цепные радиационно-химические процессы, либо такие процессы, когда образуется соединение, которое невозможно получить другими методами или которое получается другими методами, но с большими затратами энергии. В качестве примеров подобных процессов можно привести окисление бензола в фенол, этилена в уксусный альдегид и др.

Что же дало радиационной химии изучение радиолиза воды и водных растворов? Оно позволило создать общее представление о радиолизе чистых веществ и смесей различных веществ, о видах радиационно-химических реакций в растворах, о путях повышения и понижения выходов радиолитических превращений. Зная механизм радиолиза воды, легче изучать механизмы радиолиза других веществ, так как многие закономерности радиационно-химических превращений имеют общий характер.

Используя полученные данные о механизме радиолиза водных растворов, химики смогли разобраться в радиационно-химических превращениях веществ, используемых для очистки и

разделения радиоактивных изотопов и ядерного горючего, и разработать методы, устраняющие опасность появления больших количеств горючего газа при облучении воды в ядерном реакторе. Другое важное следствие касается радиационной биологии. Организмы - это (конечно, лишь с химической точки зрения) концентрированные водные растворы органических и неорганических веществ. Следовательно, происходящие в организмах процессы в организмах подчиняются общим закономерностям радиолитиза водных растворов, знание которых облегчает биологам выяснение механизма биологических нарушений в организме при облучении.

#### 4.4 Органические вещества

Коротко остановимся на основных закономерностях радиационно-химических превращений в органических соединениях.

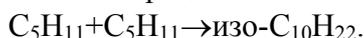
Сначала рассмотрим радиолитиз углеводородов как наиболее простых представителей обширной группы соединений углерода.

Все продукты, образующиеся при радиолитизе какого-либо углеводорода, можно разбить на три основные группы: продукты разрушения, или деструкции, молекулы углеводорода; продукты внутреннего превращения, при которых углеродная цепочка получающегося соединения содержит столько же атомов углерода, как и цепочка исходного соединения; и продукты усложнения молекулы. В качестве наглядного примера приведем перечень и выходы (в молекулах на 100 эв) продуктов, образующихся при облучении пентана  $C_5H_{12}$ :

**Табл. 2.**

Водород.....	4,20	изо-Гексан.....	0,03
Метан.....	0,22	н.Гексан.....	0,14
Этилен.....	0,36	изо-Гептан.....	0,41
Этан.....	0,27	н.Гептан.....	0,45
Пропилен.....	0,29	н.Октан.....	0,20
Пропан.....	0,33	изо-Нонан.....	0,21
Бутен-1.....	0,06	изо-Декан.....	0,40
Бутан.....	0,08	н.Декан.....	0,28
Пентены.....	0,71		

Процесс радиолитиза пентана сложен и многообразен, его механизм изучен недостаточно. Можно сказать, что пентан, как и все углеводороды жирного ряда, мало устойчив к действию излучения. На каждые 100 эв поглощенной энергии распадается около 9 молекул, т.е. на разрыв одной связи в среднем расходуется 11 эв. Если учесть, что для разрыва одной связи С-Н в углеводородах требуется 4 эв (для связи С-С еще меньше), то можно сказать, что только 40% энергии излучения в конечном счете используется на химическое превращение, а 60% рассеивается в веществе и превращается в тепло. Продукты деструкции пентана (от метана до бутана) составляют 24%, продукты внутреннего превращения (пентены, образующиеся в результате возникновения двойной связи)-11%. Продукты усложнения составляют большинство; из них с наибольшим выходом получается изо-декан (изо- $C_{10}H_{22}$ )-продукт рекомбинации двух пентильных радикалов.

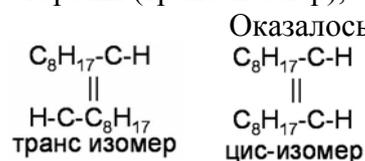


При облучении декана (н. $C_{10}H_{22}$ ) наблюдается несколько иное распределение продуктов превращения: деструкции подвергаются 20% молекул, образование двойных связей происходит в 22% молекул, усложнение претерпевают 58% молекул. Если же молекула первоначально содержала двойные связи, то одним из основных процессов, происходящих при облучении, будет соединение двух молекул по двойной связи, - полимеризация.

Одним из видов внутренней перестройки является изомеризация, т.е. перестройка молекулы без изменения числа атомов.

Интересный случай радиационной изомеризации был обнаружен английским химиком А. Чарльсби при облучении ненасыщенного углеводорода октадецена  $C_{18}H_{36}$ , у которого двойная связь находится посередине молекулы. В зависимости от того, как расположены в пространстве относительно двойной связи длинные концевые участки молекул - по одну сторону (цис-изомер) или по разные стороны (транс-изомер), - эти соединения имеют различные химические и физические свойства:

Оказалось, что при облучении идет превращение транс-изомера в цис-изомер и наоборот. В случае чистого транс-изомера в другую изомерную форму переходит 65% вещества. Если облучать чистый цис-изомер, то он в свою очередь частично переходит в транс-изомер, но тоже не до конца; в образовавшейся смеси сохраняется не менее 65% цис-изомера. Транс- и цис-изомеры легко отделить один от другого, так как они имеют различные физические (растворимость, температуру плавления и др.) и химические свойства. Отделяя получившийся изомер, можно

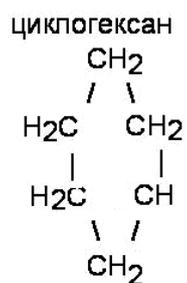
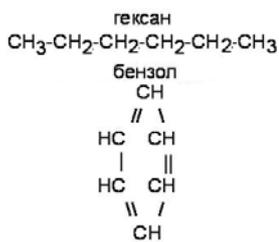


постепенно превратить один изомер в другой полностью. Изомеризация октадецена идет с большим выходом - около 100 молекул на 100 эв поглощенной энергии.

Если углеводороды с большим числом атомов углерода подвергнуть продолжительному облучению, то можно получить довольно большое количество углеводородов с короткой цепью. В общих чертах этот процесс близок к термическому крекингу углеводородов, широко применяемому в нефтяной промышленности для получения из тяжелых фракций нефти низкокипящих углеводородов как насыщенных, типа октана  $C_8H_{18}$ , гептана  $C_7H_{16}$  и др., используемых в качестве горючего для двигателей внутреннего сгорания, так и ненасыщенных - этилена  $C_2H_4$ , пропилена  $C_3H_6$ , бутадиена  $C_4H_6$ , ароматических углеводородов и др., применяемых в промышленности для производства разнообразных полимерных материалов и других сложных органических соединений. При крекинге длинные молекулы высококипящих углеводородов, так называемых минеральных масел, расщепляются и образуются углеводороды с короткой цепочкой, в том числе и непредельные углеводороды, наиболее интересные с точки зрения химической промышленности, так как они служат исходными соединениями при синтезе многих важных веществ.

Термический крекинг обычно проводится при  $500-700^\circ C$ . Если при этих температурах производить облучение, то скорость крекинга значительно увеличится. Радиационно-химический выход разложения при  $600^\circ C$  составляет 15000 молекул на 100 эв. Такой процесс, в котором нефть одновременно подвергается действию излучения и высокой температуры, принято называть радиационно-термическим крекингом, РТК. При РТК состав продуктов несколько отличается от состава продуктов при чистом термическом крекинге. Так, процент непредельных углеводородов составляет 70-75%, тогда как при обычном термическом крекинге - не более 50%. Другое важное преимущество РТК состоит в том, что процесс крекинга можно вести при температуре на  $150-200^\circ C$  ниже, чем обычный, что при широком применении крекинга в современной промышленности может дать большой экономический эффект.

На примере углеводородов можно показать, как строение вещества влияет на его радиационную стойкость. Сравним следующие два углеводорода, имеющие по 6 атомов углерода - гексан и бензол.



Выход газообразных продуктов радиолитического разложения (водорода, метана) для бензола в 100 раз ниже, чем выход газообразных продуктов разрушения гексана. Выход продуктов полимеризации у бензола в два раза ниже, чем у гексана. Бензол устойчивее к облучению и по сравнению с гексеном  $CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_3$ , имеющим одну двойную связь, и с циклогексаном, имеющим кольцо, но без двойных связей. Причина устойчивости бензола состоит в особых свойствах ненасыщенных связей, соединенных в кольцо. Высокая радиационная стойкость - особенность всех циклических соединений подобного типа. Более того, если в какую-либо молекулу ввести бензольное кольцо, она становится значительно более стойкой к разрушительному действию излучения.

При облучении молекул, содержащих бензольное кольцо, неспаренный электрон расположен именно в кольце. Эта особенность бензольного кольца широко используется в различных материалах. Например, ионообменные смолы, содержащие в составе молекулы бензольное или другое подобное кольцо (нафталина, антрахинона) могут выдерживать дозу почти в 100 раз большую, чем смолы, построенные только из молекул с линейными цепочками углерода. Другой пример - смазка трущихся деталей моторов, компрессоров и т.п., работающих в поле излучения. Под действием излучения эти смазки быстро сжижаются, теряя смазочные свойства. Если же к смазке добавить, например, октадецилтерефталат, содержащий бензольное кольцо, то она может выдержать почти в 50 раз большую дозу, чем без добавки. Поэтому наиболее стойки к действию излучения смазки, приготовленные на 75-80% из полифенолов. Они могут выдержать без потери смазывающей способности такие большие дозы, как  $5 \cdot 10^{10}$  рентген. Все пластмассы, молекулы которых содержат бензольное кольцо, также менее чувствительны к действию излучения.

Радиолиз других классов органических соединений, молекулы которых состоят не только из атомов углерода и водорода, а содержит также атомы других элементов (кислород, азот, сера и др.), например, спиртов  $R-OH$ , кислот  $R-CO_2H$ , эфиров  $R-O-R$ , аминов  $RNH_2$ , аминокислот  $NH_2-R-CO_2H$ , меркаптанов  $R-SH$ , сульфокислот  $R-SO_3H$ , галоидалкилов  $RG$  и т.д., протекает, естественно, сложнее, чем радиолиз углеводородов. Продукты превращения, как в случае углеводородов можно разбить на те же три группы, но набор продуктов разнообразнее. Так, среди продуктов деструкции будут не только осколки углеводородной части молекулы, но и соединения, содержащие продукты превращения функциональной группы - сульфогруппы  $-SO_3H$ , аминогруппы  $-NH_2$ , карбоксильной группы  $-CO_2H$  и т.д.

Например, при радиолизе спиртов образуется вода, при радиолизе кислот- углекислый газ, при радиолизе аминов - аммиак. Из соединений, содержащих хлор, при радиолизе образуется хлористый водород HCl, количество которого пропорционально дозе. Это позволяет использовать хлоруглеводород в качестве дозиметрического вещества. Его растворяют в спирте и добавляют краситель, который изменяет свою окраску в зависимости от концентрации кислоты - чем больше кислоты, тем сильнее окрашен краситель. Такие системы осуществлены с хлороформом CHCl<sub>3</sub>, дихлорэтаном C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> и другими хлор- и бромуглеводородами. Поскольку выход кислоты составляет несколько десятков молекул на 100 эв, а изменение окраски красителя происходит уже при очень малой концентрации кислоты, то можно определить очень малые дозы ионизирующего излучения порядка десятка рентген. Это одна из самых чувствительных дозиметрических систем.

Среди продуктов усложнения здесь также наблюдается значительно большее разнообразие, чем среди продуктов усложнения углеводов. Так если молекулы соединятся своими углеводородными концами, то образовавшаяся молекула будет содержать уже две функциональные группы: из монокислот образуются дикислоты, из монокетонов - дикетоны, из моноаминов - диамины. Можно даже наблюдать образование соединений с тремя и более функциональными группами в одной молекуле. Так, из уксусной кислоты при облучении ее водного раствора альфа-частицами, образуется как янтарная HOOC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, так и трикарбаллиловая кислота .

Естественно, что радиационно-химические превращения происходят не только за счет действия ионизирующих излучений от какого-либо внешнего источника излучений. Может происходить и "внутренний радиолиз" вызываемый радиоактивным распадом атомов, входящих в состав молекул данного соединения. Поскольку меченые соединения, т.е. соединения, содержащие в молекуле один или несколько радиоактивных атомов, находят очень широкое применение, проблема их радиационной устойчивости по отношению к собственному излучению приобретает большое значение. Возьмем конкретный пример- метиловый спирт, содержащий радиоактивный атом углерода, который распадается с испусканием электрона. Пусть это будет препарат активностью 10 мкюри/мл. Такие препараты обычно выпускаются промышленностью. Испускаемые бета-частицы обладают небольшой энергией и поглощаются в спирте полностью. Такой активности соответствует мощность дозы-  $1.9 \cdot 10^{18}$  эв/мл в сутки. Выход разрушения спирта составляет около 15 молекул на 100 эв. Получается, что в сутки разлагается  $3 \cdot 10^{17}$  молекул в каждом миллилитре спирта. За неделю распадается  $2,1 \cdot 10^{18}$  молекул, что составит 0,015% от исходного количества молекул спирта. За месяц это составит 0,07% , за год- 0,85%. Следовательно, за год хранения меченого спирта в нем накопится около 1% примесей, среди которых будут такие соединения как метан, водород, окись углерода, двуокись углерода, этиленгликоль, этилен, этан и др. В случае органического соединения, содержащего радиоактивный фосфор или йод, разложение будет во много раз больше. Так, в трибутилфосфате, содержащем 10 мкюри фосфора-32 за неделю разложится приблизительно 0,4% всех молекул. Ясно, что после длительного хранения использовать радиоактивные препараты без предварительной очистки нельзя. Особенно это касается медицинского использования меченых соединений.

Можно сделать следующие выводы о радиационной стойкости различных органических соединений. Наиболее устойчивым классом органических соединений оказались углеводороды, но углеводороды различного типа не одинаково стойки. Их радиационная стойкость уменьшается в следующем ряду: бензол и его аналоги > производные бензола > больше насыщенные углеводороды > ненасыщенные углеводороды с одной двойной связью > ненасыщенные углеводороды с тройной связью. Органические соединения с функциональными группами, как правило, менее стойки к действию излучения, чем соответствующие углеводороды. Один из основных процессов протекающих при облучении многих классов органических соединений, - потеря функциональной группы (дезаменирование аминов, декарбоксилирование кислот), потеря атома галоида молекулой галоидуглеводорода, например:  $RCO_2H \rightarrow RH + CO_2$ . В соединениях других классов - спиртов, эфиров, кетонов - основной процесс, происходящий при радиолизе, не потеря функциональной группы, а отрыв ближайшего к функциональной группе атома водорода, например:  $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHOH + H$ .

Можно заметить также, что метан, этан и более длинно цепочечные углеводороды являются продуктами разложения почти всех органических соединений- кислот, спиртов, целлюлозы, крахмала, полиэтилена и др. Исходя из этого, американские ученые К.С.Белл, С.Гудмен и У.Л.Уайтхед в 1940 году предложили гипотезу, по которой нефть и нефтяные газы в основном состоящие из углеводородов, образуются в результате превращений, вызываемых радиоактивным излучением в органических соединениях, входящих в состав морских отложений. Радиоактивные элементы в земной коре широко распространены и ими выделяется громадная энергия излучения. Энергии, выделившейся за сотни миллионов лет, в течение которых происходило образование нефти, вполне достаточно для

превращения остатков растений, а может быть отчасти и живых организмов, в углеводороды. Возражение вызывало только одно обстоятельство - при облучении любого органического соединения всегда выделяется очень много водорода, а метана значительно меньше. В нефти же наблюдается обратная картина - водорода всегда меньше, чем метана. Нефтяные месторождения находятся на значительной глубине и мало вероятно, чтобы водород улетучился из нефти через такую толщу земли. Какова же возможная причина отсутствия водорода в нефти? Опыты А. Аллена, показали, что если радиолиз органических соединений проводится в присутствии твердых веществ (а в природе процесс образования нефти происходит в окружении разнообразных твердых веществ, на их поверхности), то соотношение между количеством водорода и метана меняется. В частности, при радиолизе органического соединения, например пентана в присутствии такого широко распространенного в земной коре вещества, как окись железа, метана образуется в несколько раз больше, чем водорода. Таким образом, радиолиз в природных условиях может приводить к образованию такого состава, который к углеводородному составу нефти.

#### **4.5. Твердые тела**

Радиационно-химические превращения в твердых телах идут, как правило, со значительно меньшими выходами, чем в жидкостях или газах. Это вызвано тем, что жесткие связи между частицами, характерные для твердого тела, сильно затрудняют движение атомов и молекул в твердом теле и, следовательно, тормозят химические реакции, происходящие в результате столкновения этих частиц.

Первичные радиационно-химические процессы в твердом теле такие же, как в жидкостях они были подробно описаны ранее. Расскажем здесь только об особенностях радиационно-химических процессов в твердом теле. Нужно отметить, что «легкое» излучение (рентгеновские и гамма-лучи, электроны) и «тяжелое» (альфа-лучи, ускоренные протоны, дейтоны, гелионы, осколки деления) оказывают различные действия на твердое вещество. Легкое излучение заметно воздействует только на электронную оболочку атомов, вызывая смещение атомов в объеме твердого вещества. В жидкостях, где атомы могут передвигаться свободно, это смещение не вызывает нарушения структуры, что, естественно, влияет и на свойства твердого тела.

Существует практическое применение этой способности ионизирующих излучений для изменения свойств полупроводников. Как известно, полупроводниковые свойства зависят от количества дефектов структуры. В согласии с этим при облучении кристаллов германия (высокой степени чистоты) потоком быстрых нейтронов было обнаружено уменьшение сопротивления кристаллов, вызванное смещением атомов в решетке. Одна американская фирма заявила недавно, что будет производить кристаллы германия, облученные определенной дозой ионизирующего излучения, благодаря чему кристаллы будут иметь наперед заданное число дефектов. Образующиеся при облучении дефекты структуры облегчают термическое разрушение различных веществ. Например, скорость разложения облученных оксалатов при нагревании значительно выше скорости разложения необлученных оксалатов.

Дефекты структуры как бы разрыхляют кристалл, поверхность его становится пористой, неоднородной. Чем выше доза излучения, тем более неоднородной становится поверхность и, следовательно, тем большее количество молекул газа захватывается, адсорбируется ею из окружающего пространства. Это явление нашло практическое применение в вакуумной технике. Облученный силикагель способен сильно снижать давление в сосуде Дьюара. Откаченные сосуды Дьюара, содержащие облученный силикагель, сохраняли жидкий азот значительно дольше, чем сосуды, не содержащие силикагеля.

Радиационно-химические эффекты во многом зависят от типа кристалла. Для различных типов кристаллов наблюдаются разные эффекты. В случае кристаллов, построенных из ионов, например хлористого натрия (поваренная соль), ионизирующая частица вырывает электрон из иона хлора. Ион хлора превращается в атом хлора, а электрон, получивший какую-то кинетическую энергию, отходит на расстояние, где захватывается положительным ионом натрия, который в результате этого также превращается в нейтральный атом. Ионизирующая частица может вырвать электрон и из иона натрия. Тогда вылетевший электрон отправится в свое недолгое путешествие по кристаллу до встречи с ионом  $\text{Na}^+$ , а двухзарядный ион натрия отнимает электрон у соседнего иона хлора. Результат будет тот же - образование нейтральных атомов натрия и хлора. При достаточно длительном облучении таких атомов накопится много, и поскольку они имеют иной размер, чем исходные ионы, то решетка кристалла либо расширится, либо сузится. В случае хлористого натрия решетка расширяется, а это значит, что уменьшается удельный вес кристалла и увеличивается его объем.

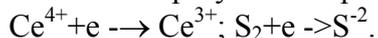
В более сложных соединениях возможны более глубокие превращения. Например, в случае нитрата натрия образуются атомарный натрий и радикал  $\text{NO}_3$ , распадающийся на атомарный кислород

и двуокись азота NO<sub>2</sub>. Облучение хлората натрия приводит к одновременному восстановлению и к окислению вещества - образуются хлорид и перхлорат натрия



Интересным примером является облучение твердого бикарбоната натрия (обычной пищевой соды), при котором образуются простые органические соединения - соли муравьиной и щавелевой кислот: HCOONa и (COO)<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>. Одним из важнейших следствий образования незаряженных атомов при облучении является окрашивание кристаллов и стекол. Образующиеся атомы щелочных металлов интенсивно поглощают синий свет, поэтому все эти соединения при облучении приобретают окраску.

Появляющуюся окраску можно устранить, для этого необходимо нагреть окрашенные кристаллики стекла до 400-600 С. При этом подвижность атомов увеличивается и происходит их рекомбинация с образованием первоначальных ионов или молекул, т.е. протекают обратные процессы, и кристалл или стекло вновь становятся прозрачными. Для некоторых сортов стекол плотность окраски пропорциональна дозе облучения. Такие стекла используются для дозиметрии больших доз излучения. Это удобный и простой способ: облученное стекло помещают в прибор для измерения плотности окраски (калориметр) и по шкале непосредственно отсчитывают дозу, полученную стеклом. Затем стекло прогревают для обесцвечивания, и оно вновь готово к использованию. Окрашивание стекол при облучении сильно затрудняет оптические измерения по средством перископов и телевизионных передатчиков в зоне действия излучения. Поэтому в последние годы велись поиски стекол неокрашивающихся при облучении. Сейчас такие стекла созданы. Ведь окраска появляется в результате захвата электронов ионами щелочных металлов, т.е. в результате восстановления; следовательно, в состав стекла следует вводить такое вещество, которое захватывает электроны энергичнее, чем ионы натрия или калия. Такими веществами могут служить, например, ион 4<sup>рех</sup>валентного церия или молекулярная сера. При захвате электронов они образуют неокрашенные соединения



Стекла, содержащие такие добавки, при облучении остаются прозрачными и не меняют своей окраски.

При облучении твердых соединений состоящих не из ионов, а из молекул (нафталин, крахмал, многие высокомолекулярные соединения), в результате отрыва электронов образуются ионы. Таким образом, в первоначально нейтральном соединении появляются отрицательные ионы, часто устойчивые длительное время. Вещество становится значительно более электропроводным чем ранее. Так, если полиэтилен, имеющий сопротивление 10<sup>19</sup> ом\*см, облучить а затем прогреть до высокой температуры то его сопротивление уменьшится до очень малой величины - при дозе 4\*10<sup>23</sup> эв/см<sup>3</sup> сопротивление упадет до 0.2 ом\*см.

Что касается возбужденных молекул, то из-за ограниченной подвижности их в твердом теле, они почти не вступают в химические взаимодействия с другими молекулами и ионами. Сложные молекулы либо распадаются на более простые, либо отдают свою энергию в виде тепла и света.

Свойство испускать свет при облучении использовано для построения дозиметрических приборов, так называемых люминесцентных счетчиков. Они регистрируют кванты света, возникающие при поглощении энергии излучения в кристалле специально подобранного вещества. Такие дозиметры позволяют измерять очень слабые потоки ионизирующих излучений, вплоть до нескольких фотонов или альфа-частиц.

На электронную оболочку атомов действует любой вид излучения - и гамма-лучи и альфа-частицы. Что же касается взаимодействия с атомными ядрами, то в случае легкого излучения оно наблюдается крайне редко, - настолько редко, что в потоке гамма-лучей с энергией 1 Мэв из миллионов фотонов только один раз сталкивается с атомным ядром. Тяжелые частицы сталкиваются с ядрами намного чаще. При столкновении с ядром тяжелой частицы (протона, быстрого нейтрона и альфа-частицы) ядро переходит в движение подобно бильiardному шару, получившему толчок от другого шара. В результате удара атом выбивается со своего места. Энергия, полученная им, зависит как от энергии и массы частицы и угла удара, так и от массы атомного ядра. Если энергия велика (сотни тысяч электронвольт), то атом при ударе теряет один или несколько электронов - возникает атомарный ион, несущий большую энергию и способный производить ионизацию окружающего вещества. Такие атомарные ионы называются атомами отдачи.

Получив значительную кинетическую энергию, атом может пройти в веществе довольно большое расстояние. Чтобы подтвердить это, был поставлен следующий опыт. Кобальтовая пластинка, покрытая с обеих сторон тонким (несколько сот ангстрем) слоем золота, была зажата между двумя графитовыми пластинками и облучена в ядерном реакторе. Атомы кобальта при захвате нейтронов становятся радиоактивными. Одновременно они получают сильные удары от быстрых нейтронов, которые находятся в излучении реактора. Энергия, полученная атомами кобальта, была настолько велика, что они, пройдя через пограничный слой золота, очутились в графитовых пластинках.

Таким образом, тяжелое излучение выбивает атомы из их мест в решетке твердого тела. При этом образуются атомы, занимающие ненормальное положение в веществе. Это обуславливает их стремление вернуться в прежнее положение, но этому препятствует "жесткость" структуры. При облучении твердого тела энергия излучения как бы накапливается в нем в виде энергии смещенных атомов. Энергия смещения называется вигнеровской по имени американского физика Е. Вигнера, открывшего это явление. Оно имеет большое значение для реакторостроения, так как в ядерных реакторах материалы могут накопить огромные количества такой энергии. В этом отношении особенно опасен графит - наиболее часто применяемый замедлитель нейтронов. Ядерные реакторы время от времени приходится останавливать и прогревать, чтобы атомы вернулись на свои места в кристаллической решетке. В тех случаях, когда нагрев производится очень быстро, выделяющаяся при возвращении атомов на свои места вигнеровская энергия вызывает саморазогревание, в результате которого происходит тепловой взрыв. По этой причине зарегистрировано несколько случаев аварий ядерных реакторов.

Третий эффект действия тяжелых частиц на твердое тело заключается в следующем. Как уже говорилось, отдача энергии летящей частицей на единицу проходимого ею расстояния тем больше, чем меньше скорость ее движения, т.е. чем меньше ее энергия. Поэтому по мере замедления частица отдает все больше и больше энергии на единицу пути. На самом последнем участке своего движения отдача энергии малому объему вещества столь велика, что происходит мгновенное расплавление вещества в этом микрообъеме; все остальное вещество остается в прежнем состоянии. Через некоторое время расплавленное вещество вновь застывает, но структура его после этого может быть уже иной, а следовательно, изменяется и физические свойства. Если же при температуре плавления происходит термическое разложение вещества, то естественно, не только его структура, но и состав будет иным. К таким веществам относятся большинство органических веществ и многие неорганические (например перманганат калия).

Даже в самых тугоплавких металлах - вольфраме, молибдене, цирконии - при очень больших дозах в результате суммирования всех трех эффектов действия тяжелого излучения наблюдаются структурные изменения.

В настоящее время самыми устойчивыми к излучениям твердыми материалами являются металлы. Заметные изменения в них наступают только при дозах, превышающих  $10^{24}$  эв/см<sup>3</sup>. К общим для большинства металлов изменениям следует отнести повышение микротвердости, предела прочности (в отдельных случаях до 50% исходной величины) предела текучести (для некоторых сталей на 200%). В результате длительного облучения механические свойства сталей вследствие перестройки внутренней структуры улучшаются. К сожалению, использовать облучение для улучшения свойств сталей невыгодно – «улучшенные» стали будут стоить дороже золота.

Интересен вопрос о действии излучения на твердые катализаторы. Активность катализаторов, т.е. их способность ускорять различные реакции, зависит от многих факторов, в том числе и от состояния поверхности и кристаллической решетки. Облучение вызывает изменение их обеих, поэтому можно надеяться, что с его помощью можно будет изменять каталитические свойства твердых тел. Работа в этом направлении только еще начинается. Несмотря на очень небольшое число исследованных систем, уже сейчас установлено, что некоторые катализаторы при облучении меняют свою активность как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. Вот два примера. Облучение медной пластинки протонами в несколько раз превышает ее каталитическую активность по отношению к реакции распада муравьиной кислоты при 150°C, а активность по отношению к реакции гидрирования этилена при облучении снижается в несколько раз.

Можно полагать что такой метод изменения свойств катализаторов найдет применение в химической промышленности.

Есть еще одна область радиационной химии твердых тел, уже нашедшая широкое применение на практике, ее можно назвать радиационной фотографией. Ионизирующее излучение, как и свет, оставляет свой след в фотографической эмульсии.