

Г. В. ФЕДОРОВА



РАДІАЦІЙНА ХІМІЯ
для радіоекологів

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Одеський державний екологічний університет

Г. В. Федорова

**РАДІАЦІЙНА ХІМІЯ
ДЛЯ РАДІОЕКОЛОГІВ**

Навчальний посібник

Рекомендовано
Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів
вищих навчальних закладів

Одеса
“Екологія”
2010

УДК 544.54
ББК 24.13
Ф 33

У навчальному посібнику викладено основні теоретичні відомості про природу йонізуючого випромінювання і загальні уявлення про його взаємодію з речовинами різної природи і різних агрегатних станів. Розглянуто розділи радіаційної хімії, які стосуються дії йонізуючого випромінювання на неорганічні речовини, органічні сполуки різних класів й полімери штучного й природного походження, що супроводжується збудженням молекул, виникненням радикалів, йонів і елементарних частинок. Подано сучасні уявлення про методи радіаційної хімії, механізм радіолізу й можливості використання радіаційно-хімічних процесів у техніці та народному господарстві.

Посібник рекомендовано студентам, які навчаються за спеціалізацією “Радіоекологія”, а також магістрам і аспірантам екологічних, радіобіологічних, радіологічних і радіохімічних напрямів.

Науковий редактор
завідувач відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів
Фізико-хімічного інституту ім. О. В. Богатського НАН України, д. х. н.
В. Ф. Зінченко.

Рецензенти:
завідувач відділу ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАН України, д. х. н.,
проф. **А. О. Омельчук**;
професор кафедри технології неорганічних речовин та екології Одеського національного політехнічного університету, д. т. н. **Л. М. Ерайзер**;
завідувач лабораторією радіолігандних методів Фізико-хімічного інституту ім. О. В. Богатського НАН України, ст. наук. співроб., к. х. н.,
С. Ю. Макан.

Гриф надано Міністерством освіти і науки України
(лист № 1.4/18-Г-2351 від 26.12.2007 р.).

ISBN 978-966-8740-60-2

© Одеський державний
екологічний університет, 2010

ЗМІСТ

Передмова.....	6
1. Предмет радіаційної хімії: історичний екскурс, загальні уявлення, закони.....	10
1.1. Історія науки.....	10
1.2. Основна термінологія і поняття радіаційної хімії.....	17
1.2.1. Характеристики, параметри і розмірності йонізуючого випромінювання.....	23
1.3. Елементарні частинки.....	27
1.4. Закони радіаційної хімії.....	32
1.5. Природна і штучна радіоактивність.....	34
1.5.1. Ядерні реакції.....	35
1.5.2. Хімічні властивості ізотопів.....	36
1.6. Джерела йонізуючого випромінювання.....	36
1.7. Прикладна радіаційна хімія.....	39
1.7.1. Виробництво пластмас, полімерів, гуми і тканин..	39
1.7.2. Використання радіаційно-хімічних процесів у різних галузях промисловості і сільського господарств.....	40
1.7.3. Використання радіаційно-хімічних процесів у медицині, хімії, біології, екології.....	42
1.7.4. Використання випромінювання для енергетичних потреб.....	44
1.7.5. Використання радіоактивного розпаду для встановлення віку планет, викопних геологічних зразків і археологічних знахідок.....	45
1.8. Приклади вирішення задач.....	46
<i>Запитання до розділу 1 і задачі для самостійного вирішення.....</i>	<i>46</i>
2. Загальні положення про взаємодію йонізуючого випромінювання з речовиною.....	48
2.1. Фізичні основи поглинання ядерного випромінювання.....	48
2.2. Приклади вирішення задач.....	60
<i>Запитання до підрозділу 2.1 і задачі для самостійного вирішення.....</i>	<i>62</i>
2.3. Стан частинок опромінюваної речовини.....	63
2.4. Класифікація радіаційно-хімічних процесів збуджених молекул.....	66
2.5. Реакції вільних радикалів.....	68
2.5.1. Види радикалів.....	68
2.5.2. Джерела вільних радикалів.....	69
2.5.3. Види стабільності радикалів.....	71
2.5.4. Теорія, механізм і кінетика радикальних реакцій.....	73
2.5.5. Класифікація реакцій за участю вільних радикалів.....	74
2.6. Йони і реакції за їх участю.....	75

2.6.1. Природа, утворення і види йонів.....	75
2.6.2. Реакції катіонів.....	77
2.6.3. Реакції аніонів.....	80
2.7. Приклади вирішення задач.....	81
<i>Запитання до підрозділів 2.3–2.6 і задачі для самостійного вирішення..</i>	81
3. Методи радіаційної хімії.....	83
3.1. Радіаційно-хімічні методи.....	83
3.1.1. Електронний парамагнітний резонанс.....	84
3.1.2. Ядерний магнітний резонанс.....	85
3.1.3. Мас-спектрометрія.....	86
3.1.4. Імпульсний радіоліз.....	88
3.1.5. Радіолюмінесцентні методи.....	89
3.2. Фізико-хімічні методи.....	90
3.2.1. Радіоактиваційний аналіз.....	90
3.2.2. Електронна спектроскопія.....	91
3.2.3. Спостереження і реєстрація ядерного випромінювання.....	92
3.3. Неінструментальні методи.....	94
3.3.1. Метод конкуруючих акцепторів.....	94
3.3.2. Метод анігіляції позитронів.....	95
3.3.3. Метод спінових пасток.....	95
<i>Запитання до розділу 3</i>	97
4. Радіоліз газів.....	98
4.1. Загальні відомості дослідження дії ЙВ на газу.....	98
4.2. Особливості радіаційно-хімічних процесів у газах.....	99
<i>Запитання до розділу 4 і задачі для самостійного вирішення</i>	102
5. Радіоліз органічних речовин.....	103
5.1. Радіоліз вуглеводнів.....	104
5.1.1. Утворення електронів і їх роль у радіолізі.....	105
5.1.2. Вільні позитивно заряджені частинки.....	106
5.1.3. Реакції збуджених молекул.....	107
5.1.4. Йонно-молекулярні реакції.....	108
5.1.5. Реакції радикалів.....	109
5.1.6. Радіаційна стійкість вуглеводнів.....	113
5.1.7. Радіаційна полімеризація вуглеводнів.....	114
5.2. Радіоліз полімерів.....	120
5.2.1. Фізико-хімічні, хімічні і фізичні перетворення полімерів при опромінюванні	120
5.2.2. Радіаційно-хімічні синтети органічних, неорганічних і полімерних сполук в біосфері і їх значення для природознавства.....	126
5.3. Радіоліз функціональних похідних вуглеводнів.....	128
5.3.1. Спирти.....	128

5.3.2. Етери.....	130
5.3.3. Альдегіди.....	131
5.3.4. Кетони.....	131
5.3.5. Карбонові кислоти.....	133
5.3.6. Естери.....	134
5.4. Радіаційна хімія природних сполук.....	137
5.4.1. Радіоліз ліпідів.....	137
5.4.2. Радіоліз вуглеводів.....	139
5.4.3. Радіоліз білків.....	140
5.4.4. Радіоліз нуклеїнових кислот.....	142
5.5. Приклади вирішення задач.....	143
<i>Запитання до розділу 5 і задачі для самостійного вирішення.....</i>	<i>144</i>
6. Радіоліз води і водних розчинів.....	146
6.1. Механізм радіолізу води.....	146
6.1.1. Радіоліз чистої води.....	146
6.1.2. Вплив ЙВ різних видів на звичайну воду.....	148
6.1.3. Основні стадії і головні реакції радіолізу води.....	149
6.2. Дослідження радіолізу води: здобутки і проблеми.....	150
6.2.1. Теорії радіолізу води.....	150
6.2.2. Моделювання радіолізу води.....	151
6.2.3. Дослідження властивостей активних частинок.....	152
6.2.4. Дослідження залежності виходу продуктів радіолізу води від параметрів стану.....	156
6.3. Радіоліз водних розчинів.....	158
6.3.1. Розведені водні розчини	159
6.3.2. Концентровані водні розчини.....	160
6.4. Приклади вирішення задач.....	162
<i>Запитання до розділу 6 і задачі для самостійного вирішення.....</i>	<i>162</i>
7. Радіаційна хімія твердого тіла.....	164
7.1. Класифікація структурних порушень твердого тіла.....	164
7.1.1. Точкові дефекти, ефект каналювання, домішки.....	165
7.1.2. Просторові дефекти і радіаційна тряска.....	169
7.2. Радіоліз металів і металевих стопів.....	171
7.3. Радіоліз напівпровідників.....	173
7.4. Радіоліз неорганічних йонних сполук.....	175
7.5. Радіаційні ефекти у твердих органічних речовинах.....	176
7.6. Радіоліз стекол.....	177
7.7. Приклади вирішення задач.....	179
<i>Запитання до розділу 7 і задачі для самостійного вирішення.....</i>	<i>180</i>
Додатки.....	182
Список рекомендованої літератури.....	185
Предметний покажчик.....	187

*Якщо ти не будеш шукати – інші знайдуть.
Роберт Опенгеймер*

ПЕРЕДМОВА

Сонячна радіація, космічне випромінювання, втрати радіонуклідів та радіаційне забруднення навколишнього середовища, що поширюється останнім часом у зв'язку з необхідністю застосування ядерних реакторів та інших джерел йонізуючого випромінювання, становить значну небезпеку для біосфери і людини зокрема. Це вимагає розуміння хімізму процесів, що супроводжують ядерні реакції, дослідження взаємодій йонізуючого випромінювання з різноманітними речовинами, вивчення впливу радіації на природне середовище, живі організми і людину. Ці наукові питання та задачі прикладного плану становлять предмет таких дисциплін як «Радіохімія», «Радіаційна хімія», «Радіобіологія», «Радіоекологія», «Радіаційна безпека». Спеціалізація з радіоекології вимагає знання цих дисциплін, пов'язаних одна з одною, а також з такими базовими навчальними дисциплінами, як фізика, хімія, загальна екологія.

В останні роки виникли й такі нові наукові напрями, як «Радіаційна медицина», «Радіологія», «Радіаційна біохімія», «Радіогеохімія», навіть «Радіоастрономія».

Найбільш тісно пов'язані між собою радіохімія та радіаційна хімія – науки, які виникли на межі атомної і ядерної фізики, квантової і ядерної хімії.

Радіохімія – це хімія радіоактивних елементів. Таким чином, предметом цієї дисципліни є вивчення поширення у природі радіонуклідів та їх сполук, дослідження фізичних і хімічних властивостей, взаємного перетворення радіоактивних елементів, їх одержання, переробка, вилучення з природного середовища або ядерних реакторів, а також їх практичне застосування.

Радіаційна хімія вивчає хімічні перетворення, які відбуваються під дією йонізуючого випромінювання безпосередньо в хімічних речовинах та системах різноманітного агрегатного стану і складу. Предметом цієї дисципліни є первинні та вторинні хімічні процеси, що виникають при взаємодії йонізуючого випромінювання різного походження і природи з речо-

виною, за винятком суть фізичних явищ (вторинне випромінювання, механічна, електрична дія тощо).

Спільним для згаданих радіодисциплін є наявність йонізуючого випромінювання (ЙВ), яке для радіохімії є підсумком природної або штучної радіації, а для радіаційної хімії – джерелом перетворень в різноманітних середовищах.

Деякі явища, наприклад, радіаційно-хімічні перетворення сполук радіоактивних елементів або систем на їх основі, мають вивчатися спільно обома дисциплінами.

Радіаційна хімія – це частина хімії високих енергій (ХВЕ), яка є розділом фізичної хімії. Спочатку погляд на радіаційну хімію був як на область досліджень хімічної кінетики ХВЕ. Цей науковий напрям, його цілі і задачі засновано і сформульовано професором В.Л. Тальрозе (Інститут хімічної фізики), а офіційною датою народження ХВЕ визнають 1963 р.

Дуже тісно радіаційна хімія переплітається з фотохімією: оскільки фотохімія вивчає хімічні перетворення речовин під дією світла, що пов'язано зі збудженням молекул, і радіаційно-хімічні перетворення також починаються з цього ж етапу. Крім того, ці науки мають спільні методи експериментальної роботи; часто продукти або проміжні частинки фотохімічних і радіаційних процесів мають однакову природу.

На сучасному етапі розвитку радіаційної хімії істотне значення набуває вивчення впливу різних видів випромінювання на різноманітні матеріали, які застосовують в атомній техніці.

Передумовами виникнення радіаційної хімії були видатні відкриття в природознавстві на межі ХІХ–ХХ сторіч: відкриття невідомих променів Вільгельмом Рентгеном (1895 р.), явища радіоактивності Антуаном Анрі Беккерелем (1896 р.) і відкриття електрона Дж. Томпсоном і Е. Віхертом (1897 р.). У 20-і р. ХХ ст. у працях А. Кейлана, В. Мунда, Ф. Вегмюллера відбивається етап кількісних досліджень радіаційної хімії. Першою монографією (початок 20-х р.р.) з радіаційної хімії була книга С. Лінда “Хімічна дія α -частинок і електронів”. Початок широкого розвитку науки припадає на середину 40-их років минулого сторіччя у зв'язку зі створенням ядерних реакторів й ядерної зброї.

Першій в світі курс лекцій з радіаційної хімії прочитано у Московському Державному університеті ім. М.В. Ломоносова в 1949 р., у зв'язку з організацією спеціальності “Радіаційна хімія” при кафедрі електрохімії хімічного факультету. Автор курсу – професор Н.О. Бах. А в 1954 р. там же створено першу в країні лабораторію радіаційної хімії під її ж керівництвом.

Серед опублікованих праць співробітників лабораторії – першій в світі навчальний практикум з радіаційної хімії, який був таємно перевезено до Великобританії і там перекладено на англійську мову.

Радіаційна хімія, яка виділилася в самостійну галузь природних наук, вирішує наступні **основні проблеми**:

- ❖ дослідження впливу всіх видів йонізуючого випромінювання (ЙВ) на склад і властивості різноманітних матеріалів і речовин у різному агрегатному стані;
- ❖ розробка способів захисту речовин різної природи від руйнування;
- ❖ вивчення критеріїв оцінки йонізуючого випромінювання як шкідливого фактору впливу на живу природу і об'єкти навколишнього середовища;
- ❖ вивчення механізмів дії випромінювання на речовину на основі останніх досягнень фундаментальних досліджень ядерної фізики і квантової хімії в цій області;
- ❖ використання радіоактивних випромінювань в народному господарстві, напр., у хімічній технології для радіаційно-хімічного синтезу органічних сполук, у т.ч. високомолекулярних (радіаційна полімеризація);
- ❖ розуміння і прогнозування результату дії йонізуючого випромінювання на сполуки різних класів неорганічної й органічної природи у промислових та природних процесах;
- ❖ вивчення впливу науково-технічного прогресу на навколишнє середовище і процеси в біосфері та їх наслідків з екологічного ракурсу. Сучасний техногенез тісно пов'язаний з погіршенням радіаційного фону Землі за рахунок посилення сонячної і космічної радіації, через порушення озонового шару, а також інтенсифікації використання йонізуючого випромінювання в техніці, науці і медицині для діагностики і лікування. Очевидною є неминучість росту джерел ядерної енергії для енергетичних, промислових і медичних потреб людства.

Крім цих загальних завдань, радіаційна хімія вирішує вузькі спеціальні питання, наприклад, пов'язані з радіолізом води, дослідженнями низькотемпературного окиснення вуглеводнів киснем повітря в умовах підвищеної радіації, радіолізу і радіаційно-хімічної полімеризації, напр., епоксидних сполук й мономерів різноманітного складу, підвищення радіаційної стійкості теплоносіїв і багато інших цікавих і важливих проблем народного господарства.

Їхнє різноманіття породило різні **напрямки** радіаційної хімії, які визначаються вузькою спеціалізацією радіаційних фахівців: 1) загальна радіаційна хімія; 2) радіаційна хімія газоподібних речовин; 3) радіаційна хімія води і водних розчинів; 4) радіаційна хімія твердого тіла; 5) радіаційна хімія органічних речовин; 6) радіаційна хімія гетерогенних систем і радіаційний каталіз; 7) радіаційна хімія високомолекулярних сполук (ВМС) і радіаційна полімеризація; 8) медична радіаційна хімія; 9) радіаційна хімія

природних сполук і біологічних систем; 10) радіаційна безпека; 11) прикладна радіаційна хімія; 12) дозиметрія.

Значення радіаційної хімії для природознавства полягає вже в тому, що природознавство не стоїть на місці: його розвиток привів до створення нової галузі у фізичній хімії – радіаційної хімії, яка перетворилася в окрему науку, яка допомагає формувати науковий світогляд майбутніх фахівців, у т. ч. й радіоекологів, сприяє створенню базових знань, необхідних для рішення проблем раціонального природокористування та охорони навколишнього середовища.

Знання радіаційної хімії допомагають вивченню проблем історії планети Земля та її еволюції, оскільки радіаційні перетворення й тепловий ефект радіоактивного розпаду зіграли відому роль у створенні планети і виникненню життя на ній, утворенні підземних копалин (нафти, торфу, різноманітних відкладень), забарвленні мінералів, виникненні Оксигену, CO₂, окиснювально-відновних реакцій у підземних водах і на поверхні Землі. Радіаційна хімія сприяє вивченню дії космічного й сонячного випромінювання на всі складові біосфери: атмосферу, поверхневі води, ґрунт, живий світ. Особливою є роль цієї науки в розвитку космонавтики, вивченні дії сонячної активності, спалахів і протуберанців, дослідженнях радіаційного поясу Землі.

Знання сучасних понять, термінів, фізичних величин, характеристик і одиниць виміру йонізуючого випромінювання, законів радіаційної хімії, фізико-хімічних методів, їх можливостей та обмежень, класифікації і кінетики радіаційно-хімічних процесів, сучасних відомостей та практичного застосування радіаційно-хімічних процесів можуть бути використані для професійного становлення радіоеколога, а також в його практичній діяльності, наприклад, при інфраструктурних і польових обстеженнях, екологічному моніторингу, дослідженнях радіаційної безпеки, при обробці й аналізі радіоекологічної інформації, в т. ч. даних біоіндикації на радіаційний фон.

Даний посібник сконцентрував в собі досвід більш, ніж десятирічного викладання радіаційної хімії в Одеському екологічному університеті. На жаль, відсутність доступної навчальної літератури цієї дисципліни всі ці роки ускладнювала процес навчання, але, зрештою, стимулювала роботу над книгою. Якщо вона допоможе студентам в оволодінні основами радіаційної хімії і буде прийнята фахівцями, це буде найвищою винагородою авторіві.

1. ПРЕДМЕТ РАДІАЦІЙНОЇ ХІМІЇ: ІСТОРИЧНИЙ ЕКСКУРС, ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ, ЗАКОНИ

*Історія – це стомлива прогулянка
від Адама до атома.*

Леонард Луїс Левінсон

1.1. ІСТОРІЯ НАУКИ

До кінця ХІХ ст. атом визнавали неподільним, однак досягнення фізики змінили ці уявлення і стало очевидним, що атом і його складові частини – це система різноманітних заряджених частинок, справжній мікросвіт. Розділ фізики, в якому вивчається склад і стан атома, по мірі накопичення наукової інформації, її досліджень і результатів експериментів, перетворився на новітню науку – атомну фізику. Вивчення хімічних перетворень елементів на ядерному рівні сформулювало ядерну хімію. Обидві науки і стали родоначальницями радіаційної хімії, основні історичні віхи створення і розвитку якої є наступні.

І попередній етап – найбільш значимі відкриття у фізиці та хімії і накопичення інформаційних даних за період ХІХ ст.– 20-і роки ХХ ст.

Дата	Головні наукові події
1801 р.	Відкриття У.Х. Волластоном ультрафіолетових променів.
1895 р.	Експериментальний доказ Ж. Перреном, що катодні промені є потоками негативно заряджених частинок.
1895 р.	Відкриття явища випромінювання X-променів В.К. Рентгеном.
1896 р.	Відкриття природної радіоактивності урану А. А. Беккерелем.
1897 р.	Відкриття електрона Дж. Томсоном і Е. Віхертом.
1898 р.	Відкриття М. Склодовською і П. Кюрі нових радіоактивних елементів – Полонію і Радію і встановлення радіоактивності Торію.
1899 р.	Доказ наявності α -частинок і β -променів Е. Резерфордом.
1900 р.	М. Склодовська і П. Кюрі довели негативний заряд β -променів. М. Склодовська першою вказала на корпускулярну природу α -променів.
1900 р.	Відкриття П. Віллардом γ -променів.
1901 р.	Відкриття фізіологічної дії радіоактивного випромінювання А. Беккерелем і П. Кюрі.

Дата	Головні наукові події
1902 р.	Постулювання О. Хевісайдом наявності йонізованого шару земної атмосфери, який відбиває електромагнітні хвилі.
1903 р.	Створення Е. Резерфордом і Ф. Содді теорії радіоактивного розпаду і формулювання закону радіоактивних перетворень.
1903 р.	Доказ Е. Резерфордом позитивного заряду α -частинок.
1905 р.	Відкриття А. Ейнштейном закону взаємозв'язку маси та енергії.
1906 р.	Відкриття Ч. Баркла характеристичних рентгенівських променів.
1908 р.	Конструювання Г. Гейгером і Е. Резерфордом приладу для реєстрації заряджених частинок, відомого як лічильник Гейгера. Удосконалення його В. Мюллером у 1928 р.
1909 р.	Встановлення природи α -частинок як двічі йонізованих атомів Гелію Е. Резерфордом і Т. Ройдсом.
1910 р.	Розробка А. Гаазом моделі атома, в якій вперше квантовий характер випромінювання було пов'язано зі структурою атома.
1910 р.	Перші визначення енергії β -частинок О. Байером та О. Ганом.
1911 р.	Побудова теорії розсіювання α -частинок, відкриття атомного ядра і створення планетарної моделі атома Е. Резерфордом.
1911 р.	Встановлення залежності між часом життя і енергією розпаду радіоактивних ядер Г. Гейгером і Дж. Неттолом (закон Гейгера-Неттола).
1912 р.	Винахід Ч. Вільсоном приладу для спостереження слідів частинок
1912 р.	Відкриття В. Гессом космічних променів.
1912 р.	Встановлення А. Ейнштейном основного закону фотохімії.
1912 р.	Відкриття ізотопів Неону Дж. Дж. Томсоном. У 1918 р. ним же доведено їх існування в продуктах радіоактивного розпаду.
1913 р.	Розробка Н. Бором першої квантової теорії атома Гідрогену.
1913 р.	Формулювання уявлення про <i>ізотопи</i> Ф. Содді та введення цього терміну.
1913 р.	Ф. Содді, К. Фаянс і А.С. Рассел незалежно один від одного встановили закономірність зміщення при радіоактивному розпаді (зараз відоме як правило Фаянса-Содді).
1913 р.	Висування гіпотез А. Ван ден Бруком: 1) про протонно-електронний склад ядер атомів, що спростовано і змінено на протонно-нейтронну теорію лише у 1932 р.; 2) заряд ядер атомів дорівнює порядковому номеру елемента (зараз протонному числу)
1913 – 1914 р.	Встановлення Г. Мозлі залежності між частотою спектральних ліній характеристичного рентгенівського випромінювання радіонукліда та його порядковим номером (закон Мозлі). Доказ гіпотези ² А. Ван ден Брука про рівність заряду атома порядковому номеру його елемента в періодичній системі.

Дата	Головні наукові події
1914 р.	Запропонування Н. Бором формули для рівнів енергії атома.
1914 р.	Відкриття протона Е. Резерфордом.
1915 р.	Удосконалення теорії атома Н. Бора і розробка квантової теорії еліптичних орбіт А. Зоммерфельдом (теорія Бора-Зоммерфельда).
1917 р.	На основі розробок італійського хіміка Д. Оддо та праць американського хіміка У. Гаркінса встановлено загальна закономірність: стабільні ядра з парним номером зустрічаються частіше, ніж з непарним (зараз відоме як закономірність Оддо-Гаркінса).
1918 р.	Відкриття Т. Стюартом ізобарів.
1920 р.	Висунення гіпотези Е. Резерфордом і У. Гаркінсом (Харкінсом) про існування нейтронів.
1920 р.	Пояснення А. Еддінгтоном енергії Сонця і зірок реакцією перетворення Гідрогену на Гелій.
1923 р.	Розвиток В.І. Вернадським ідей радіогеологічних і радіохімічних досліджень. Уявлення С.А. Щукарева про зв'язок періодичності і будови ядер атомів; формулювання ідеї нестабільності ізобарів.

II етап – зародження радіаційної хімії.

Дата	Головні наукові події
1923 р.	Експериментальний доказ А. Комптоном існування фотона і відкриття явища, яке отримало назву “ефект Комптона”.
1924 р.	Створення В. Шотткі першої теорії явищ в йонізованому газі.
1925 р.	Перші спостереження ядер віддачі і розщеплення ядра Нітрогену з одержанням фотографічних зображень процесу П. Блекеттом.
1925 р.	Створення спінової гіпотези С. Гаудсмітом і Дж. Уленбеком.
1927 р.	Визначення У. Хаустоном точного значення маси протона.
1927 р.	Відкриття Я. Клеєм широтного ефекту космічних променів.
1928 р.	Теоретичне відкриття П. Діраком античастинки електрона – позитрона.
1928 р.	Розробка Дж. Гамовим, Е. Кондоном, Р. Горні теорії α -розпаду як тунельного процесу.
1930 р.	Відкриття В. Боте і Г. Бекером випромінювання великої проникаючої здатності (нейтронів) при бомбардуванні Ве α -частинками.
1930 р.	Побудова Е. Лоуренсом в США першого прискорювача протонів – циклотрону.
1931 р.	Відкриття К. Янським космічного радіовипромінювання, що поклало початок новітньої науки – радіоастрономії.
1932 р.	Відкриття К. Андерсоном позитрона, І. та Ф. Жоліо-Кюрі – протонів віддачі і Дж. Чедвіком – нейтрона, існування якого провозували Е. Резерфорд і У. Гаркінс ще в 1920 р.

Дата	Головні наукові події
1933 р.	Одержання важкої води Г. Льюїсом і Р. Макдональдом.
1933 р.	Відкриття Б. Россі космічних злив в східно-західної асиметрії космічного випромінювання.
1934 р.	Відкриття Г.К. Юрі (США) ізотопу Гідрогену – важкого Гідрогену, ${}^2_1\text{H}$ (Дейтерію).
1934 р.	Відкриття штучної і позитронної радіоактивності Ф. та І. Жоліо-Кюрі. Відкриття Е. Фермі штучної нейтронної радіоактивності й явища уповільнення нейтронів у речовині.
1934 р.	Відкриття Д. Лі реакції захоплення нейтрона протоном з випусканням γ -кванта – т. зв. явища радіаційного захоплення.
1934 р.	Відкриття А.І. Аліхановим, А.І. Аліханьяном і М.С. Козодаєвим утворення електронно-позитронних пар в результаті внутрішньої конверсії енергії збудженого ядра.
1935 р.	Відкриття ядерної ізомерії штучних радіоізоотопів І.В. Курчатовим, Б.В. Курчатовим, Л.В. Мисовським, Л.І. Русиновим.
1937 р.	Відкриття K -захоплення електронів Л. Альваресом.
1938 р.	Виявлення Дж. Гофманом і Р. Бечером випромінювання електронів внутрішньої конверсії речовинами, які захоплюють нейтрони.
1942 р.	Виявлення сонячних космічних променів.

III етап – виникнення та розвиток радіаційної хімії.

Дата	Головні наукові події
1944 р.	Відкриття А.І. Векслером нового принципу прискорення – принципу автофазировки. Останній покладено в основу створення прискорювачів заряджених частинок – фазотрона, синхротрона, синхрофазотрона, мікротрона.
1945 р.	Створення перших атомних бомб в США, здійснення першого експериментального ядерного вибуху в пустелі Аламогордо.
1945 р.	Висування англійським ученим Ф. Хойлом гіпотези утворення зірок з дифузної матерії внаслідок гравітаційного стиснення.
1946 р.	Здійснення І.В. Курчатовим ланцюгової ядерної реакції в першому радянському ядерному реакторі.
1946 р.	Розробка американським ученим У. Ліббі радіокарбонового методу геохронології.
1946 р.	Будування першого лінійного прискорювача електронів Д. Фраєм.
1947 р.	Відкриття заряджених піонів і явища π - μ -розпаду.
1947 р.	Спорудження першого англійського ядерного реактора.
1948 р.	Спорудження першого мікротрона, ідею якого обговорював радянський фізик В.І. Векслер у 1940 р.

Дата	Головні наукові події
1948 р.	Розробка Дж. Гамовим (США) теорії синтезу хімічних елементів і теорії «гарячого Всесвіту».
1948 р.	Експериментальне виявлення β -розпаду нейтрона А. Снеллом та Л. Міллером.
1949 р.	Випробування першої радянської атомної бомби (розробка І.В. Курчатова). Пуск першого важководневого реактора (проект А.І. Аліханова).
1949 р.	Перші спостереження Р. Пенроузом надтонкої структури електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).
1950 р.	Відкриття нейтрального π -мезона (π^0) Р. Берклундом, В. Крендаллом, Б. Боймером, Г. Йорком.
1950 р.	Висування гіпотези Д. Хааром про наднові зорі як джерела космічних променів, яку підтверджено працями В. Хаякави в 1956 р.
1951 р.	Відкриття лямбда-нуль-гіперона (Λ^0) Р. Арментеросом, К. Баркером, К. Батлером, А. Кашоном і А. Чепменом
1952 р.	Відкриття ксі-мінус-гіперона (Ξ^-) Р. Арментеросом, К. Баркером, К. Батлером, А. Кашоном і К. Йорком.
1952 р.	Відкриття сигма-плюс-гіперона (Σ^+).
1953 р.	Відкриття В. Фітчем і Дж. Рейнуотером мю-мезоатомів.
1953 р.	Розробка Л.Д. Ландау і І.Я. Померанчуком теорії гальмового випромінювання електронів високої енергії в середовищах.
1954 р.	Відкриття сигма-мінус-гіперона (Σ^-) Ф. Кріком і Дж. Уотсоном.
1954 р.	Уведення в дію першої АЕС у м. Обнінську (СРСР, Д.І. Блохінцев, А.К. Красін).
1955 р.	Винахід німецьким фізиком Е. Мюллером автоіонного мікроскопу, який дозволяв бачити на поверхні металу окремі атоми.
1955 р.	Проникнення на суб'ядерний рівень: дослідження Р. Хофштадтером структури нуклонів, розподілу електричного заряду усередині нуклона і його розмірів.
1955 р.	Відкриття сигма-нуль-гіперона (Σ^0) Л. Альваресом.
1956 р.	Одержання експериментальних даних про θ - і τ -мезони Л. Альваресом, В. Фітчем і Ф. Крауфордом.
1956 р.	Відкриття антинейтрона Б. Корком, У. Вензеллом, О. Піччіоні, Г. Лембертсоном.
1958 р.	Відкриття анти-лямбда-нуль-гіперона (Λ^0) М. Бальдо-Чеоліном і Д. Праусом.
1958 р.	Відкриття Р. Мьоссбауером явища ядерного гамма-резонансу без віддачі (ефект Мьоссбауера).
1958 р.	Відкриття радіаційного поясу Землі Дж. Алленом, С.М. Ветровим, О.Є. Чудаковим.

Дата	Головні наукові події
1960 р.	Створення перших лазерів: на кристалі рубіну (Т. Мейман) і газового лазера (А. Джаван, обидва США).
1962 р.	Пуск радянських термоядерних установок ПР-5 і «Токамак-3».
1962 р.	Публікація теорії надзбуджених частинок Р.Л. Платцмана.
1963 р.	Створення М. Гелл-Манном і Г. Цвейгом кваркової моделі адронів.
1964 р.	Розробка Л.В. Келдишем теорії йонізації в сильному світловому полі.
1966 р.	Відкриття космічних мазерів.
1966-1967 р.	Пуск лінійного прискорювача електронів з енергією $21 \cdot 10^9$ еВ, м. Станфорд (Великобританія) і протонного синхрофазотрона на $76 \cdot 10^9$ еВ у м. Серпухів (колишній СРСР).
1967 р.	Відкриття Д. Белл і Е. Хьюїшем радіопульсарів (нейтронних зір).
1968 р.	Розробка Г. Венеціано моделі в теорії елементарних частинок.
1969 р.	Створення В.Л. Тальрозе (СРСР) першого хімічного лазера на реакції Гідрогену зі Флуором.
1970 р.	Відкриття Дж. Черні протонної радіоактивності, яку пророкував Б.С. Дзелепов у 1940 р.
1970 р.	Вихід у світ монографії М.М. Емануеля і Л.С. Євсєєнко «Кількісні основи клінічної онкології» з даними досліджень радіаційних наслідків у живих організмах.
1970 р.	Відкриття В.Л. Тальрозе явища наднизького зовнішнього тертя твердих тіл, яке виникає під дією опромінювання поверхні.
1970 р.	Відкриття Г.М. Флеровим елемента №105 – Дубнію.
1971 р.	Відкриття анти-омега-плюс-гіперона (м. Станфорд, США)
1973 р.	Виявлення космічного дейтерію А. Пензіасом і Р.В. Вільсоном.
1974 р.	Відкриття Г.М. Фльоровим зі співр. (СРСР) і незалежно Г.Т. Сиборгом (США) елемента №106 – Сиборгію, Sb.
1975 р.	Відкриття тау-лептона М. Перлом.
1976 р.	Відкриття М. Шварцем піонію – пов'язаний стан ($\pi\mu$). Відкриття Ю.Ц. Оганесяном зі співр. елемента №107 – Борію, Bh.
1981 р.	Використання Р.Хуком індуктивно-зв'язаної плазми як джерела збудження у мас-спектрометрії.
1981 р.	Розробка Ж. Фоссеєм теорії вільнорадикальних міграцій.
1981 р.	Винахід Г. Біннінгом і Х. Рорером (США) першого зондового скануючого мікроскопа (тунельний) з роздільною здатністю 1 нм.
1982 р.	Розробка в Інституті електрозварювання ім. Є.О.Патона електронно-променевого зварювання для робіт в умовах космосу.
1982 р.	Ядерний синтез хімічного елемента №109 Mt Мейтнерію П. Армбрустером зі співр. (Германія, Інститут важких йонів)

Дата	Головні наукові події
1984 р.	Синтез елемента №108 Нs Гасію (Хасію) (Германія, Інститут важких йонів). Елемент існував за назвою Ганій, на честь нім. радіохіміка О. Гана. Комісія IUPAC затвердила назву Гасій у 1997 р.
1984 р.	Розробка Дж. Фенном мас-спектрального метода м'якої йонізації («електроспрей»).
1985 р.	Розробка Р. Мінгосом моделі «додаткової сферичної електронної густини».
1987 р.	Розробка метода фемтосекундної спектроскопії А. Зевайлем.
1994 р.	Ядерний синтез елементу №110 Дармштадтію, Ds в Інституті важких йонів (Німеччина) С. Хофманном, В. Ніновим, Ф. Хессельбергером, П. Армбрустером, Х. Фолгером. Г. Мюнценбергом, Х. Шоттом.
1994 р.	Ядерний синтез елемента №111 Рентгенію, Rg С. Хофманном, В. Ніновим, Ф. Хессельбергером, П. Армбрустером, Х. Фолгером. Г. Мюнценбергом, Х. Шоттом, А.Г. Попеко, А.В. Єрьоміним, А.Н. Андрєєвим, С. Саро, Р. Яніком, М. Лейно в Інституті важких йонів (Німеччина).
1996 р.	Синтез елемента №112 Коперницію (Германія, Інститут важких йонів) Хофманном, В. Ніновим, Ф. Хессельбергером, П. Армбрустером, Х. Фолгером. Г. Мюнценбергом.
1998 р.	Синтез елементів №113 і №114. Досі незалежними дослідженнями підтверджено відкриття тільки елемента під №114. Відкриття прискорення розширення Всесвіту.
2000 р.	Синтез елементів №№ 115, 117, 118 в Інституті ядерних досліджень, м. Дубна (Росія) й елемента №116 (сумісно науковцями м. Дубна, Росія і м. Лівермор, США).
2000 р.	Перші спостереження τ -нейтрино (лабораторія Е. Фермі).
2001 р.	Рішення проблеми сонячних нейтрино з реєстрацією їх 3-х типів.
2006 р.	Встановлення верхніх меж для мас мюонного і τ -нейтрино 190 кеВ і 18,2 МеВ, відповідно.
2007 р.	Впровадження атомної силової мікроскопії (AFM) для ідентифікації окремих типів атомів поверхні – технології атомного рівня.
2009 р.	Пуск Великого адронного колайдера (прискорювача заряджених частинок на зустрічних пучках для розгону протонів і важких йонів) у Науково-дослідному Центрі ЄС у Швейцарії.

Якщо ви будете поповнювати ваш словник п'ятю словами на місяць, то вже через рік ваші друзі промовлять: а кого він, власне кажучи, із себе корчить?

Американська мудрість

1.2. ОСНОВНА ТЕРМІНОЛОГІЯ І ПОНЯТТЯ РАДІАЦІЙНОЇ ХІМІЇ

Радіоактивністю (від грецьк. $\rho\alpha\delta\iota\omicron\sigma$ – промінь) називається явище самодовільного розпаду ядер деяких хімічних елементів з виділенням йонізуючого випромінювання у вигляді α - або β -частинок, нейтронів, протонів, γ -променів тощо та ядер інших атомів, стабільних або нестабільних.

Причина радіоактивності багатьох елементів пов'язана зі співвідношенням кількості нейтронів і протонів в ядрах, тобто з будовою атомних ядер. Стабільність атомного ядра залежить від суворо впорядкованого розташування протонів і нейтронів. Електрично заряджені протони у середині ядра повинні чергуватись з нейтронами, уникаючи близькості однойменних зарядів.

Ключовим поняттям нейтронно-протонної теорії атомного ядра є **нуклони** – це сукупність ядерних частинок ядра, тобто сума протонів і нейтронів, які складають атомне ядро, являє собою **нуклонне число**, або **масове число**, яке позначається арабськими цифрами зверху ліворуч від символу елемента і дорівнює його відносній атомній масі. Гіпотезу про протон і нейтрон як два зарядові стани однієї частинки – нуклона, вперше висунув В. Гейзенберг (1932 р.)

Термін «**нуклід**» використовується для опису будь-яких атомних структурних одиниць, звичайно ним позначають атомні ядра таким чином:

НУКЛОННЕ ЧИСЛО СИМВОЛ, напр., $^{12}_6\text{C}$, відносна атомна маса якого дорівнює

12,011. Відносна атомна маса елемента звичайно не є цілим числом, тому що елемент являє собою суміш ізотопів. **Протонне число** (заст. порядковий номер, зараз цей термін не рекомендується вживати) – це кількість протонів в ядрі атома, його позначка арабськими цифрами знизу ліворуч від символу елемента. **Радіонуклід** – це нуклід з нестабільним ядром.

Ізотопи (від грецьк. $\iota\sigma\omicron\zeta$ – однаковий, $\tau\omicron\pi\omicron\zeta$ – місце) – це нукліди одного і того ж елемента з однаковим протонним числом, але з різними масовими (нуклонними) числами, напр., ізотопи Карбону: $^{12}_6\text{C}$ і $^{14}_6\text{C}$; ізотопи Гідрогену: ^1_1H – Протій; ^2_1H – Дейтерій (символ D); ^3_1H – Тритій (символ T). В періодичній системі елементів ізотопи займають одну клітинку.

У природі існують лише 22 хімічних елементи з непарними порядковими номерами і непарними масовими числами, які складаються лише з

одного ізотопу, це *моноізотопні*. або *чисті* елементи. До них належать F, Na, Al, V, Mn, Au та ін.

Елементи, які мають 2 і більш ізотопів, називаються *поліізотопними*, або *змішаними*.

Ядра ізотопів можуть бути стійкими (стабільними) або радіоактивними. Для елементів з *малим масовим числом* характерні стабільні ізотопи, а у випадку присутності в суміші радіоактивного ізотопу, його вміст дуже малий; так, Карбон існує у вигляді стабільного ^{12}C і радіоактивного ^{14}C ізотопів зі вмістом 98,8926% і 1,1080 %, відповідно

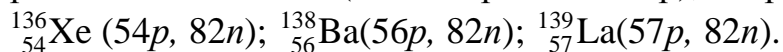
Встановлено, що стабільні ізотопи зустрічаються у всіх парних і більшості непарних елементів з атомними номерами ≤ 83 . Зазвичай число стабільних ізотопів у парних елементів може досягати 10, напр., це Станум; у непарних елементів – не більш двох стабільних ізотопів. Відомо близько 280 стабільних і більш як 2000 радіоактивних ізотопів у 110 природних і штучно одержаних елементів. На рис. 1.1 показано, що стабільні ізотопи елементів існують лише при певному співвідношенні числа протонів до числа нейтронів, яке має достатньо вузькі межі.

Стабільність ядер визначається *параметром Бора* за формулою: $\frac{Z^2}{A_r} < 33$, якщо кількість протонів і нейтронів в ядрі є приблизно однаковою. Таким чином, всі елементи періодичної системи з порядковими номерами $Z > 83$ (після Бісмуту), а також штучно отримані Технецій (Tc, №43) і Прометій (Pm, №61) є радіоактивними.

Існують і інші співвідношення між числом протонів і нуклонним числом, що призводить до таких різновидів атомів, як ізобари і ізотони.

Ізобари (від грецьк. ισοζ – *однаковий*, $\beta\rho\rho\zeta$ – *вага*) – це атоми елементів з різним числом протонів і нейтронів в ядрі, але однакоим нуклонним числом, зазвичай, це – сусідні елементи в періодичній системі, напр., $^{40}_{18}\text{Ar}(18p, 22n)$; $^{40}_{19}\text{K}(19p, 21n)$; $^{40}_{20}\text{Ca}(18p, 20n)$.

Ізотони (від грецьк. ισοζ – *однаковий*, $\tau\omicron\nu\omicron\zeta$ – *напруга, притиск*) – це атоми елементів з однакоим числом нейтронів, але з різними масовими числами і протонними числами (тобто зарядами ядер), напр.:



Навпаки, у випадку важких ядер при збільшенні заряду ядра й перевищенні кількості нейтронів у порівнянні з числом протонів, ядра набувають радіоактивності і для них $\frac{Z^2}{A_r} > 33$.

Існують наступні **види радіоактивності**, які супроводжуються викидом енергії.

1. У випадку надлишку нейтронів у ядрі відбувається їх розпад з відлітанням з ядра β^- -частинок (електронів) згідно рівняння: $^1_0n \rightarrow ^1_1p + \beta^- + \bar{\nu}$.

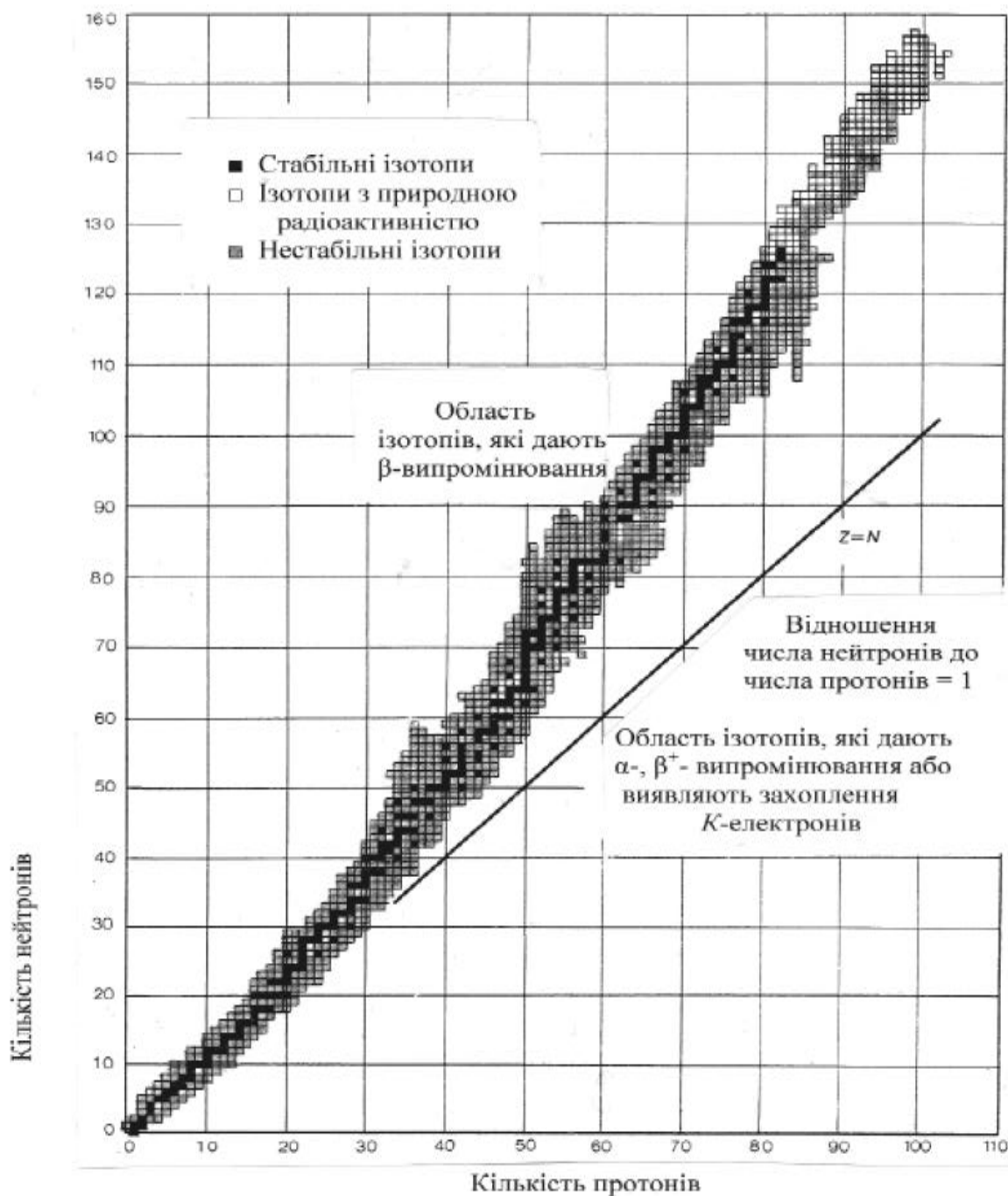
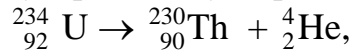


Рис. 1.1. Область стабільних атомних ядер.

В результаті процесу, який називають *електронною радіоактивністю*, зменшується кількість нейтронів і збільшується кількість протонів, але їх сума залишається сталою. Частину енергії, яка виділяється при β^- -розпаді, захоплює елементарна частинка антинейтрино – це античастинка нейтрино. Нейтрино ν і антинейтрино не мають маси спокою, але мають різні спіни. Якщо β^- -розпаду підлягає радіоактивний елемент, то заряд ядра нового елемента буде більшим на одиницю, а масове число не зміниться. В періоді-

дичній системі Д.І. Менделєєва елемент, який утворюється, зміститься на одну клітинку у правий бік відносно батьківського елемента (в літературі також зустрічається термін материнського), тобто результатом електронної радіоактивності є утворення **ізобарів**: ${}_{19}^{42}\text{K} \rightarrow {}_{20}^{42}\text{Ca} + \bar{\nu} + \beta^{-}$

2. У випадку надлишку протонів у ядрі йде процес їх зменшення за реакцією:



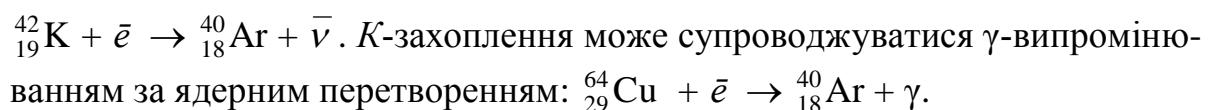
з виділенням α -променів (${}^4_2\text{He}$), однак, сума протонів і нейтронів також зменшується. Такий процес спостерігається при розпаді важких ядер і носить назву α -розпаду з одержанням ізотопу нового елемента, масове число якого зменшено на 4 одиниці, а заряд на дві. Розташування нового елемента буде зміщено відносно материнського на дві клітинки вліво в періодичній системі Д.І. Менделєєва.

3. При *позитронному розпаді* йде випромінювання позитронів. позначка β^{+} (${}^0_{+1}\beta$, або e^{+}) – античастинок електронів, які дорівнюють їм за масою, однак несуть позитивний заряд. В основі такого розпаду лежить перетворення протона на нейтрон, яке супроводжується додатковим виділенням нейтрино за схемою: ${}^1_1\text{p} \rightarrow {}^1_0\text{n} + \beta^{+} + \nu$.

В результаті позитронного розпаду елементів, в ядрах яких нейтронів менше, ніж протонів, утворюється новий елемент з розташуванням в періодичній системі на одну клітинку у лівий бік від вихідного, оскільки при β^{+} -розпаді відбувається зменшення заряду ядра атома материнського елемента на одиницю при незмінному масовому числі. Прикладом цього виду розпаду є перетворення Фосфору-30 на його ізобар, Силіцій-30, за схемою: ${}_{15}^{30}\text{P} \rightarrow {}_{14}^{30}\text{Si} + \bar{\nu} + \beta^{+}$. Елементарна частинка позитрон вперше відкрито К. Андерсоном у магнітному полі за допомогою камери Вільсона у космічних променях у 1932 р.

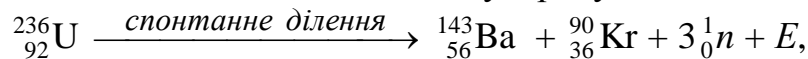
4. *Електронне захоплення*, або *K-(L)-захоплення* теж належить до основних видів радіоактивного розпаду; його сутність полягає в захопленні ядром електрона з найближчих *K* і *L*-рівнів і реакції протона і електрона з перетворенням їх на нейтрон згідно зі схемою: $p + \bar{e} \rightarrow n$.

Цей процес супроводжується зменшенням заряду ядра, але масове число не змінюється. При такому виді розпаду, який характерний для елементів з дефіцитом нейтронів в ядрі, елемент перетворюється на новий, зміщений у лівий бік на одну клітинку в періодичній системі елементів. Його прикладом може бути *K(L)*-захоплення ядром Калію за схемою:



5. *Спонтанний поділ*, або *самодовільний розпад* – це поділ важкого ядра на дві (три, максимум чотири) нерівні частини (уламки). Зазвичай

вони є ізотопами елементів середини періодичної системи. Спонтанне ділення супроводжується викидом нейтронів і виділенням величезної енергії (близько 200 МеВ). Цей вид характерний для Урану і трансуранових елементів, але відбувається дуже рідко, оскільки α -розпад більш імовірний для ядер ${}_{92}^{238}\text{U}$, ${}_{90}^{232}\text{Th}$, ${}_{92}^{235}\text{U}$. Прикладом спонтанного поділу може бути реакція нестійкого і здатного до ділення ізотопу Урану-236:



де E – енергія радіоактивного розпаду.

Активність речовини, що містить ядра атомів радіоактивних елементів, визначається числом розпадів за одиницю часу (зазвичай за 1 с):

$$A_i = \frac{dN_i}{d\tau}, \quad (1.1)$$

де N_i – число ядер радіоактивного елементу, τ – час.

Одиницею активності є *бекерель*: 1 Бк дорівнює 1 розпаду за секунду (1Бк = 1 с⁻¹). Вживають також позасистемну одиницю *кюри* – це радіоактивність 1 г Радію ${}_{88}^{226}\text{Ra}$. 1 Ки = 3,7·10¹⁰ Бк, або 3,7·10¹⁰ розпадів за секунду.

Питома активність, позначка a_m , – це активність одиниці маси радіоактивної речовини, тобто відношення радіоактивності речовини до її маси:

$$a_m = \frac{A}{m}, \quad (1.2)$$

де m – маса. Розмірність питомої активності – Бк/кг, Бк/г, Ки/г тощо. Застаріли одиниці «еман», «махе», «стронцієва», «цезієва», «третієва одиниця» зараз вживати не рекомендують. Радіоактивність або питома радіоактивність, у принципі, змінюються з часом.

Стала радіоактивного розпаду, λ – це частка ядер атомів радіоактивного елементу, що розпадаються за одиницю часу:

$$\lambda = - \frac{dN}{N_0 d\tau}, \quad (1.3)$$

де dN – кількість радіоактивних атомів, які розпались за час $d\tau$,

N_0 – кількість радіоактивних атомів у початковий момент часу;

$d\tau$ – проміжок часу розпаду радіоактивних атомів.

Ця величина є однозначною характеристикою даного ізотопу радіоактивного елемента, не залежить від будь-яких зовнішніх або внутрішніх факторів і не змінюється з часом. Розмірністю сталої радіоактивного розпаду є с⁻¹.

Значення λ пов'язане з періодом напіврозпаду $T_{1/2}$, відношенням:

$$\lambda T_{1/2} = \ln 2 = 0,6931. \quad (1.4)$$

Період напіврозпаду ($T_{1/2}$) – це проміжок часу, за який підлягає розпаду половина ядер радіоактивного ізотопу. Він дорівнює:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda} . \quad (1.5)$$

Розмірність періоду напіврозпаду – с, хв, доба, рік; наприклад, $T_{1/2}(^{218}\text{Po}) = 3,05$ хв, а $T_{1/2}(^{238}\text{Np}) = 2,11 \cdot 10^6$ років.

Середній термін життя ($\bar{\tau}$) радіоактивного елемента визначається

виразом:
$$\bar{\tau} = \frac{1}{\lambda} , \text{ отже } \bar{\tau} = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} . \quad (1.6)$$

Йонізуюче випромінювання (ЙВ) являє собою потоки елементарних часток, електромагнітних хвиль і легких йонізованих атомів з досить великою кінетичною енергією, які супроводжують радіоактивні перетворення. ЙВ має другу назву – *проникаюча радіація*, оскільки вона має високу енергію, яка перевищує енергію зв'язків окремих атомів і молекул в будь-якій речовині живої і неживої природи і, в залежності від величини енергії, вона проникає усередину атомів на різну глибину об'єкта, який опромінюється. Мінімальна енергія випромінювання, яку потребує йонізація, становить 10–15 еВ, а середня енергія – 34 еВ.

Види йонізуючого випромінювання. Йонізуюче випромінювання поділяють на 2 типи: **електромагнітне й корпускулярне.**

Електромагнітне – це рентгенівські промені, γ -промені радіоактивних ізотопів та гальмове випромінювання, які виникають при проходженні крізь речовину сильно прискорених заряджених частинок. Фотони, рентгенівські і γ -промені мають найбільшу проникаючу здатність. Не маючи маси спокою і не володіючи зарядом, вони безперешкодно проникають углиб будь-якої тканини; так, γ -промені можуть проходити крізь шар металу завтовшки 0,1 м. Їх пробіг залежить від густини речовини і енергії падаючих фотонів.

Решта видів йонізуючої радіації мають *корпускулярну* природу і є елементарними ядерними частинками. Більшість з корпускул – заряджені.

- ❖ **Негативні β -частинки** – β^- (${}_{-1}^0\beta$, e^-), тобто потік електронів з проникаючою здатністю 0,01 м.
- ❖ **Позитивні α -частинки (геліони)** – це ядра атома Гелію ${}^4_2\text{He}$ з низькою проникаючою здатністю 0,01 мм, однак під їх дією виникає інтенсивна йонізація і збудження молекул середовища.
- ❖ **Нейтрони, n** – ядерні частинки, які не мають заряду, але опосередковано теж викликають сильну йонізацію середовища.
- ❖ **Позитрони** – позитивні частинки β^+ , тобто потік античастинок електрона, які також позначаються ${}^0_{+1}e$, або e^+ . Приклад утворення позитронів, розпад ізотопу Нітрогену: ${}^{13}_7\text{N} \rightarrow {}^0_{+1}e + {}^{13}_6\text{C}$.
- ❖ **Позитивні протони (протій)**, тобто ядра атома Гідрогену, позначка ${}^1_1\text{H}$, або 1_1p , спрощена p , також зустрічається в літературі H^+ .

- ❖ **Позитивні дейтрони** – ядра Дейтерію ${}^2_1\text{D}$, або D^+ ; також можливий символ ${}^2_1\text{H}$ – ізоотопу Гідрогену.
- ❖ **Важкі йони** – прискорені ядра інших елементів, наприклад, уламки розпаду ядер урану і трансуранових елементів (зазвичай у вигляді змішаного нейтронного, n -випромінювання та γ -променів).

Як відомо, найбільш поширеними видами радіації є: α -, β - та γ -випромінювання. Однак, в останні роки активно стали вивчати негативні π -мезони у зв'язку з перспективою їх використання в променевої терапії пухлин (див. розділ 1.4).

Дефект маси (Δm) – це зменшення маси протонів і нейтронів при утворенні атомного ядра в порівнянні з сумою мас протонів і нейтронів, які складають це ядро.

Розрахунок дефекту маси для ядра атома Гелію (геліона), яке складається з двох нейтронів і двох протонів: величини мас частинок згідно з табл. 1.1 складають молярну масу $1,007805 \cdot 2 + 1,008665 \cdot 2 = 4,03194$ г. Молярна маса ядра атома Гелію дорівнює $4,001506$ г/моль. Тоді Δm становить: $\Delta m = 4,03194 - 4,001506 = 0,030434$, що в перерахунку на одиницю маси, дорівнює: $\Delta m/N_A = 0,030434 : 6,023 \cdot 10^{23} = 5,056 \cdot 10^{-26}$ г, де N_A – число Авогадро, тобто 1 моль ядер атомів Гелію містить $6,023 \cdot 10^{23}$ ядер.

Оскільки маса є еквівалентною енергії, то Δm дає можливість розраховувати енергію, яка виділяється при утворенні ядер з протонів і нейтронів. Вона є величезною і, очевидно, і є мірою міцності ядра.

Спорідненість до електрона – це енергія, яка виділяється або поглинається при утворенні аніонів, тобто при приєднанні електрона до нейтрального субстрату (молекули, атома, будь-якої нейтральної частинки) Її величина характеризує неметалеві властивості елементів, позначка E_e .

1.2.1. Характеристики, параметри і розмірності йонізуючого випромінювання

Головними параметрами взаємодії ЙВ з речовиною середовища є передана енергія, поглинена доза випромінювання, потужність поглиненої дози випромінювання, керма, потужність керми, експозиційна доза фотонного випромінювання, потужність експозиційної дози та деякі інші.

Еквівалентна доза випромінювання (H) – дорівнює добутковій дозі випромінювання (D) на коефіцієнт якості (q), одиниця вимірювання – Зв (зіверт), $1 \text{ Зв} = 1 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$:
$$H = q \cdot D. \quad (1.7)$$

Застарілою одиницею еквівалентної дози випромінювання є бер – біологічний еквівалент рентгену: $1 \text{ бер} = 10^{-2} \text{ Зв}$.

Коефіцієнт якості q характеризує відносний біологічний вплив певного випромінювання в порівнянні з рентгенівським і γ -випромінюванням. Для рентгенівського і γ -випромінювання $q = 1$, для теплових нейтронів

$q = 3$, а для нейтронів з енергією 0.5 MeV $q = 10$. Значення коефіцієнта якості для різних видів випромінювань встановлюються законодавством.

Експозиційна доза фотонного випромінювання (D_B) – відношення сумарного заряду dQ всіх йонів одного знаку, створених в елементарному об'ємі повітря рентгенівським і/або γ -випромінюванням, до маси повітря в зазначеному об'ємі, Кл/кг:

$$D_B = dQ/dm \quad (1.8)$$

Крім вищевказаної одиниці експозиційної дози в системі СІ, у науковій і навчальній літературі, а також на практиці часто використовується позасистемна одиниця виміру – рентген (Р); співвідношення між ними є наступні:

$$1 \text{ Р} = 2.58 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/кг}; 1 \text{ Кл/кг} = 3.876 \cdot 10^3 \text{ Р}.$$

Експозиційна доза визначається за йонізацією повітря: $D_B = NE_i/m_V$, де N – число йонів одного знака; E_i – енергія йонізації (від англ. *ionisation*) однієї пари йонів в повітрі; m_V – маса повітря об'єму повітря V .

Поглинена доза і експозиційна доза мають різний фізичний зміст. Експозиційна доза характеризує передану фотонами енергію зарядженим часткам, які виникли в середовищі, що опромінюється, іншими словами, це електричний заряд, створений йонізацією.

Потужність експозиційної дози фотонного випромінювання (X) – це збільшення експозиційної дози за одиницю часу, $\text{А} \cdot \text{кг}^{-1}$ (ампер на кг):

$$X = dD_B/\tau. \quad (1.9)$$

Позасистемна одиниця потужності експозиційної дози – $\text{Р} \cdot \text{с}^{-1}$; $1 \text{ А} \cdot \text{кг}^{-1} = 3.88 \cdot 10^3 \text{ Р} \cdot \text{с}^{-1}$.

Енергія активації, E_a – це середня надлишкова енергія зовнішнього джерела, яку необхідно додати реагенту для подолання енергетичного бар'єра між основним і кінцевим станом, здібним до реакційних перетворень, одиниця вимірювання – Дж.

Енергія йонізації, E_i – мінімальна енергія, яка потрібна для відщеплення електрона від молекули за її межі, Дж.

Керма (K – початкові літери англійського словосполучення **kinetic energy released in matter) – кінетична енергія, що виділилася в одиниці маси системи, яка опромінюється у полі побічно йонізуючого випромінювання, тобто це кінетична енергія заряджених часток, що звільнилися:**

$$K = dE_N/dm. \quad (1.10)$$

Керма містить у собі повну енергію вторинних заряджених часток, у тому числі і тій частині, що витрачається на гальмове випромінювання. Фізичний зміст керми і дози випромінювання є різним; одна з відмінностей керми від поглиненої дози полягає в тому, що доза формується за рахунок енергії заряджених часток, переданої в результаті зіткнень з атомами середовища. Як приклад може служити розходження між кермою і поглиненою дозою фотонного випромінювання середньої енергії в матеріалах із легких атомів, що становлять 0,5% на користь керми.

Потужність керми (K_o) – це збільшення керми за одиницю часу, одиниці виміру Гр/с: $K_o = dK/dt$. (1.11)

Переданою енергією називається різниця між сумарною енергією всіх часток, що входять у даний об'єм речовини, і сумарною енергією всіх часток, що покидають цей об'єм, Дж.

Поглинена доза випромінювання (D) – це енергія ЙВ, яка поглинена речовиною, що опромінюється, і розрахована на одиницю його маси: $D = dE/dm$, (1.12)

де dE – енергія, передана випромінюванням речовині в елементарному об'ємі; dm – маса цього об'єму. Доза може бути визначена за ослабленням потоку часток, що пройшли крізь порожній осередок (Φ_o), а потім крізь середовище речовини, що опромінюється, з щільністю ρ і товщиною x (Φ):

$$D = \frac{(\Phi_o - \Phi)}{\rho} x \quad (1.13)$$

Одиницею виміру дози в системі СІ є “грей” (Гр, або міжнародний варіант Gy), що дорівнює поглиненій дозі випромінювання, яка відповідає енергії 1 Дж ЙВ будь-якого виду і передається опроміненій речовині масою 1 кг. Застаріла одиниця виміру дози – рад (від початкових літер англійських слів *radiation absorbed dose*) співвідноситься з нововведеним у 1982 р. греєм наступним чином: 1 рад = 10^{-2} Гр; 1 Гр = 100 рад.

Припустимою одиницею виміру вважається еВ/г, враховуючи, що 1 Гр = $6.241 \cdot 10^{15}$ еВ/г.

Потужність дози (P) – це швидкість накопичення поглиненої дози випромінювання (збільшення) за одиницю часу, Гр·с⁻¹:

$$P = D/\tau \quad (1.14)$$

Радіаційне поле – це область поширення ЙВ, кількісними характеристиками якого є:

- ❖ **потік часток** ($\Phi = dN/d\tau$) – число часток, що проходять крізь дану площу за одиницю часу, с⁻¹;
- ❖ **густина потоку частинок** ($\phi = d\Phi/dS = dN/\tau dS$) – величина потоку, яку віднесено до одиниці площі, $n/\text{см}^2$ або для інтервалу часу $n/\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;
- ❖ **потік енергії ЙВ** ($F_{\text{ЙВ}} = dE/d\tau$) – добуток потоку частинок на середню енергію кожної частинки, або величина, яка дорівнює відношенню енергії, перенесеної йонізуючим випромінюванням крізь деяку площу поверхні, до часу, за який переноситься ця енергія, Дж·с⁻¹, Вт;
- ❖ **густина потоку енергії ЙВ** ($\Psi = dF_{\text{ЙВ}}/dS$) – сумарна енергія випромінювання, віднесена до площі поверхні, перпендикулярної до його напрямку, Вт·м⁻².
- ❖ **лінійна передача енергії** (ЛПЕ, в англійському варіанті – LET, linear energy transfer), тобто енергія, що передана середовищу йонізуючою частинкою в заданій окрузі її траєкторії на одиницю довжини, еВ/нм.

Радіаційно-хімічний вихід (G) – кількісна характеристика дії ЙВ; це число молекул або інших часток в опроміненій речовині, що утворилися або будь-яким способом змінилися, на 100 еВ поглиненої енергії, моль/Дж. Позасистемними одиницями виміру є молек./100 еВ.

Співвідношення між ними: 1 молек./100 еВ = 0.10364 мкмоль/Дж. Уживаними є обидві зазначені одиниці. В даний час прийнята система написання G , при якій у круглих дужках вказується формула речовини, що терпить радіаційно-хімічні перетворення. Так, запис $G(\text{Gd}^{3+})$ вказує кількість йонів Гадолінію, що утворюються при поглинанні системою ЙВ енергії 100 еВ. Якщо певна речовина при опроміненні розкладається або перетворюється на іншу речовину, то в дужках ставиться знак мінус, наприклад, $G(-\text{CH}_3\text{OH})$.

Величина G залежить від типу радіаційно-хімічної реакції. Так, для неланцюгових реакцій вихід невеликий < 20 молек./100 еВ. У випадку ланцюгового характеру реакції G може досягати десятків і сотень тисяч молекул на 100 еВ ЙВ. Для розрахунку G необхідно знати дозу і концентрацію змінюваної речовини; зазвичай використовують для розрахунку наступну формулу:

$$G = (N/D) \cdot 100, \quad (1.15)$$

де N – число молекул продукту в даному об'ємі речовини; D – доза в даному об'ємі (eB). Якщо концентрація речовини виражена в моль/л, а доза в Гр, то формула для розрахунку набуває вигляду:

$$G = (cN_A) \cdot 100 / (1000 D f \rho),$$

де N_A – число Авогадро ($6.022 \cdot 10^{23}$ молек./моль);

ρ – густина системи, що опромінюється, г/см³;

f – коефіцієнт переходу від еВ до Гр ($f = 6.241 \cdot 10^{15}$ еВ/Гр).

Підставив вищевказані значення f і N_A , одержуємо формулу:

$$G = 9.65 \cdot 10^6 c / (\rho D),$$

де D у Гр. Якщо доза виміряна у позасистемних одиницях, то формули змінять цифровий коефіцієнт, наприклад, у випадку рад або еВ/г маємо:

$$G = 9.65 \cdot 10^8 \cdot c / \rho D \quad \text{або} \quad G = 6.022 \cdot 10^{22} \cdot c / \rho D.$$

Радіаційно-хімічний вихід впливає на концентрацію продуктів радіолізу c , створюваних дозою ЙВ в об'ємі V :

$$G = c \cdot N_A \cdot V / E \quad (1.16)$$

Співвідношення між повною енергією (E) й імпульсом (p) релятивістської частки з масою спокою m матиме вигляд:

$$E^2 - p^2 c^2 = m^2 c^4. \quad (1.17)$$

Імпульс, переданий атому в результаті бомбардування електронами, розраховують за формулою:

$$p = \frac{\sqrt{(h\nu)^2 + 2m_e c^2 (h\nu - E)}}{c}. \quad (1.18)$$

*Якщо я б міг запам'ятати назви усіх
елементарних частинок, я б став ботаніком.
Енріко Фермі*

1.3. ЕЛЕМЕНТАРНІ ЧАСТИНКИ

Після встановлення складу атома (електронна хмара і ядро – значно менший простір, зайнятий протонами і нейтронами) довгий час здавалося, що це – остаточна модель атома і його ядра. Однак, подальші дослідження дозволили встановити, що атомні ядра можуть випромінювати близько 30 різних видів частинок, які можуть бути одержані й іншими методами. Але, найімовірніше, і вони не остаточні, і попереду на вчених чекають відкриття нових елементарних частинок, новітніх таємниць мікросвіту.

Деякі елементарні частинки, існування яких є загально визнаним, є достатньо стійкими, але інші – здатні існувати лише протягом дуже коротких проміжків часу порядку мікро- і наносекунд ($1 \text{ нс} = 10^{-9} \text{ с}$). Відомості про фундаментальні субатомні частинки наведені у табл. 1.1.

В залежності від маси всі елементарні частинки поділяють на 4 типи, з існуванням усередині кожного типу широких меж змін заряду, маси, стабільності. **Фотон**, який має нульову масу, являє собою окремий вид частинок, це – квант електромагнітного поля; існування фотонів вперше довів А. Комптон у 1922 р.

І. Лептони (від грецьк. *λεπτός* – легкий) – елементарні частинки зі спіном $1/2$, які не беруть участі в сильній взаємодії. Спін (від англ. *spin* – обертання) – це власний момент кількості руху, який має квантову природу і не пов'язаний з рухом частинки як цілого; може бути цілим або напівцілим. Окрім безпосередньо лептонів, існують антилеptonи – дуже нестабільні частинки; їх можна розглядати як “дірки”, з яких утворюються відповідні їм звичайні лептони. Ці дірки мають таку ж саму масу, як і аналогічні їм частинки, але відрізняються від них “негативною” енергією, протилежним зарядом, а також магнітними властивостями.

Найбільш вивченою частинкою серед лептонів є електрон, позначка e , відкритий Джозефом Дж. Томсоном у 1897 р. Це стабільна негативно заряджена частинка з дуже малою масою $9 \cdot 10^{-28}$ г, структурний компонент атомів, який складає їхню оболонку, обертається навколо його ядра й бере участь у електромагнітних, гравітаційних і слабких взаємодіях.

Слабкі взаємодії – це фундаментальні взаємодії, в яких беруть участь усі елементарні частинки, вони сильніші, ніж гравітаційні, обумовлюють більшість розпадів елементарних частинок та ін. процеси, напр., взаємодію нейтрино з речовиною.

Серед лептонів присутні нейтрино (від італ. *neutrino* – зменшувальне від нейтрон), символ ν , це – елементарні частинки з нульовою масою і спіном $1/2$, які з речовиною взаємодіють слабо, але беруть участь у гравіта-

ційних і слабких взаємодіях. Перші гіпотези про існування істинного нейтрино розглянули В. Паулі (у 1930–1933) й Е. Майорана (1937 р.); у 1938 р. А. Аліхановим і А. Аліханяном було запропоновано метод його виявлення. Наявність нейтрино підтверджено Д.С. Алленом шляхом виміру імпульсу віддачі ядра ${}^7\text{Li}$ при $\bar{\nu}$ -захваті на ядрі ${}^7\text{Be}$ (1942 р.).

Антинейтрино зареєстрували у 1956 р. Ф. Райнес і К. Коен: він відрізняється від нейтрино напрямком руху спіну. Відмінність електронного, ν_e (або ν^0), і мюонного нейтрино, ν_μ (або $\nu^{0'}$), доведено Л. Ледерманом у 1962 р.). Обидва види мають свої власні античастинки – антиелектронне нейтрино $\bar{\nu}_e$ (або $\bar{\nu}^0$) і антимюонне нейтрино $\bar{\nu}_\mu$ ($\bar{\nu}^{0'}$).

Мюон, позначка μ , був відкритий С. Недермейєром, К. Андерсенем, Д. Стритом і Е. Стивенсоном у космічних променях у 1947 р.; це нестабільна частинка з позитивним μ^+ або негативним μ^- зарядом і напівцілим спіном, величину його маси у електронних одиницях маси див. табл. 1.1.

Серед лептонів одним з останніх відкрито τ -лептон.

II. Мезони (від грецьк. *μεζοζ* – середній) – нестабільні елементарні частинки з помірною масою і нульовим або цілим спіном; вони не мають баріонного заряду. До мезонів належать K -, π -мезони і деякі резонанси. Мезони є носіями ядерних сил. Мезони як кванти ядерного поля вперше проковував Х. Юкава у 1935 р. Досліджуючи треки космічних променів, С. Пауелл, Д. Перкінс, Д. Оккіаліні відкрили перший позитивно заряджений π -мезон – *пйон* (1947 р.). Нейтральний π -мезон відкрито у 1950 р.

III. Баріони (від грецьк. *βαρυζ* – важкий) – “важкі” елементарні частинки з напівцілим спіном і масою, не меншою за масу протона, які беруть участь в усіх відомих фундаментальних взаємодіях. До баріонів належать нуклони, гіперони і багато так зв. *резонансів*, а також важкі субатомні частинки, більшість з яких є дуже нестійкими.

IV. Гіперони (від грецьк. *υπερ* – понад) – нестабільні баріони з масами, більшими за масу нейтрона і з більшим часом життя в порівнянні з ядерним часом; вони мають особливу внутрішню характеристику – дивовижність. До них належать гіперони лямбда Λ , сигма Σ , кси Ξ , омега Ω .

Відомо, що т. зв. *гіперядра* містять разом з нуклонами гіперони. Гіперядра були відкриті у 1953 р. М. Данишем і Є. Пневським.

Між цими типами частинок можливі найрізноманітніші переходи, що спрямовані у бік зменшення маси частинок: від баріонів до мезонів, а від останніх – до лептонів або фотонів. Важливою властивістю частинок є явище *анігіляції* – їх сполучення і взаємознищення, напр., електрон і позитрон анігілюють з утворенням двох фотонів: $e^- + e^+ \rightarrow 2\gamma$.

На завершення цього підрозділу треба відзначити, що елементарні частинки, які беруть участь в *сильній взаємодії*, об'єднують під егідою **адронів**, включаючи баріони, всі резонанси і мезони. Адрони є складовою частиною **адронних атомів**, тобто атомоподібних систем, в яких позитивно зарядже-

не ядро за рахунок сил електростатичного притягання пов'язане з негативним адроном (π^- , К-мезони, резонанси, антипротон і т. д.). Адронні атоми зазвичай утворюються під час процесів гальмування негативного адрону в речовині. Кваркова модель адронів була запропонована у 1963 р. Мюрреєм Гелл-Манном і Георгом Цвейгом. Гіпотетичні “цеглинки”, з яких, можливо, побудовано багато відомих елементарних частинок, отримали назву **кварків**. Ця гіпотеза-модель виникла із сукупності фактів проте, що деякі властивості елементарних частинок мають певні закономірності. Назву «кварк» взято амер. фізиком М. Гелл-Маном з роману Дж. Джойса «Поминання Фінегана», під яким розуміють щось невизначене. З фізичної точки зору кварк – гіпотетична фундаментальна частинка з електр. зарядом < 1 , дробовим баріонним зарядом, $1/2$ спіном, припускають, що її діаметр 10^{-20} м, тобто це – найменша частинка речовини, з різновидів якої побудовані ін. відомі елементарні частинки – адрони. Припускають відповідність передбачуваних видів кварків античастинкам, тобто антикваркам. Експериментальних доказів існування **К**. і антикварків поки немає. Вважають, що при народженні Всесвіту за повної відсутності речовини в розжареному просторі, що клекодав, **К**. утворились першими. Кварки класифікують за літерними символами *u, d, s, c, b, t* і розрізняють не тільки за спіном, електр. і баріонним зарядом, а й за наступними параметрами: дивовижністю (позначка *S*, значення $-1, 0, +1$), чарівністю (*C*; $-1, 0, +1$), красою (*B'*; $-1, 0, +1$), кольором (*r* – червоні, *y* – жовті, *v* – фіолетові) і квантовим числом (*T'*; $-1, 0, +1$). Значення параметрів антикварків – протилежні.

Відносно **резонансних** частинок, то треба визначити їх як адрони, які можуть розпадатися за рахунок *сильної взаємодії* і існують дуже короткий час у діапазоні 10^{-22} – 10^{-24} с. Дельта-резонанс (позначка Δ -) – збуджений стан нуклона, був відкритий Е. Фермі зі співр. (1951) під час піон-протонних сутичок, роком пізніше ця ж група експериментально спостерігала адронний резонанс (Δ -1232) у *pp*-сутичках.

Сильна взаємодія – найсильніша взаємодія з фундаментальних взаємодій елементарних частинок, яка перевищує електромагнітну близько в 100 разів при радіусі дії 10^{-15} см, а її окремий випадок – ядерні сили.

Інша нерозв'язана проблема в цієї області є існування **гравітону** – гіпотетичного кванта гравітаційного поля, аналога фотона в теорії випромінювання. Гравітон повинен мати нульову масу спокою і бути електрично нейтральним, тобто він розглядається як неподільна найдрібчаща частинка гравітаційного поля. Термін «дивовижні частинки», який також зустрічається в літературі, відноситься до елементарних частинок (гіперони, К-мезони та багато резонансів), які характеризуються дивовижністю, що не дорівнює нульові. Поняття було введено М. Гелл-Манном і К. Нішиджимою (1953), які також відкрили закон зберігання дивовижності. Першовідкривачі дивовижних частинок – Дж. Рочестер і К. Батлер (1947 р.).

Таблиця 1.1 - Типи і види деяких елементарних частинок

Тип	Назва частинки	Символ	Маса, (електронні одиниці)	Заряд (відносний)	Час життя, с
Лептони	Фотон	γ	0	0	∞
	Електрон	$\bar{e}, e^-, \beta^-, {}^0_{-1}e$	1	-1	∞
	Мюон (μ)	μ^-	206,7	-1	$2,2 \cdot 10^{-6}$
	Електронне нейтрино	ν^0, ν_e	$2 \cdot 10^{-4}$	0	∞
	Мюонне нейтрино	ν^0, ν_μ	4	0	∞
	Вторинний електрон	Δ	1	-1	∞
	Позитрон	$e^+, \beta^+, {}^0_{+1}e$	1	+1	∞
	Антимюон	μ^+	206,7	+1	$< 10^{-16}$
	Антиелектронне нейтрино	$\bar{\nu}^0, \bar{\nu}_e$	$2 \cdot 10^{-4}$	0	∞
	Антимюонне нейтрино	$\bar{\nu}^0, \bar{\nu}_\mu$	4	0	∞
Баріони	Нейтральний π -мезон	π^0	264,2	0	$1,8 \cdot 10^{-16}$
	Позитивний π -мезон	π^+	273,2	+1	$2,55 \cdot 10^{-8}$
	Негативний π -мезон	π^-	272,89	-1	$2,55 \cdot 10^{-8}$
	Позитивний K-мезон (каон)	K^+	966,5	+1	$1,2 \cdot 10^{-8}$
	Нейтральний K-мезон (K-ноль)	K^0	965,0	0	$9,2 \cdot 10^{-11}$
	Негативний K-мезон	K^-	966,5	-1	$1,2 \cdot 10^{-8}$
	Ета-мезон	η^0	1073,78	0	$< 10^{-16}$
	Протон	p	1836,12	+1	∞
	Антипротон	P^-	1836,12	-1	∞
	Нейтрон	n	1836,6	0	$1,01 \cdot 10^3$
Антинейтрон	\bar{n}	1836,6	0	$1,01 \cdot 10^3$	

Продовження табл. 1.1.

Тип	Назва частинки	Символ	Маса, (електронні одиниці)	Заряд (відносний)	Час життя, с
Гіперони	Лямбда	Λ^0	2182,78	0	$2,62 \cdot 10^{-10}$
	Сигма-нуль	Σ^0	2324	0	$\sim 10^{-10}$
	Сигма-плюс	Σ^+	2325	+1	$\sim 10^{-10}$
	Сигма-мінус	Σ^-	2341	-1	$\sim 10^{-10}$
	Анти-сигма-нуль	Σ^0	2324	0	$\sim 10^{-10}$
	Анти-сигма-плюс	Σ^+	2325	-1	$\sim 10^{-10}$
	Анти-сигма-мінус	Σ^-	2341	+1	$\sim 10^{-10}$
	Ксі-нуль	Ξ^0	2564	0	$10^{-6} - 10^{-15}$
	Ксі-мінус	Ξ^-	2585	-1	$10^{-6} - 10^{-15}$
	Анти-ксі-нуль	Ξ^0	2564	0	$10^{-6} - 10^{-15}$
	Анти-ксі-мінус	Ξ^-	2585	+1	$10^{-6} - 10^{-15}$
	Хи-нуль (-плюс, -мінус)	$X^0, (X^+, X^-)$	2583,17	0, (+1, -1)	$\sim 10^{-10}$
	Омега-гіперон	$\Omega^-, (\Omega^+)$	3278	-1, (+1)	$1,3 \cdot 10^{-10}$

Я забув більше законів, ніж ви коли-небудь знали.

NN

1.4. ЗАКОНИ РАДІАЦІЙНОЇ ХІМІЇ

Закон радіоактивного розпаду: кількість радіоактивних атомів даного радіонукліду зменшується з часом при розпаді елемента за експоненціальним законом. Вирішення рівняння 1.3 дає математичний вираз основного закону радіоактивного розпаду: $N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$, (1.19) де N_0 – початкова кількість ядер; λ – стала розпаду; N – кількість ядер через проміжок часу t .

Закон де Бройля: двоїста природа, тобто природа частинки і хвилі за аналогією з фотоном, властива усім мікрочастинкам (\vec{e} , \vec{p} , e^+ , ін.)

Для рухливих частинок з певною енергією характерний поступовий імпульс:

$$p = mv. \quad (1.21)$$

Згідно з теорією відносності, де Бройль показав, що має місце співвідношення між довжиною відповідної хвилі та імпульсом: $p = \frac{h}{\lambda}$, (1.22)

тоді:

$$mv = \frac{h}{\lambda}, \quad (1.23)$$

тобто частинці з масою m і швидкістю v , відповідає хвиля з довжиною λ .

Закон де Бройля знайшов своє підтвердження у дослідах К. Девіссона і Л. Джермера, які встановили, що при проходженні потоку електронів крізь кристалічну ґратку, він зазнає дифракцію, подібно сонячному світлу і рентгенівським променям. Якщо електрони мають хвильову природу, то вони мають виявляти властивості, характерні для руху хвилі, напр., дифракцію і інтерференцію. Завдяки дифракційним кільцям встановлено довжину хвилі, яка відповідала розрахунковій величині згідно з рівн. 1.23.

Закон Мозлі: лінійна функція заряду ядра, або його протонного числа (заст. порядкового номера) є корінь квадратний з його хвильового числа.

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = A(Z - b), \quad (1.20)$$

де $\frac{1}{\lambda}$ – хвильове число ($\bar{\nu}$), яке показує число хвилей (λ) на 1 см;

Z – протонне число (заряд ядра); A і b – сталі, різні для серій K , L , M , N .

Тунельний кореневий закон: у реакціях передачі атома Гідрогену за тунельним механізмом логарифм концентрації реагентів є у лінійній залежності від часу спостереження в степені 0,5.

Правило Содді і Фаянса. Сформульоване Ф. Содді та К.Фаянсом правило також відоме в науковій літературі як *правило зсуву*, або *зміщення*:

1. Якщо при розпаді радіоактивного ядра випромінюється α -частинка ${}^4_2\text{He}$, то утворюється нове ядро, порядковий номер якого на 2 номери менший, а масове число на 4 одиниці менше від материнського ядра.

2. Якщо при розпаді випромінюється β^- частинка (\bar{e} – електрон), то ядро, яке утворюється, має те ж масове число, а порядковий номер на одиницю більший за порядковий номер материнського ядра і відповідає атому елемента, який займає в періодичній системі Д.І. Менделєєва місце, на один номер більше.

Принцип Брегга-Грея: кількість йонізації в газуватій порожнині є мірою енергії, поглиненої в оточуючому середовищі.

$$E_m = W \cdot I_m \cdot s_m, \quad (1.24)$$

де E_m – енергія, що поглинена одиницею маси речовини в твердому агрегатному стані (матеріал стінки йонізаційної камери);

W – середня енергія, яка витрачається на утворення однієї пари йонів у газі; I_m – число пар йонів в одиниці маси газу;

s_m – співвідношення масових гальмівних здатностей твердого тіла і газу.

Правило Стивенсона: при фрагментації первинних йонів неспарений електрон залишається на уламку, який має більшу величину спорідненості до електрона.

Правило Щукарева-Маттауха: у двох сусідніх елементів у періодичній системі не може бути стійких ізобарів, один ізобар має бути радіоактивним.

Існує 57 пар і 7 трійок атомів, які мають одне і те ж масове число і різні порядкові номери (ізобарів), не враховуючи штучних. Їх можна уявити як атоми, утворені заміною двох нейтронів на два протони, наприклад, ${}^{50}_{22}\text{Ti}$ зі складом ядра $[22p, 28n]$ і ${}^{50}_{24}\text{Cr}$ – $[24p, 26n]$, або заміною одного протона на нейтрон, напр., в парі ізобарів ${}^{40}_{19}\text{K}$ і ${}^{40}_{19}\text{Ca}$ склади ядер – $[19p, 21n]$ і $[20p, 20n]$, відповідно, де ${}^{40}_{19}\text{K}$ – радіоактивний ізотоп Калію.

Принцип Франка-Кондона: під час електронних переходів (10^{-16} – 10^{-15} с) положення атомних ядер і їх кінетична енергія практично не змінюються, тобто перехід електрона можна зобразити вертикальною лінією, яка сполучає коливальні рівні збудженої молекули і молекули в основному стані.

Умова Брегга-Вульфа як основа рентгеноструктурного аналізу: період кристалічної ґратки кристалу пов'язаний з довжиною хвилі рентгенівського випромінювання за наступним рівнянням:

$$2d \sin\theta = m\lambda, \quad (1.25)$$

де d – відстань між кристалографічними площинами; θ – кут між падаючим променем і площиною, що відбиває випромінювання; m – ціле позитивне число; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

Таким чином, рівн. 1.25 відбиває умови дифракції рентгенівських променів; його незалежно встановили англійський фізик Л. Брегг і російський кристалофізик Г.В. Вульф у 1913 р.

1.5. ПРИРОДНА І ШТУЧНА РАДІОАКТИВНІСТЬ

Усі природні радіоактивні елементи піддаються перетворенням з одного, найбільш стабільного ізотопу на інші. За рахунок природної радіоактивності природні радіоактивні речовини являють собою *a)* суміш атомів, які не розпалися, *б)* атомів речовин – продуктів розпаду, які розпадаються в свою чергу, і *в)* атомів остаточного продукту розпаду. Природну радіоактивність виявлено у ізотопів 34-ох елементів.

Ланцюг генетично пов'язаних ізотопів називається **радіоактивним рядом**, або **родиною**, який закінчується стабільним ізотопом. Існують наступні радіоактивні родини:

- а) родина Урану ${}_{92}^{238}\text{U}$, масові числа всіх ізотопів якої описуються формулою $A_r = 4n + 2$, завершується ізотопом ${}_{82}^{206}\text{Pb}$;
- б) родина Торію ${}_{90}^{232}\text{Th}$; загальна формула $A_{rr} = 4n$, завершується ${}_{82}^{208}\text{Pb}$;
- в) родина ${}_{92}^{235}\text{U}$ "Актиноурану", загальна формула $A_r = 4n + 3$, завершується ізотопом ${}_{82}^{207}\text{Pb}$;
- г) родина Нептунію ${}_{93}^{237}\text{Np}$ (вже не існуюча у природі), типу $A_r = 4n + 1$, завершується ізотопом ${}_{83}^{209}\text{Bi}$.

У радіоактивній родині всі радіоактивні процеси відбуваються водночас, але з часом встановлюється **радіоактивна рівновага** між усіма членами родини, при якій співвідношення між ними є сталими і визначається періодом напіврозпаду:

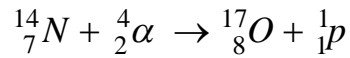
$$\frac{N_i}{T_{1/2,i}} = \text{const} \quad (1.26)$$

У кожній родині є одна газоподібна речовина – Радон, Торон, Актинон, тобто ізотопи Радону, інертні гази, які позначаються Rn. Генезис радіоактивних ядер ізотопів усіх родин встановлений і являє собою схеми перетворень визначеної послідовності.

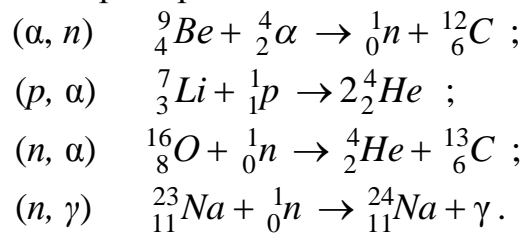
Штучне одержання ядер становить нову еру в фізиці та хімії – створення ядерної фізики та хімії, які здійснили мету алхіміків – створення нових елементів з інших. За рахунок штучних ядерних реакцій одержано близько 1000 радіоактивних ізотопів і синтезовано елементи періодичної системи, яких не вистачало: з $Z = 43$ (Tc), 61 (Pm), 85 (At), 87 (Fr). За допомогою ядерних реакцій штучно одержано елементи з порядковими номерами 93–112, тобто за межами "останнього елемента" – найважчого з усіх природних елементів, Урану, і тому їх називають **трансурановими елементами**. Штучним шляхом одержано Нептуній ${}^{237}\text{Np}$ і продукти його розпаду, оскільки Нептуній і елементи його родини вже не зустрічаються на Землі, внаслідок малих, порівняно з віком планети, їх періодів напіврозпаду.

1.5.1. Ядерні реакції

Першу ядерну реакцію було здійснено в 1919 р. Е. Резерфордом бомбардуванням атомів Нітрогену α -частинками з одержанням ізотопу Оксигену і протона:



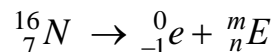
Стислий запис цього процесу роблять таким чином: ${}^{14}N[\alpha, p]{}^{17}O$. Ядерні реакції, які викликають штучну радіоактивність, характеризують за типами (α, p) , (α, n) , (p, α) , (n, α) , (n, γ) , тобто для типу (α, p) діючою є α -частинка, а утвореною частинкою – протон p . Прикладами реакцій вказаних типів є наступні ядерні процеси:



Перший радіоактивний ізотоп ${}^{13}_7N$ який розпадається з випусканням позитронів, було одержано в 1934 р. Ірен та Фредеріком Жоліо-Кюрі за типом реакції (α, n) з ізотопу Бору-10. (Напишіть самостійно схему цієї реакції.)

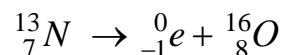
Слід нагадати, що рівняння ядерних реакцій складаються у відповідності з правилом: **сума нуклонних чисел у прайї і левій частинах рівняння є однаковою, також рівними є й суми протонних чисел (заст. атомних номерів).**

Як приклад розглянемо рівняння β -розпаду Нітрогену-16:



Для встановлення продукту розпаду E необхідно розрахувати його нуклонне число і протонне число (кількість протонів у ядрі) за вищевказаним правилом: $16 = 0 + m$, тобто $m = 16$; $7 = n + (-1)$, тобто $n = 7 + 1 = 8$.

Елементу з протонним числом (заст. атомним номером) 8 і масовим числом 16 відповідає в періодичній таблиці стабільний ізотоп Оксигену, тобто рівняння набуває вигляду:



При перетвореннях ядер в ядерних реакціях, також як і в звичайних хімічних процесах, відбувається виділення або поглинання енергії. Її значення визначається за рівнянням Ейнштейна:

$$\Delta E = \Delta mc^2, \quad (1.27)$$

де Δm – дефект маси, дорівнює різниці мас продуктів реакції і вихідних ядер.

1.5.2. Хімічні властивості ізотопів

Хімічні властивості ізотопів хімічних елементів звичайно однакові, відрізняючись лише кінетичними характеристиками. Винятком є Гідроген і його ізотопи. Відносна різниця в масах Гідрогену і Дейтерію більш, ніж для будь-яких інших пар ізотопів елементів періодичної системи, і за цією причиною відмінність у властивостях ^1H і ^2D є більшою ніж у ізотопів ін. елементів. Дійсно, Дейтерій менш активний у порівнянні з Гідрогеном: швидкості їх реакцій відрізняються в 10 разів, хоча обидва є стабільними.

При електролізі води йони Дейтерію розряжаються повільніше, ніж йони H^+ і по мірі проходження електролізу вода поступово збагачується на Дейтерій і утворюється важка вода – D_2O . Це і є промисловий метод одержання дейтерій оксиду, фізичні властивості якого також відрізняються від води: температура кипіння D_2O $101,42^\circ\text{C}$, температура топлення $3,82^\circ\text{C}$, густина $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$, у рідкому стані D_2O має підвищену в'язкість. Хоча, як і H_2O , важка вода – безбарвна рідина, не має запаху, її молекули за наявності дейтерієвих зв'язків утворюють асоціати (аналогія із водневими міжмолекулярними зв'язками у воді), а хімічні властивості повторюють хімічну поведінку води (рис. 1.2). Найсильнішою їх відміна є в біохімічних явищах. Заміна H_2O на D_2O у фізіологічних процесах призводить до загибелі рослин і тварин.

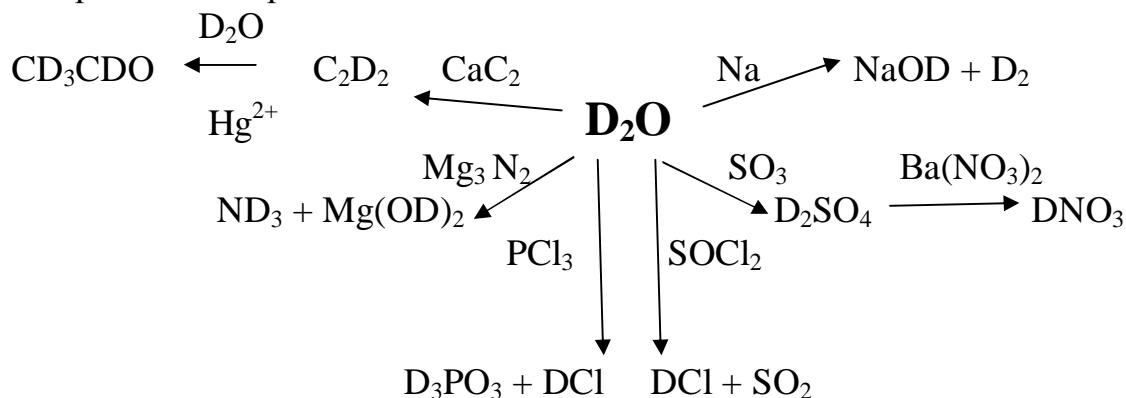


Рис. 1.2. Хімічні властивості важкої води D_2O

Кругообіг води в природі призводить до того, що під час перебування в атмосфері вона стає радіоактивною. В результаті захоплення нейтронів протонами в атмосфері утворюється Тритій, тобто радіоактивний ізотоп Гідрогену – ^3H (^3T), який також може виділятися під дією космічних променів в ядерній реакції Нітрогену: $^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{12}_6\text{C} + {}^3_1\text{H}$.

Тритій входить до молекул звичайної води як і Гідроген, тому вода, яка конденсується в атмосфері, тобто дощ, сніг, град, має більшу радіоактивність, ніж вода, яка випала з атмосфери давно. Згідно з даними відносної інтенсивності радіації і періодом напіврозпаду Тритію, який дорівнює 12,26 років, можна визначити час існування льодовиків, сніжного покриву, а також напоїв з погребів і склепів при археологічних розкопуваннях.

1.6. ДЖЕРЕЛА ЙОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

У радіаційно-хімічних лабораторіях звичайно застосовують ізотопні γ -випромінювачі – це **обладнання з радіонуклідами**, а також **спеціальну апаратуру** – прискорювачі електронів, рентгенівські установки, ядерні реактори. Джерела α - і β -випромінювання є дуже обмеженими.

Установки γ -випромінювання поділяються на:

а) джерела на базі ^{60}Co , отриманого при опромінюванні повільними нейтронами стійкого ізотопу ^{59}Co ; препарат є джерелом γ -квантів з енергією 1.17 та 1.33 МеВ, $T_{1/2} = 5,3$ років і високою проникною здатністю. До кобальтових установок відносяться т. зв. “самозахисні” гамма-прилади РХ- γ -30, МРХ- γ -100, РХМ- γ -20 (Росія), “Gammacell-220” (Канада), які при рівномірності радіофону і сталості потужності дози не потребують спеціального приміщення, а також прилади іншого типу з бетонними камерами, лабіринтними ходами і зі свинцево-захисними дверима: К-60000 і його модифікації К-120000 та К-200000, гідравлічне обладнання ГУГ-120000 (Росія), УК-120000 (Україна). Це потужні прилади з “сухим” або водяним захистом (басейни з 4-х метровим шаром води), які забезпечені пультами управління, аварійного викиду, блокування, сигналізації, насосною і вентиляційною системами та іншими технологічними механізмами й автоматичними вузлами;

б) джерела на базі ^{137}Cs , що є уламком розпаду атому Урану і виділяється при переробці відпрацьованого ядерного пального; це випромінювач γ -квантів з енергією 0.66 МеВ. Прикладом приладу, який працює на ^{137}Cs , є “самозахисний” ЛБМ- γ -1М з активністю 89 ТБк.;

в) джерела на базі стопів ^{116}In ($T_{1/2} = 52,1$ хв.) використовують в радіаційних контурах для моделювання радіаційно-хімічних процесів. Конструювання радіаційних контурів можливе на основі діючих ядерних реакторів, а їх застосування спрямовано на реалізацію прикладних радіаційно-хімічних процесів (як приклад – експериментальна установка радіаційного модифікування деревини і полімерів).

Прискорювачі електронів бувають різних типів: **а)** прискорювачі електростатичного типу, наприклад, прискорювач Ван-де-Граафа, у якому суцільний пучок електронів має енергію 1–5 МеВ, при струмі 10^{-8} – 10^{-3} А; **б)** прискорювачі каскадного типу, що представляють собою по суті трансформатори, вторинна обмотка яких налаштована у резонанс із частотою первинної обмотки; прискорювач видає імпульсне електронне випромінювання з частотою змінного струму мережі; **в)** лінійні прискорювачі і суперточні імпульсні прискорювачі прямої дії, у яких прискорення електронів

досягається за рахунок електричної складової електромагнітної хвилі; енергія електронного випромінювання 1-40 МеВ. Найбільше застосування вони знайшли в імпульсному радіолізі й у різного роду радіаційних технологіях; г) циклічні прискорювачі – бетатрон (застарілий), циклотрон, мікротрон, синхрофазотрон, які використовують в радіаційній хімії для досліджень впливу ЛПЕ на радіоліз систем різного агрегатного стану. Бетатрон і мікротрон – прискорювачі електронів, циклотрон – важких заряджених частинок, синхрофазотрон – циклічний резонансний прискорювач протонів, однак сучасні синхрофазотрони можуть використатися як прискорювачі важких заряджених йонів, напр., американський циклічний прискорювач “Bevalac” має енергію прискорених ядер хімічних елементів (аж до Аргону) – 2 ГеВ.

Рентгенівські установки – прискорювачі електронів, що працюють як генератори рентгенівських квантів; для цієї мети на шляху потоку електронів (з енергією 50 кеВ – 5 МеВ) вміщують екран із важкого металу (звичай вольфраму), при цьому генеруються інтенсивні потоки рентгенівського випромінювання. Це прилади для діагностичних і терапевтичних потреб медицини і джерело ЙВ для радіаційно-хімічних експериментів.

Ядерні реактори – установки, де відбувається керована ланцюгова ядерна реакція поділу атомних ядер, можуть використовуватися як джерело йонізуючого випромінювання, яке застосовують в дослідних розробках, як **енергетичні, виробничі, ізотопні, експериментальні, випробувальні** пристрі. Випробувальні реактори призначені для перевірки стану матеріалів в умовах випромінювання і з їх допомогою можуть вирішуватися багато проблем радіаційної хімії. В реакторі здійснюється ланцюгова ядерна реакція поділу ізотопів ядерного палива (^{238}U , 0,712 % природного урану). Ядерний реактор складається з активної зони, блока ядерного палива, відбивача і уповільнювача нейтронів, регулюючих стержнів і має біологічний захист.

Розрізняють реактори за типом конструкції (гомогенні, водяні, зануреного типу, на твердому і рідинному паливі); за спектром нейтронів (див. далі); видом теплоносія (з водою під тиском, з киплячою водою, з газовим або рідинно-металевим охолодженням, графіто-натрієві); природою сповільнювача (графіто-натрієвий, органічний, водяний гомогенний). В Росії, Казахстані, Україні працюють водо-водяні (ВВР) і теплові реактори (ІТР).

За характером розподілу ядерного палива розрізняють **гетерогенні** ядерні реактори, в яких паливо розподіляється у вигляді блоків, т. зв. твелів (елементів, які виділяють тепло), між якими розподіляється сповільнювач нейтронів, і **гомогенні**, в яких паливо і сповільнювач – однорідні суміші.

За енергією нейтронів, які провокують ділення ядер, реактори поділяють на реактори, які працюють на **швидких, теплових і проміжних** нейтронах.

Для вивчення радіаційно-хімічних процесів, випробування матеріалів і речовин, виробництва радіонуклідів та ін. радіаційних досліджень використовують дослідні реактори. Для вироблення електроенергії, теплофікації, як джерело енергії на кораблях і підводних човнах, для відтворення ядерного палива використовують потужні енергетичні реактори. Для військових потреб одержання радіонуклідів (Pu, T) застосовують ізотопні реактори. Експериментальні реактори служать для встановлення фізичних параметрів і вивчення фізичних величин, необхідних для проектування, будівництва й експлуатації ядерних реакторів.

*Суха теорія, мій друже,
а дерево життя довічно зеленіє.
Й.В. Гете*

1.7. ПРИКЛАДНА РАДІАЦІЙНА ХІМІЯ

Практичне застосування радіаційно-хімічних процесів почалось з накопичення експериментальних розробок і досліджень різноманітних матеріалів і речовин після дії на них випромінювань різної природи. Сучасний період характеризується достатньо широким використанням радіаційних джерел та радіаційно-хімічних процесів у промисловості, однак воно стримується за рахунок високої вартості джерел енергії.

Перевага радіаційно-хімічних процесів в тому, що вони можуть бути здійснені при низьких температурах, нормальному тиску, без використання дорогих каталізаторів, у звичайних умовах, незалежно від агрегатного стану вихідних речовин і за порівняно короткий час.

Початок використання впливу радіації на хімічні реакції було покладено в хімії синтезу поліетилену в 60-і роки ХХ сторіччя.

1.7.1. Виробництво пластмас, полімерів, гуми і тканин

Якщо на поліетилен діяти ЙВ, то це призводить до утворення сіток, тобто до “зшивок” його молекул. Поліетиленовий матеріал після такої обробки стає крихким, твердим і термостійким. Його з успіхом використовують замість дорогого тефлону для ізоляції високочастотних кабелів. Поліпшення низки властивостей, в тому числі надання усадочних властивостей при нагріванні, відбувається також при опромінюванні полівінілхлориду. Полімеризація органічних сполук, яка проходить за радикальним механізмом, за допомогою ядерного випромінювання значно прискорюється.

Трикотаж з поліамідної філаментної (*від англ. filament – текстильна нитка; волокнистий*) нитки, якій зазнав радіаційної обробки, характеризується більш високою механічною міцністю і зносостійкістю, рис. 1.2:

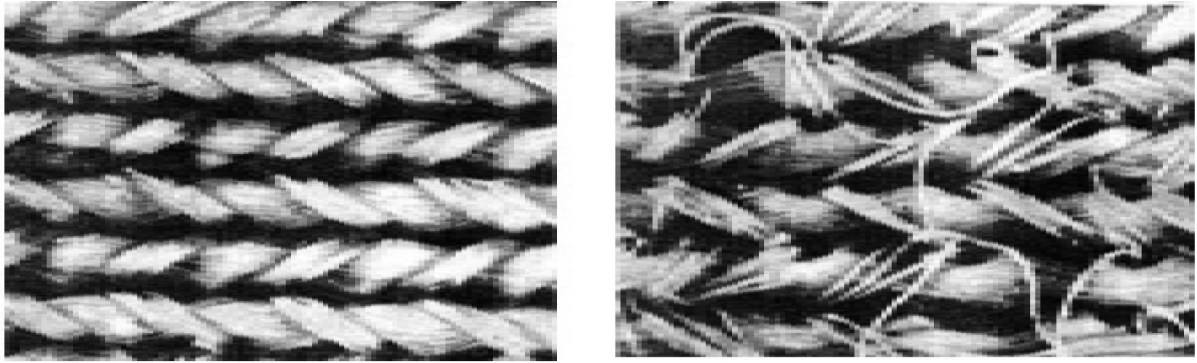


Рис.1.2. Зразки трикотажу із поліамідної філаментної нитки:
 А – зразок, який піддали радіаційно-хімічній обробці;
 В – зразок того ж матеріалу, який не опромінювали

Поліестери, які опромінюються в присутності мономерів, легко зшиваються і утворюють жорсткі гелі. Для підвищення стійкості гуми до термічного зносу її піддають радіаційній вулканізації. На відміну від гуми, вулканізованої сіркою, опромінена гума витримує температуру до 300 °С, а автомобільні шини з такої гуми є більш зносостійкими. Запроваджено в промисловість також радіаційно-хімічну вулканізацію електроізоляційних стрічок і гумової склотканини.

1.7.2. Використання радіаційно-хімічних процесів у різних галузях промисловості і сільського господарства

Гамма-опромінювання звичайного бетону, який було попередньо просочене мономером, призводить до утворення т. зв. полімербетону. В порівнянні зі звичайним – його межі міцності при стискуванні і розтягуванні в 4 рази вищі. Крім того, він має такі цінні властивості, як водонепроникність, тривкість до заморожування і розморожування, високу корозійну стійкість.

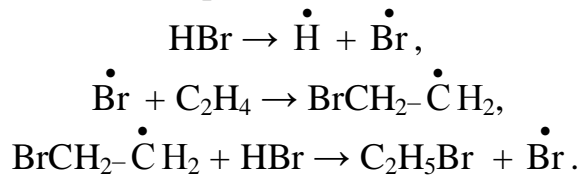
В лакофарбовій галузі використовують радіохімічне закріплення лаків на поверхні деревини і металу та радіаційну вулканізацію фарб. У люмінесцентних фарбах використовують як α -, так і β -випромінювачі. Із випромінювачів звичайно використовують ^3H і ^{14}C з невеликими енергіями β -розпаду, однак при необхідності більших активностей застосовують ^3H і ^{35}Kr , внаслідок їхньої леткості і відносно низької радіотоксичності.

Радіоактивне опромінювання застосовують при виготовленні композицій на деревинній основі, при цьому пори деревини заповнюють мономером, який твердіє під дією ІВ. Полімеризаційна деревина, яку оброблено таким способом, водостійка і має дуже привабливий зовнішній вигляд.

В галузях промисловості, де використовують каталізатори, можна збільшити їх активність і термін служби за рахунок радіаційної дії, яка дозволяє регенерувати активні центри каталізаторів.

В хімічній промисловості радіаційно-хімічні методи застосовують у синтезі детергентів (сульфохлорування синтину і парафінів), одержанні деяких кислот, особливо органічних, наприклад, хлорацетатної; в 60-х р.р. у США було впроваджено спосіб одержання брометану (анестетик) з етену і гідрогенбромиду за умов уведення в реактор джерела γ -квантів – ^{60}Co , у вигляді покриття на алюмінієвих стержнях.

Стадії реакції приєднання за радикальним механізмом наступні:



У Німеччині практикується фотохімічне хлорування бензолу з одержанням відомого інсектициду – гексахлорциклогексану, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$.

В 70-р.р. було розроблено радіаційно-хімічну технологію очищення газових викидів від нітроген оксидів і сульфур (II) діоксиду. На радіаційному обладнанні одержують тетрахлорпропан і тетрахлорпентан з етену ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) і тетрахлорометану CCl_4 .

В консервній промисловості застосовують радіаційні детектори для контролю заповнення банок.

При виробництві алюмінієвої фольги використовують радіаційне джерело і детектор для регулювання її товщини. Товщиномірами на радіоізотопах можна проводити вимірювання поверхонь всіх видів матеріалів завтовшки $< 0,8 \text{ г/см}^2$. Товщиномірами з β -джерелами, джерелами гальмовим випромінювання, а для більш товстих поверхонь γ -випромінювачами контролюють товщину при виробництві скла, паперу, пластмас, каучуку, льодовиків, снігового покриву, заледеніння крил літаків і т. п.

При додаванні до нафти або стічних вод короткоживучих ізотопів можливо виявлення місць аварійного їх витоку у випадку пошкоджень нафтотранспортної або каналізаційної систем.

Радіоізотопні випромінювачі застосовують для вимірювання густини: метод базується на залежності коефіцієнту поглинання від густини середовища (суміш газу і рідини, суміш рідин різного складу – нафта, розчини солей, кислот, технологічні емульсії, шлами, латекси, фруктові соки). За вимірюванням густини можна визначати концентрацію розчинів і склад сумішей. Радіоізотопні густиноміри використовують у виробництві автопокришок і упакуванні цигарок.

Радіографія – фотографічний метод з використанням замість світла ядерного випромінювання (β -частинки, рентгенівське випромінювання, γ -промені, нейтронний потік), використовується для визначення порожнин у різного роду литві, дефектів у промислових виробках (бомби, турбіни, детонатори, колони, труби і т.д.), внутрішньої корозії, а також для контролю продукції.

У сільському господарстві ЙВ може сприяти в різних напрямках. За його допомогою намагаються запобігти пророщування картоплі, цибулі, сповільнити дозрівання південних фруктів при перевезенні, стерилізувати продукти харчування і збільшити термін їх зберігання. Так, для підвищення терміну зберігання риби і морепродуктів в умовах рибного промислу для їх опромінювання використовують установку “Ставрида” з γ -випромінювачем ^{137}Cs . Збудження мутацій за допомогою радіонуклідів використовують для поліпшення властивостей різних корисних рослин.

Цікаво, що після обробки гамма-променями хутряних шкурки, вони стають довшими і міцнішими, а тваринні шкіри подовжуються до 50 %, що дозволяє економити сировину у виробництві взуття. У США діє радіоустановка для опромінювання стічних вод.

1.7.3. Використання радіаційно-хімічних процесів у медицині, хімії, біології, екології

У медицині ЙВ застосовують для стерилізації інструментарію, оскільки радіоактивне опромінення ефективніше, ніж кип'ятіння.

Широко використовується радіографія, рентгенографія і рентгеноскопія. Радіоактивні ізотопи чинять більш руйнівну дію на клітини ракових пухлин, ніж на клітини здорових тканин, тому γ -випромінювачі (^{60}Co) застосовують для лікування онкологічних захворювань.

Ізотопна діагностика дозволяє діагностувати різні захворювання, напр., за допомогою Іоду-131 установлюють місця утворення саркоматозних пухлин, наявність каменів в різних органах і т. д. Додавання Іоду-131 до їжі дозволяє встановити швидкість накопичування Іоду в щитовидній залозі, а використання радіоактивного ізотопу ^{59}Fe – досліджувати функцію Феруму в крові.

Мініатюрні генератори для серцевих стимуляторів розроблено на основі ізотопу ^{238}Pm , термін їх роботи в 5 разів більший, ніж звичайні з хімічними батареями.

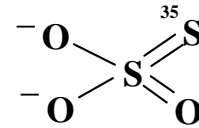
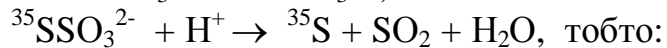
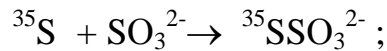
У фармацевтичній промисловості широковідомим методом фотохімічної циклізації перетворюють ергостерин (із дріжджів) на вітамін D_2 – протирахітний засіб.

Досить розповсюдженим є застосування методу мічених атомів у хімії:

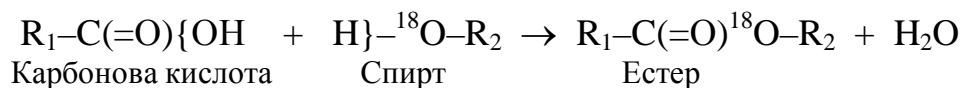
- ❖ його використовують в аналітичній хімії в кількісному аналізі, який відомий як метод ізотопного розведення. Використання відомої маси радіоізоотопу, яку додають до розчину з невідомим вмістом тієї же речовини, дозволяє визначати компонент за зміною величини питомої радіоактивності при розведенні в ході аналізу;

- ❖ в неорганічній й органічній хімії встановлюють структуру молекул речовин, напр., для встановлення структури $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при його

синтезі уводять ^{35}S і одержану сіль підкислюють, потім аналізують продукти реакції й встановлюють точну структурну формулу:



- ❖ встановлення міток в хімії пептидів: білок з радіоактивно міченою амінокислотою (^{35}S або ^{14}C) аналізують і за виміром радіоактивності визначають, в яких положеннях поліпептидного ланцюга розташовані дані амінокислотні ланки;
- ❖ в органічній хімії для встановлення механізму реакцій. Напр., для встановлення механізму реакції естерифікації мітять спирт радіоактивним ізотопом ^{18}O , спирт вступає в реакцію з органічною кислотою з утворенням радіоактивного естеру; оскільки радіоактивний Оксиген не входить до води, можна зробити висновок, що під час естерифікації розрив зв'язку діється у кислоти між С і гідроксиллом ОН, а в спирті розривається зв'язок у гідроксильній групі, і мічений Оксиген залишається зі спиртовим алкілом:



Біологічне зв'язування Нітрогену повітря рослинами родин бобових досліджується шляхом уведення стабільного ізотопу ^{15}N , а ізотоп Оксигену ^{18}O допомагає висвітлити механізм процесу дихання рослин і тварин.

Метод радіоактивних індикаторів успішно застосовують при вивченні етапів механізму фотосинтезу. За допомогою ізотопів ^{14}C , ^{32}P і ^3T , якими помічали атмосферний CO_2 , ґрунт і воду, проводили експеримент з рослинами в цих умовах при УФ опромінюванні. З використанням хроматографічних методів виділяли молекулярні компоненти, які вміщували радіоактивні мітчики, і визначали роль окремих елементів на кожному ступені фотосинтезу.

Завдяки ізотопним мітчикам у біогеохімії просліджують шлях макроелементів та мікроелементів у біогеохімічному кругообігу елементів і речовин в біосфері.

Методом радіоактиваційного аналізу зі застосуванням ізотопів для активації проби можливо визначати різні метали від Са до Zn в межах концентрацій 10^{-3} – 10^{-10} % у рослинних зразках різної природи.

В екології радіоактивні індикатори використовують для вивчення взаємодії живих форм з навколишнім середовищем для спостереження поглинання рослинами біогенних елементів з ґрунту, а потім їх міграції за трофічним ланцюгом: рослини → комахи → птахи → тварини → людина.

Таким чином було встановлено: а) роль Se в живленні овець і захворюванні «білий м'яз»; б) джерело фосфору в молоці корів, а саме: 80 % Фосфору молока постачається кістками корови, а 20 % – кормами; в) метаболізм поживних речовин у тварин; г) асиміляцію мікроелементів, необхідних для росту рослин та ін. важливі інформаційні дані екологічних досліджень.

Густиноміри радіоізотопної дії використовують для виміру глибин водних об'єктів, товщини шару мулу річок і ставків при польових екологічних роботах; дозиметрами і радіометрами контролюють радіаційний фон атмосфери, здійснюють моніторинг забруднення водою і встановлюють причини порушення родючості ґрунту. Зараз в екології поширені радіобіоіндикаційні комплексні спостереження.

1.7.4. Використання випромінювання для енергетичних потреб

На сучасному етапі широко використовуються різноманітні радіоізотопні джерела в радіаційних дослідженнях і техніці. Серед них потужні електронні прискорювачі (лінійні прискорювачі, електронні трансформатори, прискорювачі “Febetron”), циклотрони, ядерні реактори, радіоізотопні генератори, типу SNAP-7. В останніх як джерело енергії використовують радіонукліди Sr-90, Co-60, достатньо потужний Кюрій-242.

Генератори застосовують для автоматичних маяків і метеостанцій, навігаційних буїв, для роботи в важкодоступних місцях, а також для дистанційних робіт. На космічних супутниках, літальних апаратах встановлюють генератори з джерелом ^{238}Pu (напр., міжпланетна станція США “Вояджер”).

Для вироблення дешевої електроенергії як радіохімічні джерела енергії придатні вигорілі теплоелементи (твели) атомних реакторів.

В майбутньому земляне зможуть скористатися знайденими в поверхневих шарах місячного ґрунту запасами Гелію-3. Кілька кілограмів цього ізотопу дозволять компенсувати річну енергетичну потребу всього людства.

Широко поширюються технічні досягнення з використанням ізотопів не тільки у народному господарстві, але й у побуті, напр., електронний годинник, у т. ч. наручний, працює на ізотопних батареях Прометію-147.

Дуже вражають технічні досягнення наукового обладнання і апаратури, особливо для орбітальних лабораторій, космічних телескопів і детекторів рентгенівського, гамма-випромінювання, потоків заряджених частинок з глибин космосу і від Сонця.

Апаратура з радіоактивним джерелом ^{241}Am використовується в газовій хроматографії, приладах для виявлення диму і пристроях для ліквідації статичної електрики.

1.7.5. Використання радіоактивного розпаду для встановлення віку планет, викопних геологічних зразків і археологічних знахідок

В 1946 р. американський фізико-хімік У.Ф. Ліббі (1908–1980 р.р.) встановив, що концентрація радіоактивного ізотопу Карбону С-14, який утворюється в атмосфері під дією сонячних променів в результаті ядерної реакції: ${}^{14}_7N + {}^1_0n \rightarrow {}^{14}_6C + {}^1_1p$, однакова в усіх живих організмах на Землі і збігається з його концентрацією в атмосфері, тобто радіоактивний С-14 є складовою живих організмів також як і стабільний ізотоп С-12.

Атмосферний карбон (IV) діоксид містить рівноважні концентрації обох ізотопів Карбону, тому і в організмах також встановлюється рівноважна концентрація радіоактивного і стабільного Карбону. Після загибелі організму нові радіонукліди С-14 в нього вже не попадають, а накопичені ізотопи ${}^{14}C$, з періодом напіврозпаду 5570 років, припиняють брати участь в природному кругообігу Карбону і поступово розпадаються, згідно з законом радіоактивного розпаду. На основі цих даних американський фізикохімік У.Ф. Ліббі у 1947 р. запропонував теорію радіокарбонowego датування і метод визначення абсолютного віку довгоживучих рослин, гірських порід, стародавніх знахідок, а також дат вулканічних вивержень, часу вимирання різних тварин і т. д., за що був нагороджений Нобелівською премією в 1960 р.

Наприклад, якщо при аналізі старого дерева інтенсивність β -випромінювання у розрахунку на 1 г Карбону у двічі менше інтенсивності випромінювання 1 г Карбону у зразка, який був взятий з молодого рослини, то вік старого дерева повинен бути рівний 5570 років, тобто часу його періоду напіврозпаду. Метод дуже надійний при встановленні подій, які мали місце 50000 років тому і більше, він був перевірений на різних геологічних і археологічних зразках, вік яких був встановлений достовірно, і в усіх випадках підтвердився.

За допомогою геохронологічного метода Ліббі шляхом вимірювання кількісних співвідношень Урану і Плюмбуму у викопних мінералах і в гірських породах або вмісту Гелію, який є побічним продуктом α -розпаду, визначено вік нашої планети та її супутника – Місяця. Це було зроблено на основі висновків про радіоактивні процеси, які відбувалися в них протягом багатьох мільйонів років. Так, вік земної кори складає близько $4,5 \cdot 10^9$ років.

Пізніше (1953 р.) У.Ф. Ліббі запропонував метод визначення віку стародавніх вулканічних утворень й океанів, а також швидкості випаровування океанів і глибини проникнення дощових вод за допомогою ізотопу Тритію. Метод ґрунтується на утворенні 3_1T під дією космічних променів у верхніх шарах атмосфери і його постійної присутності в атмосфері та воді.

1.8. ПРИКЛАДИ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Встановлено, що деревина дерев, засипаних попелом під час виверження вулкану Ключевська Сопка на Камчатці, в розрахунку на 1 г Карбону дає 8,9 розпаду атомів ^{14}C за хвилину. Якщо відомо, що жива деревина, яка містить нуклід ^{14}C , розпадається зі швидкістю 15,3 атоми за хвилину, визначити дату виверження вулкану.

Рішення. За умовами задачі інтенсивність нукліда ^{14}C зменшилась у $15,3 / 8,9 = 1,72$ рази, тобто якщо позначити c_0 – концентрація радіонукліду на момент загибелі, а c – концентрація на даний час, то $c_0 = 1,72c$, а відношення $c_0/c = 1,72$.

З формули 1.19 проміжок часу з моменту виверження розраховується за формулою:

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \ln c_0/c,$$

де $c_0/c = 1,72$, а для визначення сталої розпаду використаємось рівнянням 1.4. Згідно з таблицею додатку 2 період напіврозпаду C-14 дорівнює 5570 років. Тоді:

$$\lambda = \frac{1}{T_{1/2}} \ln 2 = \frac{1}{5570} \ln 2 = 1,23 \cdot 10^{-4} \text{ років}^{-1}.$$

Таким чином, час виверження вулкану: $\tau = \frac{1}{1,23 \cdot 10^{-4}} \cdot \ln 1,72 = 4514$ років.

Приклад 2. Знайти кількість йонізуючих частинок, що падають на дану поверхню протягом 1 години, якщо величина потоку частинок, що йонізують, дорівнює 10^6 с^{-1} .

Рішення. Відповідно до визначення потоку часток за формулою:

$$\Phi = dN/dt,$$

визначимо $N = \Phi \cdot dt = 10^6 \text{ с}^{-1} \cdot 3600 \text{ с} = 3,6 \cdot 10^9$ частинок.

Приклад 3. Яка потужність дози природного радіоактивного фону, якщо поглинена доза складає $4,85 \cdot 10^{-8}$ Гр протягом 1 години за умов безхмарної погоди?

Рішення. За визначенням потужності дози, див. рівн. 1.8:

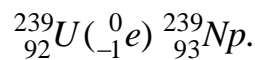
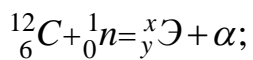
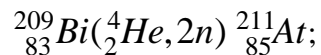
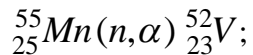
$$P = dD/dt = \frac{4,85 \cdot 10^{-8} \text{ Гр}}{3600 \text{ с}} = 1,35 \cdot 10^{-11} \text{ Гр/с}$$

Запитання до розділу 1 і задачі для самостійного вирішення

1.1. Дайте визначення поняттям *енергія зв'язку ядра* і *дефект маси*. Розрахуйте енергію зв'язку, що припадає на 1 нуклон, в ядрі атома Дейтерію, якщо експериментальне значення його маси дорівнює 2,0136 а. о. м.

1.2. Електронна формула елемента має завершений рівень $3d^6 4s^2$. Визначити його протонне число і місце у періодичній таблиці. Скільки нейтронів в ядрі цього атома? Запропонуйте і запишіть символи хімічних елементів, які до встановленого елемента є ізотопом, ізобаром і ізотоном.

1.3. Написати рівняння ядерних реакцій, скорочена форма запису яких має вигляд:



1.4. Відносна атомна маса Неону 20,18, елемент складається з двох ізотопів: ${}^{20}\text{Ne}$ і ${}^{22}\text{Ne}$. Розрахувати молярну частку кожного ізотопу у природному елементі Неоні.

1.5. Який порядковий номер елемента, масове число якого 32, а нейтронів у ядрі 16? Написати електронні формули цього елемента в усіх можливих валентних станах.

1.6. За який час наявна кількість Радію зменшиться на 10 %?

1.7. Чому дорівнює характеристична довжина хвилі γ -квантів з енергією 1.33 MeV, що випускає радіоактивний ${}^{60}\text{Co}$?

1.8. Визначити сталу розпаду ${}^{198}\text{Au}$, якщо $T_{1/2} = 2.69$ дні.

1.9. Встановіть вік шматка старого дерева з радіоактивністю випромінювання ізотопу ${}^{14}\text{C}$ у 10 разів меншою, в порівнянні з таким же шматком дерева, який росте у теперішній час.

1.10. Питома активність радіоактивного зразка відома в застарілих одиницях і складає 1,5 кюри/г. Яка його активність при масі 5 г? Скільки це складає системних одиниць?

1.11. В лінійних прискорювачах для генерації нейтронів використовують ядерні реакції типу D (d, n) ${}^3\text{He}$; ${}^7\text{Li}$ (p, n) ${}^7\text{Be}$; T (d, n) ${}^4\text{He}$. Напишіть повні ядерні реакції таких нейтронних генераторів.

1.12 Які джерела ЙВ вам відомі?

1.13. У людини легкий ступінь променевої хвороби, при якій можливе 100 % видужання, уявляється при дозі опромінення до 2 Гр. Порівняти дозу опромінення для дорослої людини, вагою 80 кг, і для дитини, вагою 20 кг, якщо енергія радіоактивного опромінення складає 160 Дж.

1.14. Знайдіть сталу радіоактивного розпаду ізотопу ${}^{60}\text{Co}$. (Для рішення використовуйте дані таблиці додатку №1).

1.15. За який час маса радію у зразку 10 мг зменшиться на 1 мг?

1.16. Перший міжнародний еталон Радію виготовлено М. Склодовською-Кюрі у серпні 1911 р. Він містив 16,74 мг чистого Радію. Яка маса радіонукліду містилися в еталоні в серпні 2001 р.? (Період напіврозпаду Радію див. додаток №1.)

1.17. На основі співвідношення $1 \text{ Ки} = 3.7 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, розрахуйте число Авогадро.

1.18. У чому сутність радіокарбонowego методу визначення віку археологічних знахідок, дат вулканічних вивержень, часу вимирання певних видів фауни і флори? Які ще існують методи визначення віку? Назвіть автора цих розробок.

Фундаментальні дослідження ведуть до революцій, прикладні – всього лише до вдосконалення.
Д. Томсон

2. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ ПРО ВЗАЄМОДІЮ ЙОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ З РЕЧОВИНОЮ

Якщо ядерне випромінювання проходить крізь речовину, то можливі процеси поглинання поділяють на: 1) процеси, коли енергії ядерних часток зменшуються до величин, що відповідають тепловій рівновазі; 2) процеси поглинання як передача енергії молекулам речовини з наступним їх збудженням, йонізацією, хімічними перетвореннями і фізичними змінами.

2.1. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ПОГЛИНАННЯ ЯДЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

Зменшення інтенсивності потоку ядерного випромінювання пояснюється взаємодією його часток з електронами атомів речовини або з їх ядрами. Встановлено, що імовірність взаємодії з електроном більша за імовірність ядерної реакції для всіх видів ядерних часток, за винятком нейтронів.

I. Взаємодія важких заряджених частинок з речовиною. У випадку йонізації середовища важкими зарядженими частками – дейтронами, α -частинками, протонами та іншими важкими йонами (C^{6+} , O^{8+} , N^{7+}), втрата енергії обумовлена пружними співударями з електронами атомів середовища, при якому можливі втрати енергії на збудження та йонізацію. При пружних процесах кінетична енергія відносного руху частинок залишається сталою, але при взаємодії з атомним ядром змінюється напрямок їхнього руху, спостерігається розсіювання.

При непружній взаємодії кінетична енергія ЙВ витрачається на йонізацію і порушення частинок середовища. Для важких заряджених частинок при непружних співударяннях характерні електромагнітні взаємодії зі зв'язаними електронами речовини.

Відстань, що встигає пройти частка до того, як її кінетична енергія стане рівною нулю, називається *пробігом*. Швидкість втрати енергії на одиницю довжини шляху ($-dE/dx$), відповідно до висновку Н. Бора, в наближеному виразі має вигляд:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z^2 e^4 N}{m_0 V^2}, \quad (2.1)$$

де Z – атомний номер, e – одиничний елементарний заряд зарядженої частинки, N – число електронів у 1 см^3 , m_e – маса спокою електрона, V – швидкість частинки.

Щодо формули пробігу (R), то вона має досить складний вигляд і не зовсім зручна для розрахунків, емпіричні формули для розрахунку пробігу різні для різних середовищ і тому зазвичай порівнюють пробіг однієї частинки в даному середовищі з пробігом іншої, що рухається з тією ж швидкістю. Ця

більш доцільна формула має вигляд:
$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{Z_2^2}{Z_1^2}, \quad (2.2)$$

де індекси 1 і 2 належать різним частинкам. Цей вираз застосовується для розрахунків, якщо енергія частинок більша за 0,2 МеВ.

Природно, для різних середовищ, що поглинають, пробіг залежить від їхнього складу; емпіричне співвідношення для цього випадку, що базується на правилі Брегга-Клемана, має вигляд:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{\rho_2 (M_1)^{1/2}}{\rho_1 (M_2)^{1/2}}, \quad (2.3)$$

де ρ – густина відповідного середовища, а M – молярна маса його речовини.

Наприклад, пробіг α -частинок в алюмінії складає 0,002 мм, у повітрі – 0,57 см, у воді – 0,0053 мм; пробіг електронів в повітрі і воді – 405 см і 4,1 мм, відповідно; протонів – 2,3 см і 0,023 мм (при однакових енергіях 1 Мев). Збільшення енергії сприяє зростанню довжині пробігу.

В 1934 р. американський фізик-теоретик Х.А. Бете (1906–2005) для важких заряджених частинок розрахував формулу середньої втрати енергії на одиницю довжини шляху, або гальмової здатності речовини, яка є відомою як формула Бете і виражається рівнянням:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z^2 e^4 N_0}{mV^2} \rho \frac{Z}{A} \left(\ln \frac{2mv^2}{I(1-\beta^2)} - \beta^2 - 0,5\delta \right), \text{ Дж/м}, \quad (2.4)$$

де E – кінетична енергія, x – координати в напрямку руху частинки; z – заряд частинки, яка рухається; e – заряд електрона; m – маса спокою електрона; v – швидкість частинки; N_A – число Авогадро; ρ – густина середовища; Z – атомний номер; A – атомна маса; $\beta = V/c$, де c – швидкість світла; I – середній потенціал збудження атомів середовища; δ – виправлення на поляризаційний ефект.

II. Взаємодія електронів (β -частинок) з речовиною. При взаємодії електронів з речовиною їхня енергія, крім пружних і непружних співударень, витрачається на гальмове випромінювання, що домінує у випадку високих енергій електронів, а також на черенковське випромінювання.

Результат взаємодії електронів
з речовиною:

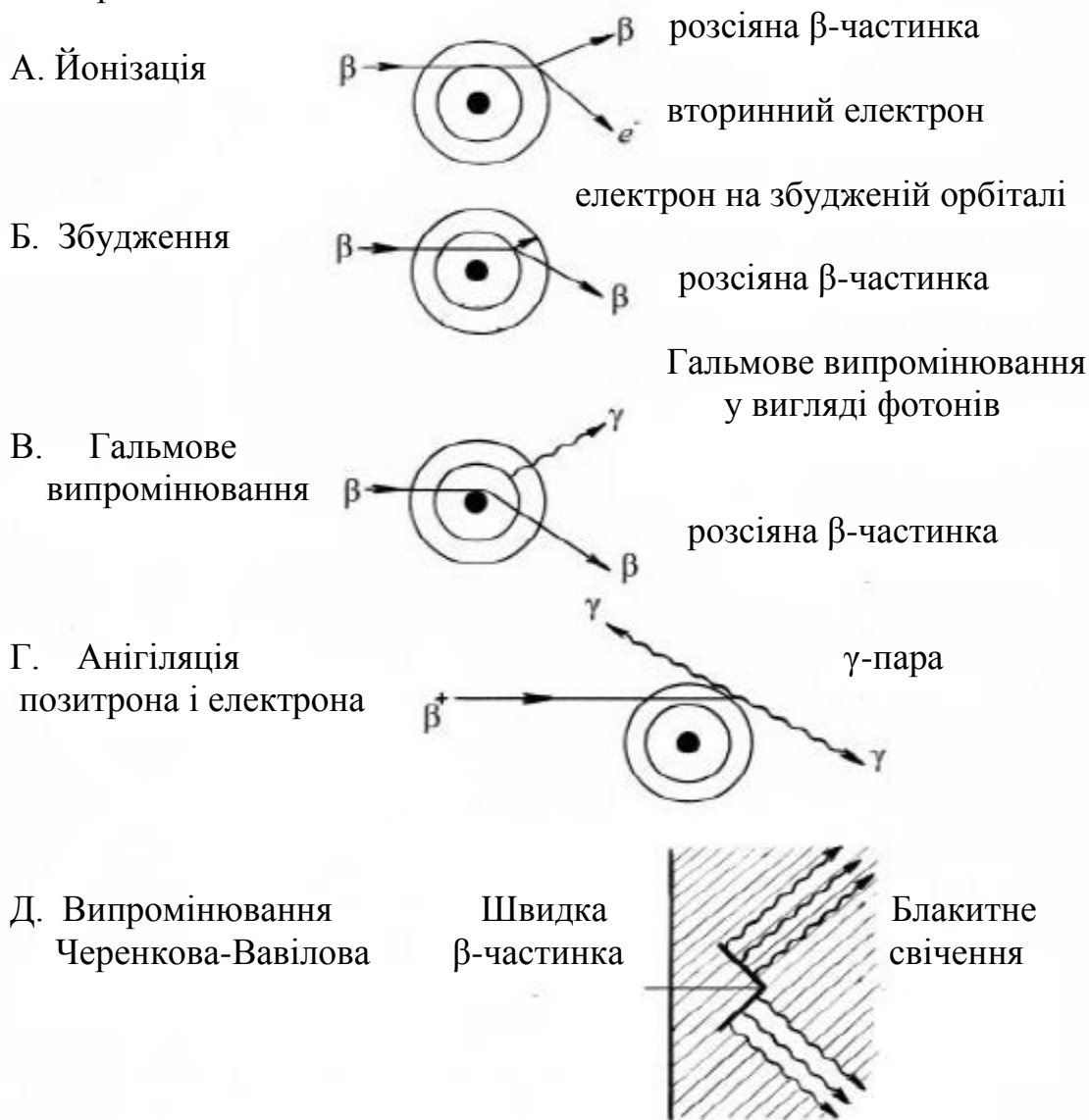


Рис. 2.1. Дія електронів на орбітальні електрони атомів і електромагнітне поле атомів речовини при проходженні крізь речовину

Розглянемо окремі випадки цієї взаємодії:

1. При невеликих енергіях β -частинок імовірними стають непружні співударяння з електронами середовища, що поглинає; при цьому також імовірними є збудження і йонізація (рис. 2.1, А).

2. Також при взаємодії електронів з орбітальними електронами атомів матеріалу можливі розсіювання, збудження і гальмове випромінювання (рис. 2.1, Б, В).

3. У випадку атаки позитрона на орбітальний електрон атома речовини спостерігається позитрон-електронна анігіляція (рис. 2.1, Г).

4. При рухові електрона в прозорому середовищі (вода, пластик) зі швидкістю, більшою за швидкість світла (при енергії $> 0,6$ МеВ), випускається електромагнітне випромінювання (див. рис. 2.1, Д); це блакитне свічення в радіаційній хімії відоме як випромінювання Черенкова-Вавілова, за прізвищами його першовідкривачів. Це видатне відкриття ефекту (1934 р.) і додаткового до люмінесценції свічення належить російським фізиком С.І. Вавілову (1891–1951) і його учню П.А. Черенкову (1904–1990), які отримали Державну премію, а в 1956 р. П.А. Черенков одержав Нобелівську нагороду.

III. Взаємодія фотонного випромінювання з речовиною. Фотонне випромінювання поділяється на рентгенівське і γ -випромінювання.

γ -Випромінювання є результатом анігіляції частинок або переходу ядра в енергетично більш низький стан, наприклад, при поверненні зі збудженого стану в основний.

Рентгенівське випромінювання складається з гальмового і (або) характеристичного випромінювання. *Гальмове* – це потік фотонів з безперервним енергетичним спектром, який виникає при зменшенні кінетичної енергії заряджених частинок. *Характеристичне* випромінювання – це фотонне випромінювання з дискретним енергетичним спектром, яке стає можливим при зміні енергетичного стану електронів атома.

Значення їхніх енергій, хвильових чисел і довжин хвиль подано в табл. 2.1. При порівнянні енергетичних характеристик рентгенівського випромінювання з фізичними параметрами ультрафіолетового (УФ) світла видно, що вони є дуже близькими. Дійсно, ультрафіолетове світло також викликає фотоіонізацію деяких речовин. Хоча при дії рентгенівського і γ -випромінювання виникають електрони, які мають значну енергію і спроможні до подальшого пробігу, між ними існує суттєва різниця. У випадку УФ світла слабкоенергетичні електрони, які утворились в процесі опромінювання, не здатні до йонізації середовища.

Таблиця 2.1 - Характеристики фотонного випромінювання

Вид випромінювання	Довжина хвилі, λ , нм	Хвильове число, $\bar{\nu}$, см ⁻¹	Енергія, еВ
γ -Випромінювання	$< 0,03$	$3,3 \cdot 10^8$	$> 4 \cdot 10^4$
Рентгенівське	< 100	$> 10^5$	$> 12,4$
Ультрафіолетове	400-100	$2,5 \cdot 10^4 - 10^5$	3,1 – 12,4

Що діється з фотоном після випромінювання? Чи відлітає він подібно нейтрину в зовнішнє середовище зі швидкістю світла, зникаючи безслідно? Або проходить крізь речовини, як α -частинка, розриваючи електронні зв'язки і руйнуючи матерію? Чи він подібний β -променям, які постійно змінюють напрям свого руху? Встановлено, що поглинання γ -випромінювання відрізняється від поглинання інших видів частинок.

Поглинання фотонів характеризується 2 факторами: 1) експоненціальне поглинання первинного фотона, тобто фотони не мають певної довжини пробігу; 2) поглинання енергії, тобто при своєму зникненні первинний фотон створює інший, з меншою енергією, який віддає енергію в іншому місці середовища.

Однак, для γ -випромінювання характерний процес, який властивий для α - і β -випромінювань: це *деградація* – явище, в результаті якого змінюється характер випромінювання, тобто α -частинки створюють електрони, β -частинки – фотони гальмового випромінювання; подібно ним поле моноенергетичного γ -випромінювання перетворюється на фотони меншої енергії і швидкі електрони – суміш низькоенергетичних компонентів, яка при подальшій деградації перетворюється на тепло або витрачається на фізичні або хімічні зміни в поглиначі.

Відомо 5 видів взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною: когерентне розсіювання, фотоэффект, ефект Комптона, утворення електронно-позитронних пар і фотоядерні реакції. Кожному процесу відповідає свій коефіцієнт поглинання, а повний коефіцієнт поглинання (μ) γ -випромінювання дорівнює їх сумі:

$$\mu = \mu_{\text{когер.}} + \mu_{\text{фотоэф.}} + \mu_{\text{компт.}} + \mu_{\text{пар}} + \mu_{\text{фотояд. реак.}}$$

Оскільки відомо, що повний коефіцієнт послаблення інтенсивності потоку включає дві складові – розсіювання і поглинання, тобто:

$$\mu = \mu_{\text{розс.}} + \mu_{\text{поглин.}}$$

Тоді $\mu_{\text{фотоэф.}}$, $\mu_{\text{фотояд. реак.}}$ і $\mu_{\text{пар}}$ відносяться до процесів поглинання, $\mu_{\text{когер.}}$ – до процесів розсіювання, а $\mu_{\text{компт.}}$ пов'язаний і з тим, і з іншим процесом.

1) **Когерентне розсіювання** (також **бреггівське** або **релєєвське**, за іменами англ. фізиків Г. Брегга, 1862–1942, Л. Брегга, 1890–1971 та Д.У. Релєя, 1842–1919, внесок яких в теорію розсіювання світла і рентгенівського випромінювання дуже значний) – це процес поглинання γ -випромінювання і негайного його випромінювання атомом в іншому напрямку без зміни енергії (рис. 2.2). Когерентне розсіяне випромінювання може давати інтерференційні картини, тому його використовують у структурному аналізі, також як рентгенівське. Саме поняття «розсіювання світла» і закон інтенсивності розсіювано-

го світла увів Д.У. Релей, а батько та син Бреггі поклали початок рентгенівській спектроскопії та рентгеноструктурному аналізу.

Імовірність когерентного розсіювання (σ) зменшується з ростом енергії γ -променів (E_γ) і збільшується пропорційно квадрату протонного числа (заст. атомного номера) поглинача (Z). Так, при енергії γ -випромінювання 0,1 МеВ частка когерентного розсіювання у свинці складає 20 %. (Важливо запам'ятати, що імовірність перебігу деякого процесу характеризується відповідним ефективним перетином з одиницею виміру в системі СІ квадратний метр, m^2 , і позначається літерою σ).

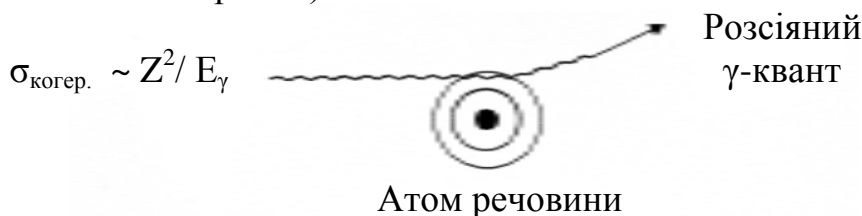


Рис. 2.2. Схема когерентного розсіювання γ -випромінювання

2) **Фотоефект** (див. рис. 2.3.) – процес взаємодії фотонного випромінювання зі зв'язаним електроном, коли вся енергія фотона $h\nu$ передається атому, з якого вибивається електрон з енергією:

$$E = h\nu - E_{зв.}, \quad (2.5)$$

де $E_{зв.}$ – енергія зв'язку вибитого електрона в атомі.

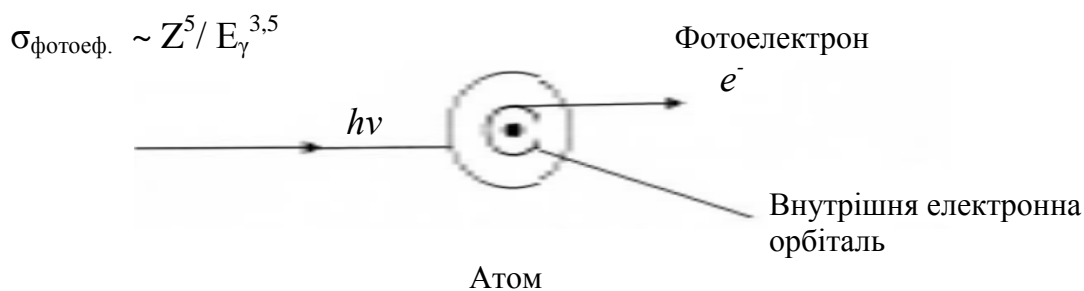


Рис. 2.3. Схема фотоефекту

При повному поглинанні γ -випромінювання в результаті фотоефекту відбувається збудження атома до енергії, яка є більшою за енергію зв'язку його орбітальних електронів; в результаті випуску електрона, який називається *фотоелектроном*, з'являється вільний рівень і утворюється йон. Якщо вільна орбіталь заповнюється зовнішнім електроном, то відбувається флуоресценція – м'яке характеристичне свічення. У випадку, коли енергія передається електроніві, має місце випускання рентгенівського випромінювання або каскаду електронів, які мають назву “електрони Оже” (явище відкрито французьким

фізиком П.В. Оже, 1899–1993, у 1925 р., який також підтвердив квантову теорію фотоефекту через точні вимірювання кутового розподілу фотоелектронів, що вилітають при фотонному опромінюванні з атомів).

Причиною того чи іншого виду випромінювання є різниця у величині енергії зв'язку: електрони Оже мають невисоку енергію. Процес електронного каскаду продовжується доти, доки атом речовини не повернеться до свого основного стану. При цьому спостерігається вторинна йонізація як результат взаємодії рентгенівського випромінювання або електронів Оже з атомами матеріалу-поглинача.

Імовірність фотоефекту зростає при збільшенні протонного числа (атомного номера) елемента-поглинача і зменшується зі збільшенням енергії γ -випромінювання, що віддзеркалюється в формулі, див. рис. 2.3.

Для випромінювань з енергією нижчою за 0,1 МеВ і для середовищ простих речовин, елементи яких мають атомні номери більші за 20, фотоефект є найважливішим серед всіх процесів взаємодії фотонного випромінювання з конденсованою речовиною.

3) У випадку **ефекту Комптона** (інші назви **комптонівське розсіювання, некогерентне розсіювання**), γ -випромінювання більш високої енергії взаємодіє не з полем усього атома (як у фотоефекті), а з полем одного електрона. Це може бути вільний чи слабкозв'язаний електрон, тому енергія зв'язку електрона є нехтовно малою в порівнянні з E_γ . При цьому електрон випромінюється атомом, а фотон розсіюється, передаючи частину енергії електрону. Енергія розсіяного фотона визначається за формулою:

$$E' = \frac{E}{1 + \left(\frac{h\nu}{m_0 c^2} \right) (1 - \cos\theta)}, \quad (2.6)$$

де θ – кут розсіювання γ -квантів. Ефект названо за прізвищем його першовідкривача, американського фізика А.Х. Комптона (1892–1962), який у 1923 р. відкрив явище зміни довжини хвилі рентгенівського випромінювання внаслідок розсіювання його електронами речовини і пояснив теорію процесу. Лауреат Нобелівської премії 1927 р.

Також, як у перших двох випадках, імовірність ефекту Комптона зростає зі збільшенням атомного номера елемента матеріалу, крізь який проходить γ -випромінювання (див. рис. 2.4).

Розсіяний γ -квант може мати енергію, яка є достатньою для взаємодії за типом Комптон-ефекту, фотоефекту або утворення пари. При цьому ефект Комптона зазвичай супроводжується рентгенівським випромінюванням, інтенсивною вторинною йонізацією і каскадом електронів Оже.

У достатньо широкому діапазоні енергій γ -випромінювання (0,02–23 MeV) і для різноманітних середовищ різного агрегатного стану комптонівське розсіювання грає переважну роль у послабленні фотонного потоку при проходженні крізь речовину.

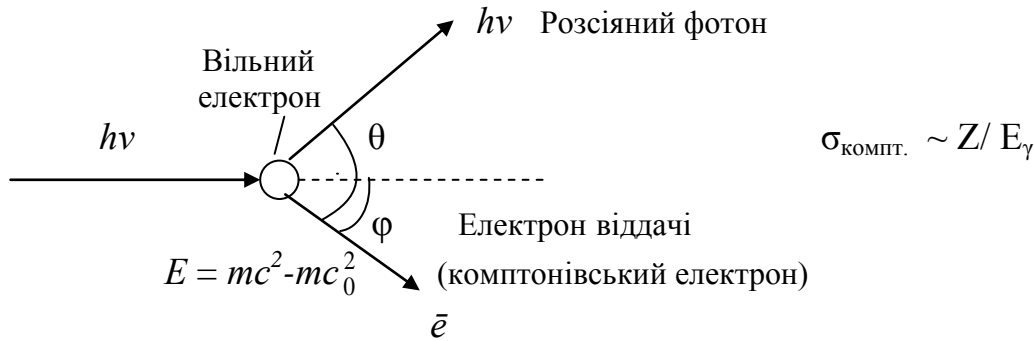


Рис. 2.4. Схема виникнення ефекту Комптона

4) **Утворення електронно-позитронних пар.** Цей вид взаємодії γ -квантів з речовиною мішені полягає в їх перетворенні в умовах кулонівського поля ядра атома на позитрон і електрон, тобто це є прикладом перетворення енергії на частинки речовини. Іноді цей процес йменують утворенням пари, оскільки одержується пара електронів – позитивний і негативний, і розглядають його як явище, зворотне анігіляції електрона і позитрона. Хоча наступна анігіляція й тут має місце: у присутності електронів середовища позитрони є дуже нестабільними і шляхом рекомбінації зникають, перетворюючись на енергетично еквівалентне випромінювання фотонів. При анігіляції однієї пари утворюються 2 фотони з енергію 0,51 MeV (пояснення див. далі).

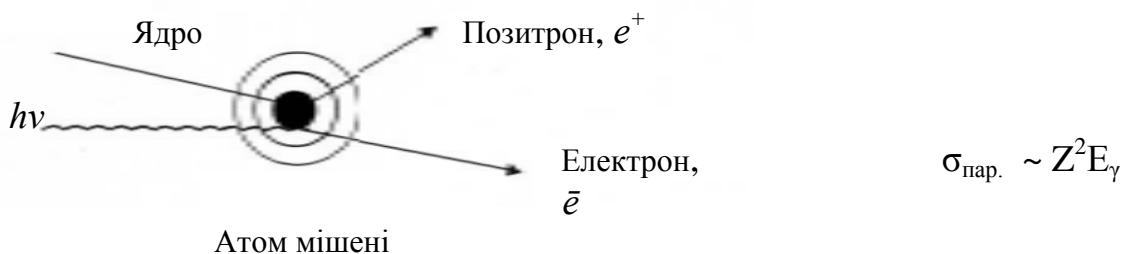


Рис. 2.5. Схема утворення електронно-позитронної пари

Перетин (імовірність) розглянутого ефекту зростає пропорційно квадрату атомного номера елемента мішені і при збільшенні фотонної енергії.

Важливо підкреслити, що при масі спокою електрона 0,51 MeV для того, щоб відбулося поглинання за механізмом електронно-позитронних пар, мінімальна енергія атакуючих фотонів має бути 1,02 MeV, тобто існує енергетичний поріг цього процесу. При перевищенні цього порога імовірність утворення

ня пар збільшується. Залишок енергії передається утвореним частинкам у вигляді кінетичної енергії:

$$E_{\gamma} = 1,02 + E_{e^{-}} + E_{e^{+}} \quad (2.6)$$

Утворення пари в полі ядра атома має особливо значення в межах енергій 1,02 – 50 МеВ.

5) **Фотоядерні реакції** – процес вибивання з атомного ядра-мішені m_nE нейтронів або протонів при проходженні фотонів з достатньо високою енергією, яка повинна перевищувати енергію зв'язку нейтрона або протона. Для більшості речовин, за винятком легких (D, Be), ця енергія лежить у межах 6–18 МеВ.

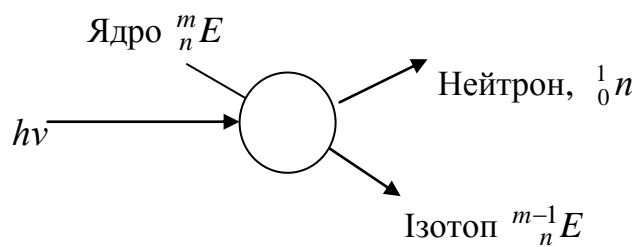


Рис. 2.6. Схема фотоядерної реакції

Слід урахувати, що перетини фотоядерних реакцій є нехтовно малими у порівнянні з перетинами комптонівського розсіювання або ефекту утворення пар. Тому їх урахування, необхідне для практичних цілей і для деяких інших спеціальних випадків, напр., при розрахунках електронних прискорювачів, є досить обмеженим.

IV. Взаємодія нейтронів з речовиною. Нейтрон відноситься до нестабільних частинок: за $T_{1/2} = 11$ хв він розпадається на протон, електрон і антинейтрино. Нейтрони, через відсутність заряду, самі не можуть викликати йонізацію, але вони взаємодіють з ядрами атомів, оскільки безперешкодно проникають усередину атомів і, зіштовхуючись з ядрами, або поглинаються, або відштовхуються від них, подібно більярдним кулям.

Основні види взаємодії нейтронів з речовиною, за рахунок яких нейтрони втрачають енергію:

- а) пружні,
- б) непружні розсіювання при сутичці з ядрами атомів,
- в) захоплення нейтронів,
- г) ядерне ділення.

В залежності від енергії, нейтрони класифікують певним чином, див. табл. 2.2.

Таблиця 2.2 - Класифікація нейтронів

Клас нейтронів	Енергія
Повільні (холодні), в т.ч. теплові	до 100 еВ
	0,025 еВ
Нейтрони проміжної енергії	0,1 – 200 кеВ
Швидкі	0,2 – 20 МеВ
Надшвидкі	> 20 МеВ

а) Пружні співударяння швидких нейтронів, особливо з легкими ядрами, породжують заряджені частки, при цьому нейтрони не проникають у середину ядра. Математично середню втрату енергії на одну сутичку виражають

$$\text{логарифмічним декрементом } \xi: \quad \xi = \frac{E}{E_0} = \frac{(A-1)^2}{2A} \ln \frac{A+1}{A-1} - 1, \quad (2.7)$$

де A – атомна маса атома-мішені, E_0 – початкова енергія нейтрона, E – кінцева енергія нейтрона після співудару. Пояснення до терміну «декремент» – це кількісна характеристика згасання певної величини (енергії для даного випадку), що характеризує фізичний процес (співударяння нейтронів з ядрами атомів речовини), тобто від’ємне прирощення величини, на яку автоматично зменшується за певних умов інша величина.

Встановлено, що для речовин з атомною масою > 3 можна використовувати рівняння у наближеному вигляді:

$$\xi \approx \ln \frac{E}{E_0} = \frac{2}{A + \frac{2}{3}} \quad (2.8)$$

Якщо $A > 10$, формула логарифмічного декременту спрощується до: $\xi = \frac{2}{A}$.

Логарифмічний декремент – це важлива характеристика, що дозволяє судити про властивості середовища, яке сповільнює рух нейтронів, оскільки з рівнянь видно, що енергія нейтронів, що втрачається при сутичках, не залежить від початкової енергії і витрачається на йонізацію і порушення атомів середовища. У випадку нейтронів рівняння 2.7 набуває вигляд:

$$E_n = E_0 e^{-n}, \quad (2.9)$$

де E_n – енергія нейтронів після n співударів, E_0 – початкова енергія нейтронного потоку. Для нейтронів при n сутичках: $\xi = \ln \frac{E_0}{E_n} = 1$, а число сутичок:

$$n = \ln \frac{E_0}{E_n}. \quad (2.10)$$

Розрахунок максимальної енергії, яка передається нейтроном з енергією E_0 ядру з масою A , здійснюється за формулою:

$$\left(\frac{\Delta E}{E_0}\right)_{\max} = \frac{4A}{(A+1)^2}. \quad (2.11)$$

Втрачена енергія нейтрона перетворюється в кінетичну енергію рухливих атомів і витрачається на йонізацію і збудження.

Механізм реакції може бути представлений схемою:

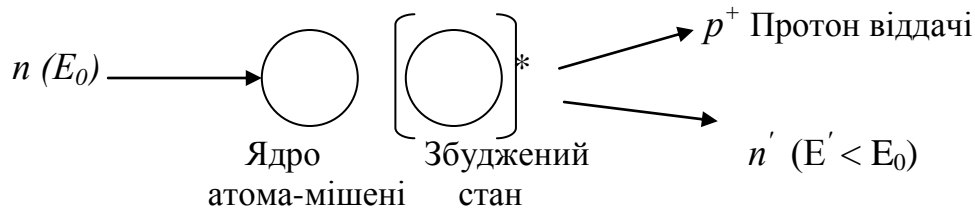


Рис. 2.7. Схема пружного розсіювання нейтронів

Утворені протони віддачі мають велику енергію та йонізуючу здатність. При пружному розсіюванні на ядрах Карбону, Оксигену, Нітрогену, які складають живі тканини, нейтрони втрачають лише 10 % енергії, а при співударяннях з майже рівними за масою ядрами Гідрогену, їх енергія зменшується приблизно удвічі, передаючись протону віддачі. Це підтверджує розрахунок за рівн. 2.11 для протонів: $(\Delta E/E_0)_{\max} = 1$, з якого видно, що передача протону нейтронної енергії є максимальною в порівнянні з іншими атомами.

Тому речовини, які вміщують багато Гідрогену: H_2O , вуглеводні, особливо вищі парафіни, використовують для захисту від нейтронного випромінювання, оскільки в таких середовищах нейтрони швидко втрачають свою енергію і уповільнюються.

Процес пружного нейтронного співударяння в радіаційних дослідженнях є дуже важливим, особливо для гідрогеновмісних речовин: водних розчинів, полімерів, вуглеводнів різних класів.

Доля нейтронного випромінювання після n сутічок з ядрами атомів різноманітних речовин наступна: енергія нейтронів знижується до теплової енергії атомів навколишнього середовища, а рух нейтронів визначається дифузиею аж до їх захоплення ядрами атомів середовища.

б) Непружне нейтронне розсіювання – це такі співударяння, при яких енергії нейтронів достатньо для проникнення усередину ядра і його збудження. Якщо ядро переходить у збуджений стан, воно випромінює нейтрон з енергією, меншою за енергію нейтрона, який бомбардує мішень. В цьому випадку енергія бомбардувального нейтрона близько $n \cdot 10^2$ КеВ для важких ядер і > 1 МеВ для легких.

Механізм непружних співударів нейтронів з ядром полягає в утворенні компаундних ядер, після розпаду яких, крім нейтрона, випромінюються γ -кванти, утворюються протони і α -частинки, які теж створюють йонізацію речовини, див. рис. 2.8:

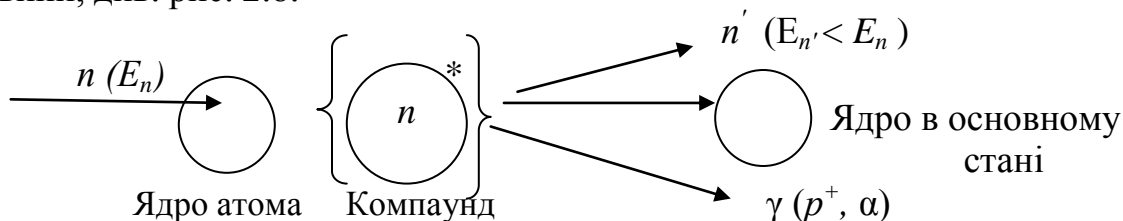


Рис. 2.8. Схема непружного розсіювання нейтронів

Таким чином, непружне розсіювання – це ядерна реакція можливих типів: (n, n', γ) , (n, p^+, γ) і (n, γ, α) . Якщо енергія атакуючого нейтрона є більшою за мінімальну енергію збудженого ядра, то процес непружного розсіювання відбувається; якщо його енергії недостатньо для переведу ядра у збуджений стан, то процес йде за механізмом пружного співудару.

в) Ядерні реакції, що відбуваються під дією нейтронного опромінювання, також відомі під назвою *ядерного ділення*, і являють собою унікальний процес захоплення нейтрона ядром, його радіоактивний розпад і, нарешті, ділення. Ядерне ділення зазвичай спостерігається при проходженні нейтронного потоку крізь важкі елементи, причому зростає інтенсивність нейтронного потоку, оскільки на 1 нейтрон, який проникає в ядро, випускається більше двох.

Крім нейтронів, процес йде з випромінюванням електронів, γ -квантів, α -часток, супроводжуються виділенням енергії ядерної реакції, а також уламків поділу ядра.

Після захоплення нейтрона і наступного випромінювання ядерних частинок ядро відчуває ядерну віддачу; цим пояснюється поява так званих «гарячих» атомів, що одержали енергію у вигляді енергії віддачі в ядерних реакціях за типом (n, γ) . Випромінюваний γ -квант має імпульс:

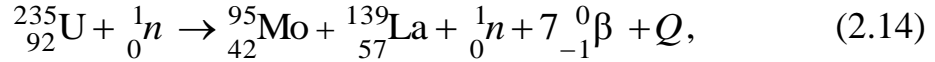
$$p_\gamma = E_\gamma / c, \quad (2.12)$$

що дорівнює імпульсу атома віддачі p_γ , звідси енергія атома віддачі становить:

$$E_K = p_\gamma^2 / 2M = E_\gamma^2 / 2Mc^2 \quad (2.13)$$

де M – маса атома віддачі.

Приклад найбільш важливої реакції ядерного ділення – розпад ізотопу ^{235}U при бомбардуванні нейтронами:



де окрім утворення продуктів – важкого (La-130) і легкого (Mo-95) уламків реакції, реакція супроводжується тепловою енергією ядерної реакції Q та випромінюванням нейтронів і β -променів,

Ядерні реакції ділення дуже добре піддаються керуванню в ядерних реакторах, де швидкість утворення нейтронів в ланцюговій реакції контролюється спеціальними *уповільнювачами*, напр., графітом або важкою водою, які знижують високу енергію нейтронів, або *поглиначами* нейтронів типу Cd чи В.

г) Захоплення нейтронів. Для нейтронів з низькою енергією, тобто холодних і теплових, характерний цей процес радіаційного захоплення з утворенням складного збудженого стану ядра-мішені, що випускає електромагнітне (γ -промені) або корпускулярне (α , p^+) випромінювання при переході в основний стан.

Під “*захопленням нейтронів*” розуміється комплекс будь-яких процесів, при яких нейтрон проникає в ядро, створюючи так званий *перетин нейтронного захоплення*. Залежність цього перетину від енергії є досить складною.

У радіаційній хімії найчастіше для розрахунку перетину застосовують досить грубе спрощення, що, однак, добре корелює з експериментальними даними. Це закон $1/\bar{v}$ застосовний для легких елементів і поширений аж до енергій сотень кеВ: імовірність перебігу ядерної реакції для нейтрона є пропорційною часові, протягом якого нейтрон перебуває біля ядра.

Цей час (σ) є обернено пропорційним до швидкості нейтрона \bar{v} :

$$\sigma \approx \frac{1}{\bar{v}}$$

Точні значення перетинів захоплення для взаємодії нейтронів із ядрами визначаються за допомогою вимірювань наведеної радіоактивності. У кінетичній теорії часток, що зіштовхуються, за одиницю перетину приймають 1 барн = 10^{-28} м².

У реакціях нейтронного захоплення атоми окремих елементів можуть перетворюватися на радіоактивні, напр., ${}^{14}\text{N}(n, p){}^{14}\text{C}$, що теж є причиною наведеної радіоактивності, а також додаткового зростання радіоактивного фону.

2.2. Приклади вирішення задач

Приклад 2.1. γ -Квант з енергією 0,51 МеВ розсіюється на кут 180° . Чому дорівнює енергія розсіяного фотона й енергія комптонівського електрона віддачі?

Рішення. 1. Енергію розсіяного фотона визначимо за формулою 2.5:

$$E' = \frac{E}{1 + \left(\frac{h\nu}{m_0c^2}\right)(1 - \cos\theta)} = \frac{0,51}{1 + 1 \cdot (1 - \cos 180^\circ)} = 0,17 \text{ МэВ},$$

оскільки енергія падаючого γ -кванта E визначається формулою:

$$E = h\nu = m_0c^2.$$

2. Енергія електрона віддачі дорівнює за законом зберігання енергії різниці енергій, падаючого γ -кванта і розсіяного фотона:

$$E_{\text{отд.}} = E - E' = 0,51 - 0,17 = 0,34 \text{ МэВ}.$$

Приклад 2.2. Нейтрон з енергією 10 МэВ “термалізується” у графітовому уповільнювачі ядерного реактора. Скільки сутічок нейтрона з ядрами Карбону повинно знизити його енергію до 10 еВ?

Рішення. 1. Середня втрата енергії нейтрона на одну сутічку з атомом Карбону виражається логарифмічним декрементом за формулою (2.8), звідки:

$$\xi = \frac{2}{12 + \frac{2}{3}} = 0,158.$$

2. Визначимо зменшення енергії нейтрона за n сутічок:

$$\ln(E_0/E_n) = \ln(10 \cdot 10^6 / 10) = \lg 10^6 / \lg e = 6 / 0,4343 = 13,8.$$

3. Знайдемо число сутічок:

$$n = \frac{\text{Повне зменшення енергії}}{\text{Втрата енергії на одне зіткнення}} = \frac{13,8}{0,158} = 87.$$

Приклад 2.3. Розрахувати енергію віддачі для атома з масою 10 а.о.м. після випромінювання γ -кванта з енергією $3,2 \cdot 10^{-13}$ Дж.

Рішення. 1. Розрахуємо енергію, еквівалентну 1 одиниці маси:

$$E = Mc^2 = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot (2,997 \cdot 10^8 \text{ м/с}^2)^2 = 14,9 \cdot 10^{-11} \text{ Дж}.$$

(M – маса нейтрона, див. додаток 2.)

2. Енергія віддачі атома з масою 10 а. о. м. за формулою 2.13:

$$E_K = E_\gamma^2 / 2Mc^2, \text{ де } E = Mc^2 \text{ є еквівалентною 1 одиниці маси, тоді:}$$

$$E_{\text{віддачі}} = \frac{(3,2 \cdot 10^{-13})^2}{2 \cdot 10 \cdot 14,9 \cdot 10^{-11}} = 3,45 \cdot 10^{-17} \text{ Дж}.$$

Запитання до підрозділу 2.1 і задачі для самостійного вирішення

- 2.1. При комптонівському співударянні фотон віддає половину своєї енергії електрону. Чому дорівнюють імпульси і швидкості обох частинок після зіткнення?
- 2.2. Розрахувати пробіг у повітрі α -часток, якщо пробіг протонів складає 14,5 см, а швидкості часток однакові.
- 2.3. Як поділяють нейтрони за енергіями?
- 2.4. Пробіг у повітрі протонів складає 16 см. Визначити пробіг у повітрі дейтронів, що мають ту ж швидкість.
- 2.5. Які види взаємодії нейтронів з речовиною вам відомі?
- 2.6. Пробіг у повітрі α -частинок складає 29 см. Яка величина пробігу протонів у тому ж середовищі, якщо їхні швидкості є рівними?
- 2.7. Опишіть когерентне розсіювання електромагнітного випромінювання.
- 2.8. Середні втрати енергії α -частинок з енергією 3 MeV у повітрі складають 2 MeV/см. Які середні втрати енергії в повітрі для дейтронів?
($m_{\text{дейтрон}} = 2$; $Z_{\text{дейтрон}} = +1$.)
- 2.9. Чому приблизно рівні середні втрати енергії в повітрі для дейтронів з енергією 3 MeV, якщо для протонів тієї ж енергії вони складають $12,5 \cdot 10^{-2}$ MeV/см?
- 2.10. Розрахувати середні втрати енергії в повітрі для протонів, якщо для α -частинок вони складають 2 MeV. Енергії α -частинок і протонів рівні і складають 6 MeV.
- 2.11. Назвіть основні види взаємодії γ -випромінювання з речовиною.
- 2.12. Розрахувати пробіг протонів у воді ($\rho = 1$ г/см³), якщо пробіг їх у повітрі ($\rho = 0,0013$ г/см³) складає 14,5 см. Середня молярна маса повітря дорівнює 29 г/моль.
- 2.13. Нейтронним випромінюванням із енергією 1000 MeV бомбардують залізну фольгу. Скільки зіткнень нейтрона з атомами заліза має відбутися, щоб енергія нейтрона впала до енергії теплового нейтрона?
- 2.14. Які процеси відбуваються при поглинанні речовиною β -частинок?
- 2.15. «Термалізація» нейтронного потоку в графітовому уповільнювачі ядерного реактора призводить до падіння енергії до теплової. Визначити енергію нейтрона, якщо число сутічок нейтрона з атомами Карбону до досягнення енергії теплового нейтрона дорівнює 100. ($E_{\text{менл.}} = 0,025$ eV.)
- 2.16. Якщо втрата енергії нейтрона на 1 сутічку, виражена логарифмічним дкрементом $\xi = 0,2$, а зниження енергії до повільних нейтронів ($E = 0,1$ eV) складає 500 сутічок, то яка була початкова енергія нейтрона?

- 2.17. Розрахувати енергію розсіяного фотона, якщо γ -квант з енергією 10 MeV розсіюється на кут 90° .
- 2.18. Перетин захоплення нейтронів з енергією 1 eV для Cd дорівнює 20 барн. Який перетин захоплення буде мати Cd для нейтронів з енергією 100 eV, якщо справедливий закон $1/v$?
- 2.19. Яке фізичне розуміння формули Бете?
- 2.20. Потужність еквівалентної дози опромінення від природної радіації складає в середньому 0,5 мілізіверт/рік. Однак на одній з височин Бразилії реєструється рівень радіації, що перевищує середньорічний у 800 разів. Розрахувати потужність дози опромінювання протягом 1 світлового дня на цієї височині в Сан-Паулу. До якого виду ЙВ відноситься природна радіація?

*В минулі часи дуже любили дрібну рибку.
Д.Ч. Харріс*

2. 3. СТАН ЧАСТИНОК ОПРОМІНЮВАНОЇ РЕЧОВИНИ

Заряджена частинка, яка рухається крізь речовину, взаємодіє з внутрішніми електронами атомів і молекул речовини. В залежності від її енергії, відбувається *збудження, йонізація і множинна йонізація речовини*.

Головним процесом взаємодії ЙВ з речовиною є збудження, у результаті якого утворюються **збуджені молекули, атоми, радикали й йони**, у яких електрон знаходиться на одному з електронних рівнів, що лежать вище основного стану, залишаючись з ними зв'язаним. Збуджені частинки позначаються зірочкою, напр., M^* або A^* .

Збуджені частинки можуть перебувати в *триплетному, синглетному і надзбудженому* стані: триплетні частинки мають паралельні спіни неспарених електронів; збуджені синглетні частинки – антипаралельні спіни електронів, які розташовані на різних енергетичних рівнях; надзбуджені частинки мають енергію збудження, яка перевищує перший потенціал йонізації.

Встановлено, що молекули більшості речовин мають *основний синглетний стан* – S_0 ; *збуджений синглетний стан* позначається енергетичними рівнями S_1 , S_2 і т.д.; *основний триплетний стан* існує у деяких речовин, напр., у кисню: його енергетичні рівні починаються з T_1 і характеризуються підвищеною енергією з розташуванням між рівнями енергії синглетного стану S_0 і S_1 ; *стан надзбудження* утворюється, якщо збуджуються обидва електрони, або електрони внутрішніх орбіталей, причому віддаляються вони дуже далеко від центру частинки молекулярних (атомних) розмірів, і такий стан характеризується невеликою енергією і високим головним квантовим числом.

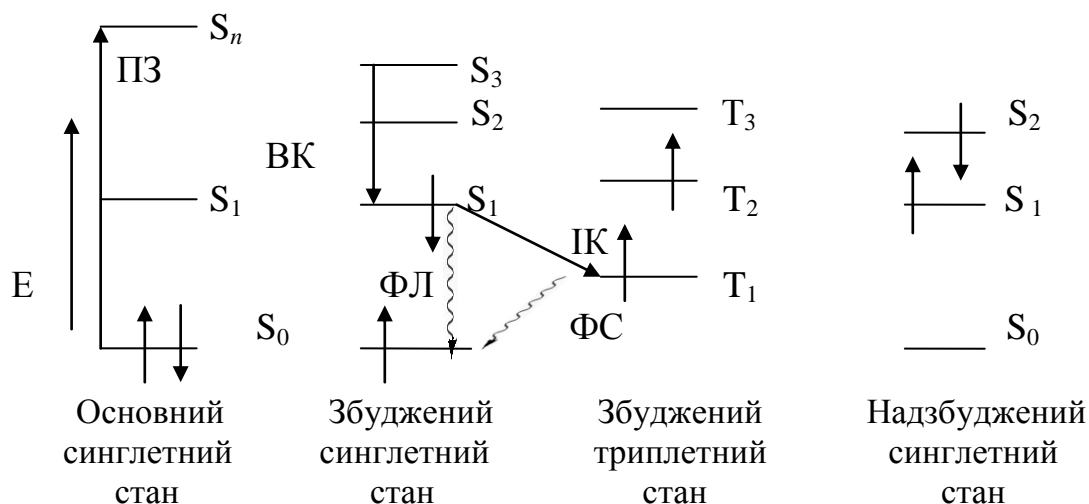
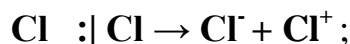


Рис. 2.9. Орієнтація спінів електронів в мультиплетних збуджених станах і переходи електронів при утворюванні високозбуджених станів (хвилясті стрілки): ПЗ – первинне збудження; ФЛ – флуоресценція; ФС – фосфоресценція; ВК – внутрішня конверсія; ІК – інтеркомбінаційна конверсія.

Таким чином, у речовині, на яку діє ЙВ, **спостерігаються збуджені молекули і атоми** з одним або більше збудженими електронами, а також:

- ❖ **йони** – атоми або молекули зі залишком заряду, який не стабілізований асоційованим зарядом протилежного знака, йони в газоватих системах можуть утворюватись за рахунок *гетеролізу* – несиметричного розриву електронної пари хімічного зв'язку, напр.:



- ❖ **збуджені йони**, тобто йони, в яких один або більше електронів перебувають на вищих молекулярних орбіталях, напр., Cl^{*+} ;
- ❖ **вільні радикали** – проміжні продукти радіаційно-хімічних процесів, тобто атоми чи молекули, які мають один або кілька неспарених електронів, завдяки чому і підвищену реакційну здатність. Наявність неспареного електрона зазвичай вказується жирною крапкою в хімічній формулі радикала над відповідним атомом, напр., $\text{H}_3\dot{\text{C}}$. Вільні радикали утворюються в результаті *фотогомолізу* – симетричного розриву електронної пари ковалентного хімічного зв'язку під дією фотонів світла, напр.: $\text{Cl}_2 : | \text{Cl} \rightarrow 2\dot{\text{C}}\text{l}$.

В залежності від величини енергії резонансу вільні радикали поділяються на *стабільні* – радикали зі зниженою реакційною здатністю і до-

статньо великим часом існування, їх прикладом є $\dot{\text{N}}\text{O}$, $\dot{\text{N}}\text{O}_2$, $\dot{\text{C}}\text{IO}_2$,

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\dot{\text{C}}$ (трифенілметил); *нестабільні* ($\dot{\text{H}}$, $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, $\dot{\text{C}}\text{H}_2$, $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$, $\dot{\text{C}}_6\text{H}_5$) –

радикали з підвищеною реакційною здатністю; і *проміжні* – радикали, реакційна здатність і стабільність яких займає проміжне місце між першими двома видами радикалів, напр., бензильний $\text{C}_6\text{H}_5\text{--}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ і алільний $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{--CH=CH}_2$;

❖ **збуджені вільні радикали** – радикали, в яких один або більш електронів знаходяться в збудженому стані, напр., $\dot{\text{N}}\text{O}^*$

❖ **йон-радикали** – вільні радикали із залишком позитивного або негативного заряду, тобто в них, крім неспареного електрона, є електричний заряд, напр., катіон-радикал $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{--OH}^{+\cdot}$.

Радикали, що мають заряд, називаються *катіон-радикали* або *аніон-радикали* у залежності від знака йона). Очевидно, що найпростішим аніон-радикалом є електрон.

І електрони, і йони, і вільні радикали в умовах дії ЙВ можуть бути збудженими:

❖ **слабкозбуджені електрони**, тобто збуджені електрони, які виникають у процесі йонізації, зі середньої енергією 6 eV – менше нижнього рівня збудження молекул середовища. Вони мають порівняльно великий час життя і розтрачують енергію на молекулярні коливання, дипольні взаємодії і релаксацію, а наприкінці – термалізуються. Їх можуть захопити позитивні йони або нейтральні молекули.

До речі, електрон, захоплений молекулою води, має назву *гідратований*; у випадку захоплення молекулами інших розчинників (спиртів, кетонів та ін.) його назва – *сольватований* (від англ. *solvent* – розчинник).

В окремих випадках при радіолізі можуть виникнути надто складні збуджені стани – комплексні будови. До них відносяться *ексимери*, *ексиплекси*, *екситони* і *плазмони*:

❖ **ексимер** – комплекс збудженої молекули M^* з незбудженою молекулою такої ж самої природи (M), тобто MM^* ;

❖ **ексиплекс** – комплекс збудженої молекули M^* з незбудженою молекулою іншої природи (B), тобто BM^* ;

❖ **екситон** – це квазічастинка, яка виникає при електронному збудженні твердого тіла, зазвичай напівпровідника, не пов'язана з переносом маси або заряду і здатна до міграції в кристалічній структурі;

❖ **плазмон** – множинний збуджений стан, делокалізований за усім об'ємом конденсованого середовища, який існує за часом до 10^{-16} с на окремих молекулах, спричиняє йонізацію або високозбудження.

Таким чином, процеси йонізації відіграють значну роль, на них, як правило, витрачається не менш ніж половина енергії ЙВ, поглиненого речовиною.

При радіолізі, фотолізі і, навіть, термолізі майже будь-якої системи в якості проміжних продуктів виникають *вільні радикали*. Також дуже важливими є процеси збудження молекул, атомів, вільних радикалів.

Поява усіх цих частинок в зарядженому, збудженому, надзбудженому і радикальному стані є *первинними* процесами при опроміненні будь-якої речовини.

*Відносно класифікації...
Науки поділяються на природничі,
неприродні і протиприродні.
Л. Ландау*

2.4. КЛАСИФІКАЦІЯ РАДІАЦІЙНО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ЗБУДЖЕНИХ МОЛЕКУЛ

Збуджені молекули беруть участь у процесах, у яких розтрачують надлишкову енергію:

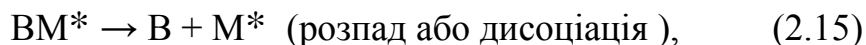
1. *Флуоресценція* (ФЛ) – випромінювальний процес, в якому спостерігають свічення за рахунок надлишку енергії при дозволеному переході зі збудженого синглетного стану в основний $S_1 \rightarrow S_0$ (див. рис. 2.9). Тривалість флуоресценції від 10^{-9} до 10^{-7} с.

2. *Фосфоресценція* (ФС) – також випромінювальний процес з досить тривалим часом (до величини $\sim n$ секунд), який відноситься до розряду заборонених і відповідає переходу електрона зі збудженого триплетного стану до основного синглетного $T_1 \rightarrow S_0$. Процес характеризується більшою довжиною хвилі, тобто $\lambda_{\text{фосф.}} > \lambda_{\text{флуор.}}$. Перехід $T_1 \rightarrow S_0$ ілюструє це явище (див. рис. 2.9).

3. *Внутрішня конверсія* (ВК) – безвипромінювальний процес, у якому енергія електронного збудження (S_n) перетворюється на коливальну енергію, що розтрачується на співударяння. Отже, це процес утрати енергії, який не виходить за межі збудженого стану, а відбувається перехід зі високозбудженого у низькозбуджений стан тієї ж мультиплетності: $S_n \rightarrow S_1$. На рис. 2.9 ВК ілюструється переходом: $S_3 \rightarrow S_1$.

4. *Інтеркомбінаційна конверсія* (ІК) (англ. *intersystem crossing*) – це утворення збудженого триплетного стану при переході зі збудженого синглетного стану, що дозволяє молекулі брати участь у якійсь реакції (напр., *розпа-*

ду), або знову повертатися в основний стан шляхом випромінювання (флуоресценції):



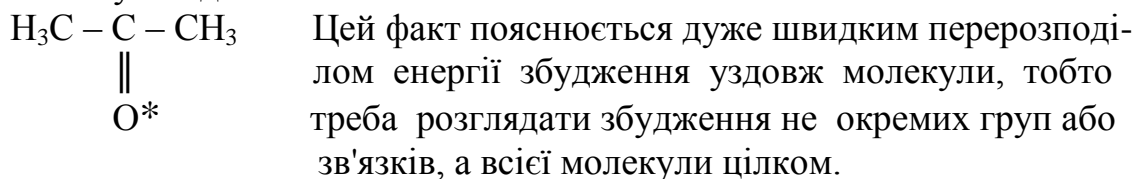
Отже, цей процес відноситься до малоїмовірних процесів зміни спінової мультиплетності. На рис. 2.9 цьому процесу відповідає перехід $S_1 \rightarrow T_1$

5. *Безвипромінювальний перехід, або передача енергії (гасіння)* – процес передачі електронного збудження іншій молекулі, яка викликає дисоціацію або коливальне збудження цієї молекули з поверненням до основного стану. Можливість процесу визначається за рахунок того, що енергія збудження донорної молекули є більшою за енергію збудження молекули акцептора, але отримана енергія є достатньою для наступної дисоціації за рівн. 2.15 або дезактивації, відповідно рівн. 2.16. Загальне рівняння безвипромінювального процесу виражається рівнянням:

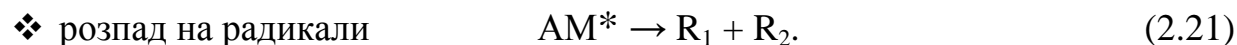
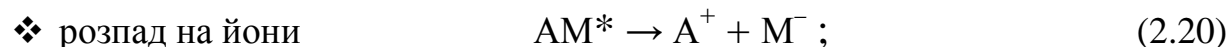
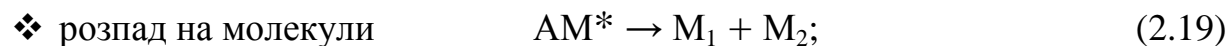
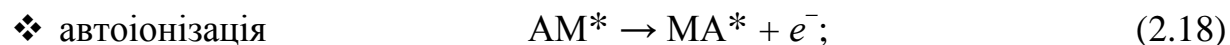
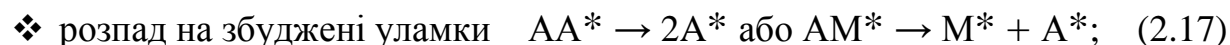


В конденсованих системах енергія збудження може передаватись дуже швидко, особливо якщо система – упорядкована кристалічна ґратка. Такий процес відомий як *міграція екситону*.

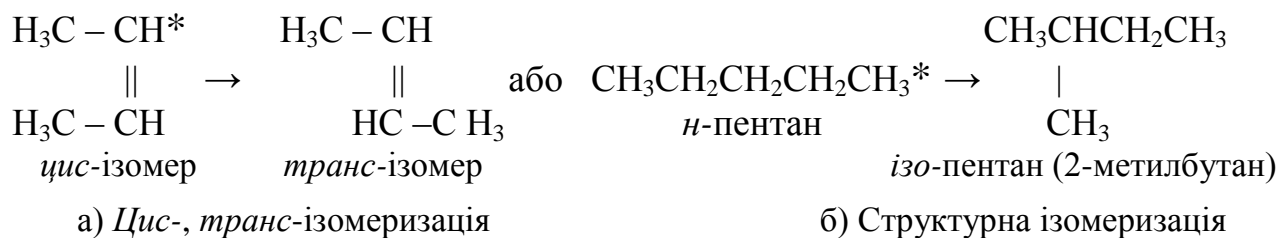
Також можливий внутрішньомолекулярний перенос енергії, напр., первинне поглинення ацетону відбувається за карбонільною групою, однак дисоціація молекули йде за С–С зв'язком:



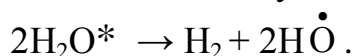
6. *Дисоціація (збудження в репульсивний стан, або предисоціація)* – це перетворення збуджених або надзбуджених молекул з утворенням продуктів різної природи:



7. *Мономолекулярні реакції* – процес повернення збудженої молекули до основного стану шляхом внутрішньомолекулярних перебудов, наприклад, за рахунок *цис-транс-ізомеризації* (а) або розриву $>\text{CH}-\text{CH}<$ зв'язків (б):



8. *Бімолекулярні реакції* – процес повернення збудженої молекули до основного стану шляхом реакції з іншими молекулами у збудженому або основному стані, наприклад, утворення молекулярного водню при опромінюванні води, яке обумовлене взаємодією двох збуджених молекул води:



Паралельно з радіаційно-хімічними процесами у рідкій системі, що опромінюється, йдуть фотохімічні реакції, тобто реакції збуджених молекул.

Інтенсивність світлового потоку, що проходить крізь поглинач, підкоряється закону Бугера-Ламберта-Бера з визначенням оптичної густини D :

$$I = I_0 e^{-\varepsilon c l} \text{ або } \ln \frac{I_0}{I} = D = \varepsilon c l \quad (2.22)$$

де ε – коефіцієнт молярного поглинання, I і I_0 – інтенсивності минулого і падаючого світла, c – концентрація розчину, що поглинає, моль/л.

*Чим коротше життя молекули,
тим дорожче її виготувати.*

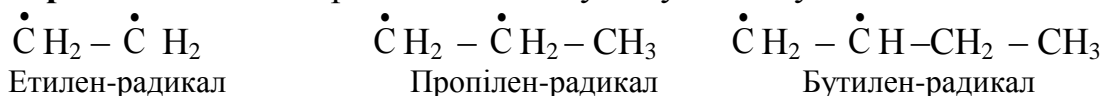
А. Блох

2.5. РЕАКЦІЇ ВІЛЬНИХ РАДИКАЛІВ

2.5.1. Види радикалів

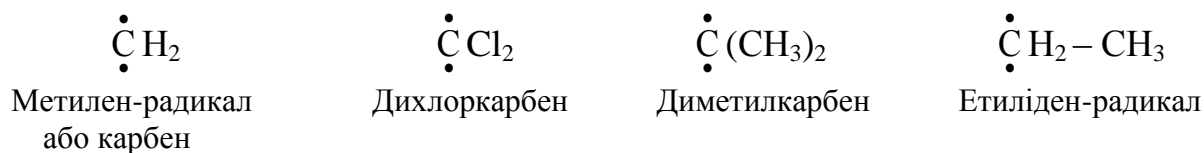
Радикали класифікують за кількістю вільних електронів. Найбільш поширеними є радикали з одним неспареним електроном: $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, $\dot{\text{N}}\text{O}$, $\dot{\text{C}}\text{IO}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)\dot{\text{C}}$.

Частинки з двома неспареними електронами виділяють окремо і називають **бірадикалами**. Їх прикладами можуть бути наступні:



В свою чергу, бірадикали поділяються на бірадикали, у яких неспарені електрони належать різним атомам Карбону, як у вищенаведеному прикладі, і

т. зв. **карбени** – бірадикали, у яких неспарені електрони розташовані на одному атомі Карбону:



За результатами спектроскопічних методів дослідження встановлено, що карбен у незбудженому стані має плоску деформовану конфігурацію і існує у двох формах: основний синглетний стан й основний триплетний. Більш стабільним для карбену є триплетний стан, його алкільні і фенільні похідні також перебувають у триплетному стані, для дихлоркарбену встановлено переважно синглетний стан. Поведінка молекулярного кисню O_2 в реакціях відповідає бірадикалу.

Крім того, радикали поділяють на **σ -** і **π -радикали**, що пов'язано з розташуванням неспареного електрона.

Неспарений електрон у **σ -радикалі** після гомолізу залишається на орбіталі σ -зв'язку в тому ж стані гібридизації. До σ -радикалів відносяться вініл $\dot{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$, феніл $\dot{\text{C}}_6\text{H}_5$ та ін.

В випадку **π -радикалів** неспарений електрон займає p -орбіталь, а при його утворенні відбувається зміна стану гібридизації; так, якщо метан (sp^3 -гібридизація, просторова будова тетраедр) в умовах радіолізу утворює радикал метил $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, то гібридизація змінюється на стан sp^2 , а просторова структура перетворюється на площинну. Крім метилу, будову π -радикала мають бензил $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}_2$, аліл $\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}_2$ та деякі ін.

2.5.2. Джерела вільних радикалів

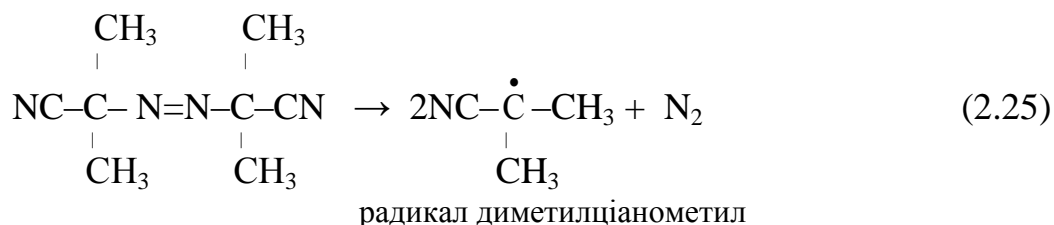
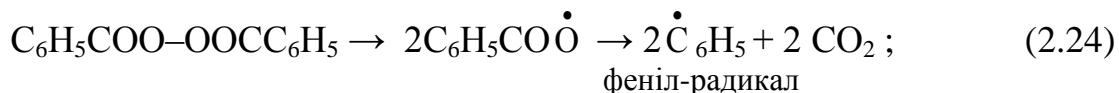
Вільні радикали виникають при нагріванні, у фотохімічних реакціях, в окиснювально-відновних процесах, під дією високочастотного розряду, при проходженні заряджених часток крізь речовину або при вильоті ядер віддачі, а також під дією механічної енергії.

1. Термоліз – розрив ковалентного зв'язку при нагріванні, під дією теплової енергії. Термолізу легко піддаються речовини, молекули яких мають досить невеликі ентальпії дисоціації і в межах 70–150 °С утворюють радикали. До них відносяться галогени (Флуор, Хлор, Бром, Іод), пероксид гідрогену H_2O_2 й органічні пероксиди, напр., $(\text{CH}_3)_3\text{CO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, гідразин N_2H_4 , більш складні молекули, напр., 1-дифенілметилен-4-трифенілметил-циклогексادیєн-2,5, розпад якого починається при кімнатній температурі, а при нагріванні до

30 °C він повністю розпадається на стабільні трифенілметильні радикали. В усіх перелічених речовинах при термолізі молекули терплять гомолітичний розрив зв'язку з утворенням двох радикалів, напр., утворення радикалів за умов термолізу пероксогідрогену:



У випадку бензоїлпероксиду або аліфатичних азосполук термічний розпад ускладнюється відривом молекул CO₂ або вільного азоту, відповідно:



2. Фотоліз або радіоліз – гомолітичний розрив зв'язку під дією короткохвильового випромінювання, що поглинається, напр., ультрафіолетового світла (зазвичай цей процес називають фотолізом) або рентгенівського випромінювання (у цьому випадку йдеться про радіоліз) і т. п.:



При цьому цікаво помітити, що фотохімічна активність здійснюється не тільки безпосередньо молекулами-поглиначами, але і компонентами, які адсорбують квант світла для переносу до учасників радикальних реакцій, що спостерігається в природі на прикладі біокатализатора фотосинтезу – хлорофілу.

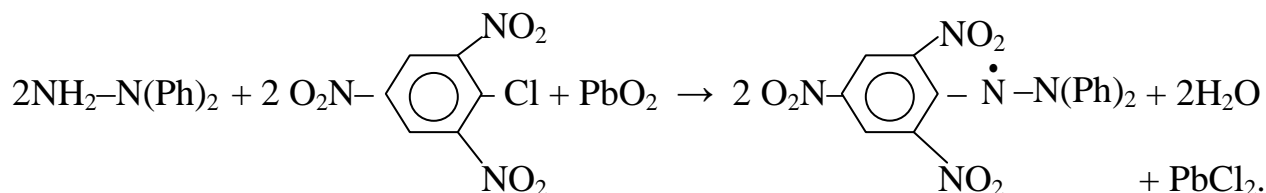
3. Реакція розкладання в умовах УФ-випромінювання дозволяє одержати бірадикали, напр., карбен при фотолізі діазометану за рівнянням:



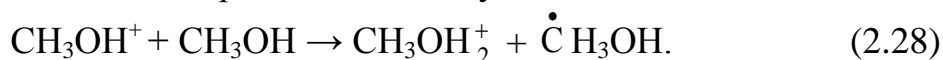
4. Механохімія – метод утворення радикалів за рахунок механічної енергії при швидкому перемішуванні на вібротлинах або при обробці ультразвуком.

5. Реакція дисоціації – реакція розкладання збуджених молекул з утворенням радикалів (у даному випадку збудженні молекули розглядаються як попередники радикалів, див. рівн. 2.21).

6. Окиснювально-відновні процеси можуть продукувати радикали, як у випадку утворення радикалів N-2,4,6-тринітрофеніл-N'-дифенілгідрозилу при взаємодії з окисником PbO₂:



7. Йонно-молекулярні реакції за участю йонів і йон-радикалів як попередників вільних радикалів з нейтральними молекулами:



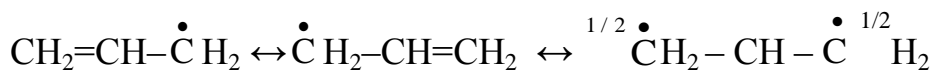
8. Фрагментація позитивного йон-радикала в умовах радіолізу з утворенням вільного радикала і нового йона (з парним числом спарених електронів): $\text{CH}_3\text{OH}^+ \rightarrow \text{CH}_3^+ + \dot{\text{O}}\text{H}$ або $\text{C}_2\text{F}_6^+ \rightarrow \text{CF}_3^+ + \dot{\text{C}}\text{F}_3$ (2.29)

2.5.3. Види стабільності радикалів

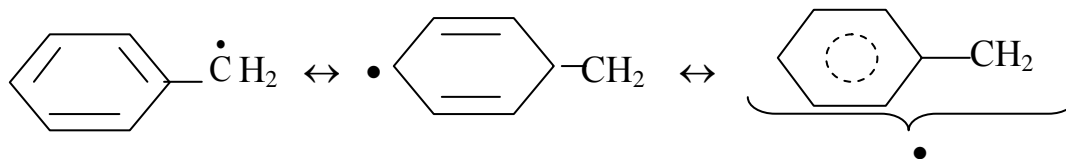
Реакційна спроможність вільного радикала залежить від його структури і методу одержання. Радикали $\dot{\text{N}}$, $\dot{\text{H}}$, $\dot{\text{OH}}$, $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, $\dot{\text{C}}\text{H}_2$, $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ є високореакційними. Реакційна здатність радикалів ґрунтується на їхній стабільності.

Існують **2 види** стабільності: термодинамічна і кінетична.

Термодинамічна – це стабільність радикалів, яка є можливою за рахунок делокалізації неспареного електрона, що знижує ентальпію утворення вільного радикала. У випадку наявності ефекту спряження неспареного електрона радикала з π-електронами молекули спостерігається значне зниження його внутрішньої енергії, що стабілізує радикальну систему такого роду. Приклад – алільний і бензильний радикали:

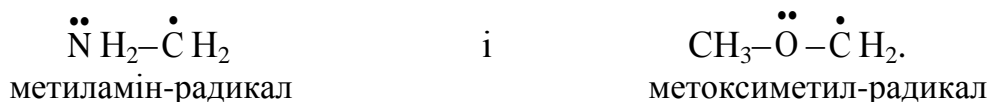


Резонансні структури алільного радикала



Резонансні структури бензильного радикала

Вплив гетероатомів (O, N, S), які мають неподілені пари електронів в α -положенні до радикального центру і беруть участь в спряженні з вільним електроном, призводить до утворення спряження *p-p*-електронів «гетероатом – вільний електрон радикала» і також зниження ентальпії утворення радикала, що підвищує стабільність системи, наприклад:



До числа стабільних радикалів відноситься і молекулярний кисень.

В ряді алканів термодинамічна стабільність зменшується від *трет*-бутильного до метильного радикалу згідно міцності C–H-зв'язку:



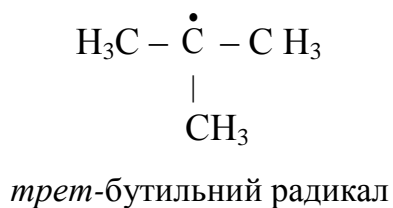
Зазвичай термодинамічна стабільність пов'язана з тривалістю існування відносно короткоживучих радикалів.

Кінетична стабільність радикалів визначається природою радикала, тобто просторовими перешкодами в структурі радикала, які впливають на його реакційну здатність.

Якщо угруповання (напр., $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-$ або $-\text{NO}_2$) або замісники (напр., галогени Br чи I) в молекулах хімічних сполук – об'ємні, то радикали втрачають реакційну здатність до швидких взаємодій, які обумовлені природою неспареного електрона.

Таким чином, структурний фактор знижує можливість будь-якої реакції через посилення стабільності просторово-утрудненої системи. В цьому випадку радикали відносно тривале існують, швидкість реакцій знижується.

Кінетична стабільність віддзеркалює кінетичні властивості довгоживучих радикалів.



При значних розмірах замісників радикали такої природи існують за нормальних умов у конденсованому стані, напр., *трет*-бутильний радикал (див. формулу ліворуч) і трифенілметильний радикал:

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\dot{\text{C}}$, де очевидні просторові перешкоди метильних груп або фенільних ядер атому Карбону з неспареним електроном).

В радіаційній хімії термодинамічна і кінетична стабільність також виражаються термінами «короткоживучість» і «довгоживучість», відповідно.

2.5.4. Теорія, механізм і кінетика радикальних реакцій

При аналізі радикальних реакцій варто враховувати їхню енергетику, в тому числі енергію активації; необхідно для передбачення кінетики процесів знати механізм реакцій, визначити можливість рівноваги, а також співвідношення між константами швидкостей прямої ($k_{np.}$) і зворотної ($k_{зв.}$) реакцій.

$$\text{Якщо:} \quad k = A \exp(-\Delta E/RT), \quad (2.30)$$

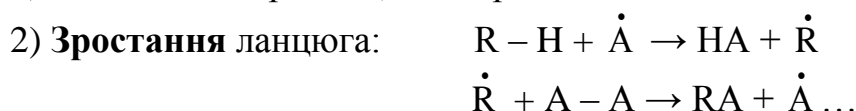
де k – константа швидкості реакції, A – стала (передекспоненційний множник), ΔE – енергія активації, то вважаючи, що константи прямої та зворотної реакції однакові, тобто $A_{np.} = A_{зв.}$ одержуємо співвідношення:

$$\frac{k_{np.}}{k_{зв.}} = \exp \left[\frac{\Delta E_{зв.} - \Delta E_{np.}}{RT} \right] \quad (2.31)$$

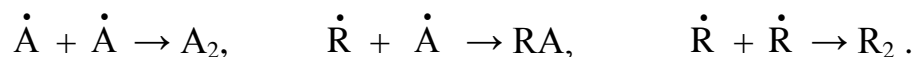
Теорію розгалужених ланцюгових реакцій було розроблено радянським хіміком М.М. Семеновим (1896–1986) у 1930–1934 р.р., поповнена ним і О.Є. Шиловим у 1963 р. на основі експериментальних даних про реакційну здатність радикалів і нових результатів вивчення енергії активації реакцій, взаємодії ланцюгів та ін.

Теорія включає положення про енергетичне ланцюгове розгалуження і механізм протікання радикальних процесів, дозволяє керувати хімічними процесами: прискорювати їх, сповільнювати і зовсім придушувати. Вивчення кінетики радикальних процесів полягає в установленні швидкостей за величинами її констант, молекулярності, порядку реакції, наявності і стійкості активованого комплексу, знання енергії активації.

Для реакцій радикального заміщення М.М. Семеновим встановлено тристадійний ланцюговий механізм утворення радикалів й їх реакцій:



3) **Обрив** ланцюга, тобто **рекомбінація** радикалів:



Радикальний механізм супроводжується деструкцією молекул речовини, побічними процесами окиснення, характеризується сумішшю продуктів радіолізу або фотолізу, залежить від зовнішніх умов і просторової будови реагуючих молекул.

Ультрафіолетове (сонячне) світло, всі види ЙВ є потужними активаторами і каталізаторами радикальних реакцій, які виникають у будь-яких речо-

винах, напр., у водах, забруднених нафтою, за природних умов сонячного освітлення і нагрівання починаються не тільки процеси випаровування низькокиплячих нафтових фракцій, часткове розчинення нафти (до 5 %), процеси сорбції, седиментації і біодеградації, але й деструктивні радикальні процеси, інтенсивне радикальне окиснення, що і визначає природні процеси самоочищення вод.

2.5.5. Класифікація реакцій за участю вільних радикалів

Реакції вільних радикалів класифікують за наступними типами:

I. Реакції з переносом радикальних властивостей, які включають:

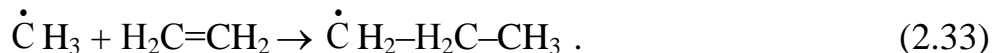
1) *Реакції радикального заміщення (або переносу)*, що супроводжуються відривом Гідрогену від молекули і приєднанням його до радикала.

Рівняння реакції має загальний вигляд:



Реакції переносу залежать від їх енергії активації, яка необхідна для розриву зв'язку в молекулі, яка піддається радикальній атаці.

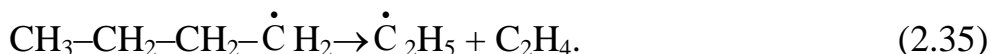
2) *Реакції приєднання* – взаємодія радикала з ненасиченою молекулою з утворенням нового радикала:



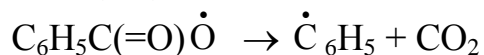
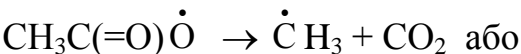
Якщо реакція приєднання радикала є високоефективною, то її називають реакцією *акцептування*, або *перехоплення радикала*, а стабільну молекулу, на яку спрямовано «напад» – *акцептором радикала*.

Оскільки енергії активації реакцій приєднання радикалів невеликі від 25 до 33,5 кДж/моль, можна очікувати, що вільнорадикальне приєднання має спостерігатися у багатьох радіаційно-хімічних системах при достатньо високій концентрації алкенів.

3) *Дисоціація вільних радикалів (вільнорадикальне розщеплення або ізомеризація)* – реакція розпаду радикала на менші радикали або на стабільну молекулу і радикал, за умови достатньої енергії активації:



Енергії активації дисоціації алкільних радикалів становлять від 84 до 200 кДж/моль, однак існують радикали, дисоціація яких потребує всього лише 21 кДж/моль:



Стабільнішими, ніж алкільні радикали є бензильний і алільний. Саме вони потребують дуже високих енергій активації.

II. Реакції зі втратою радикальних властивостей:

1) *Рекомбінація* – утворення з двох однакових радикалів стійкої молекули:



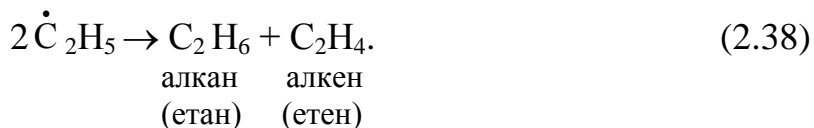
Радикальній рекомбінації зазвичай необхідний третій компонент, який вносить залишок енергії. У іншому разі молекула, яка утворюється, буде мати залишок енергії і здатною до нової дисоціації.

У багатоатомних радикалах залишкова енергія може перерозподілятися по різних коливальних ступенях свободи, і необхідності у третьому компоненті немає, те ж стосується й умов підвищеного тиску. Природно, енергія активації рекомбінації дорівнює нулю, тобто імовірність першого співударяння рівнозначна рекомбінації.

2) *Диспропорціонування* – взаємодія радикалів з утворенням двох стабільних молекул, практично ця реакція є конкурентною до рекомбінації:

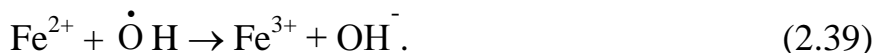


її продуктами звичайно є насичений (алкан) і ненасичений (алкен) вуглеводні:



Енергія активації диспропорціонування є трохи вищою в порівнянні з реакціями рекомбінації, але їх величини все ж дуже малі.

3) *Реакції передачі електрона* – це окиснювально-відновні реакції переходу електронів радикала з утворенням нових продуктів реакції – йонів, тобто у даній реакції втрата радикальних властивостей призводить не до нейтральних продуктів, а до заряджених частинок:



*Будь-яка формула, яка включається
в книгу, зменшує число її покупців удвічі.
С. Хокінг*

2.6. ЙОНИ І РЕАКЦІЇ ЗА ЇХ УЧАСТЮ

2.6.1. Природа, утворення і види йонів

Процеси йонізації відіграють значну роль в радіаційній хімії, на них, як правило, витрачається не менш як половина енергії ЙВ, поглиненого речовиною.

Йони, що виникають у процесі йонізації при витраті значної енергії, мають великий запас потенційної енергії. За допомогою фізико-хімічних методів дослідження, особливо мас-спектрометрії й усіх видів спектроскопії,

отримано дані про види і структуру йонів, їхню стабільність і реакційну здатність. Загальні уявлення про склад йонів (див. 2.2) можуть бути доповнені відомостями про йони, утворення яких пов'язане з опромінюванням органічних речовин, біологічного матеріалу і взагалі живої природи. В таких випадках згідно з механізмом гетеролізу, утворюються органічні йони – карбокатиони і карбаніони – це, відповідно, позитивно і негативно заряджені частинки, заряд яких локалізований на атомі Карбону:

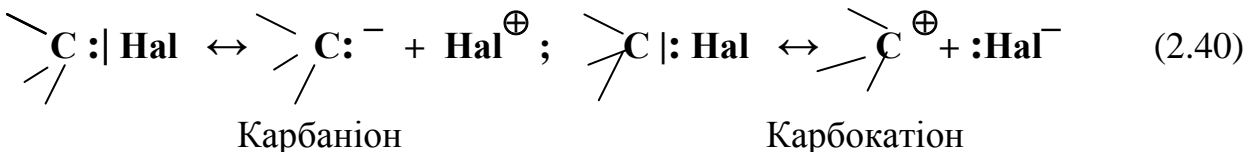
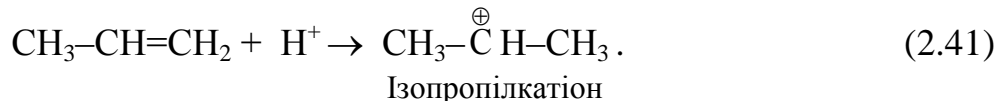


Рис. 2.10. Гетеролітичний розрив ковалентного полярного зв'язку С–Hal (Hal – галоген) з утворенням карбаніонів

Окрім безпосередньої йонізації полярного зв'язку під дією ЙВ, йони можуть утворюватися за рахунок приєднання протонів H^+ :



Енергія гетеролітичного розриву зв'язку С–Hal є достатньо високою і в газовій фазі для вуглеводнів становить 1300 кДж/моль, і тому карбокатиони дуже нестабільні та реакційноздатні.

Карбон карбокатиона перебуває в sp^2 -гібридизованому стані, тому просторова структура карбокатиона плоска, усі sp^2 -гібридні орбіталі орієнтовані в одній площині, вакантна p -орбіталь розташована до неї перпендикулярно.

Найпростішим прикладом карбокатиона є метильний катіон $\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_3$.

Натомість, карбаніони через наявність електронної пари зберігають тетраедричну просторову будову, яка характерна для sp^3 -гібридизації, а на p -атомній або гібридизованій орбіталі знаходиться неподілена електронна пара, напр., метиланіон $\overset{-}{\text{C}}\text{H}_3$.

В процесі йонізації утворюються позитивні йони. Розрізняють *пряму йонізацію* й *автоіонізацію*.

У випадку *прямої* – відрив електрона призводить до утворення материнського катіона:



де М – будь-яка молекула речовини або атом: H_2O , NH_3 , CH_4 , Na та ін.

Важливою характеристикою йонізації є енергія йонізації або потенціал йонізації (див. розділ 1.2).

Автоіонізація – це йонізація надзбуджених частинок, які утворюються під час дії ЙВ на речовину, згідно з рівнянням:



В умовах надзбудження (див. розділ 2.2) автоіонізація йде в результаті “внутрішнього бомбардування”, тобто передачі енергії надзбудженими електронами іншим, менш міцно зв'язаним електронам, або за рахунок взаємодії двох надзбуджених електронів аж до вивільнення одного електрона за рахунок енергії іншого, який переходить на більш внутрішню орбіталь.

Йонізація призводить до різних електронних станів утворюваних йонів, які розрізняються за енергіями: *основний стан* (\tilde{X}) йона виникає при видаленні електрона з найвищої орбіталі, подальші електронно-збуджені йони ($\tilde{A}, \tilde{B}, \tilde{C}$ і т. д.) утворюються при наступних відривах електронів вже з більш глибоких оболонок (нижчих орбіталей).

Окрім різних електронних станів, йони, які виникли в результаті йонізації, можуть бути на різних коливальних рівнях, кожен з яких відповідає певному електронному стану. Російськими фізико-хіміками встановлено, що в процесі автоіонізації електрони розташовуються на більш високих коливальних рівнях йона, ніж при прямій йонізації. Відомо, що при трансформації енергії електронного збудження в коливальну, виникає новий електронний стан з нижчою енергією, але з великим запасом коливальної енергії.

2.6.2. Реакції катіонів

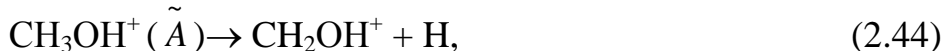
Одержані в результаті опромінювання йони беруть участь в різноманітних реакціях: *нейтралізації* – через захоплення електрона або при взаємодії з протилежним за знаком йоном; *дисоціації*, з утворенням стабільних або реакційноздатних продуктів; *реакціях переносу заряду* та в *йонно-молекулярних взаємодіях* різних категорій.

По-перше, треба відзначити, що існує суттєва відміна йонізації атомів і молекул. У випадку молекул їх йонізація супроводжується фрагментацією первинних йонів, тобто розкладанням йонів як в основного стану, так і йонів в електронно-збуджених станах. Продуктами фрагментації є нові, більш стабільні йони, окремі атоми (див. рівн. 2.44, 2.45) і радикали (див. рівн. 2.29).

По-друге, великий запас коливальної енергії (див. 2.5.1) призводить до розщеплення збуджених йонів з відривом нейтральних молекул і утворення уламків нових йонів (див. рівн. 2.44, 2.45).

Таким чином, оскільки імовірність фрагментації є достатньо великою, почнемо розгляд йонних реакцій з цього типу.

1. Фрагментація катіонів, які виникають як первинні йони при йонізаційних процесах, відбувається згідно з правилом Стівенсона (див. розд. 1.4) і описується наступними рівняннями розщеплення:



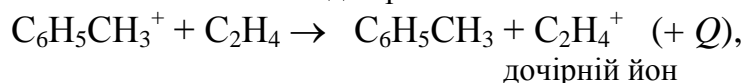
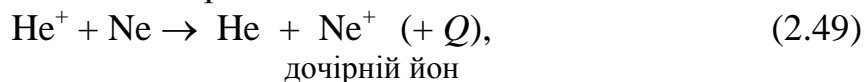
Встановлено, що йонна фрагментація характерна для радіолізу газуватих речовин в умовах зниженого тиску, а збільшення тиску і зміна агрегатного стану знижують імовірність розщеплення заряджених часток. У конденсованій фазі з фрагментацією успішно конкурують йонно-молекулярні реакції, а збудження гаситься навколишніми молекулами.

2. Рекомбінація (нейтралізація) йонів – реакція йонів з електронами або з негативно зарядженими йонами. Оскільки йонізація вимагає значної кількості енергії, йони концентрують в собі великий запас потенційної енергії. Тому продукти рекомбінації утворюються у збудженому стані і продовжують радіоліз. Напр., процес рекомбінації катіона води з електроном:



супроводжується дисоціацією збудженої молекули води: $\text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \dot{\text{H}} + \dot{\text{O}}\text{H}$, радикали, які утворюються, мають залишкову кінетичну енергію і відносяться до категорії “гарячих”, продовжуючи радіоліз за рахунок реакцій за радикальним механізмом.

3. Реакція переносу заряду – це один із найважливіших процесів радіолізу газових і рідких систем. Перенос заряду – резонансний процес, він відбувається, якщо потенціали йонізації реагуючих компонентів близькі один до одного. Роль нейтрального компонента відіграє атом або молекула; у випадку, якщо потенціал нейтрального реагенту є меншим, ніж у йона, то спостерігають виділення енергії, яка відповідає різниці потенціалів:



Ця енергія передається дочірньому йону та витрачається на наступні реакції (дисоціацію, нейтралізацію і так ін.)

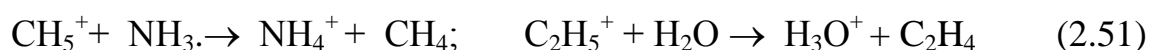
4. Йонно-молекулярні реакції – процеси взаємодії йонів з нейтральними молекулами. Це ретельно досліджений тип йонних перетворень як у теоре-

тичному, так і в експериментальному аспектах. Пропонується наступна послідовність перебігу цих реакцій: співударяння йона і молекули призводить до утворення комплексу, який в результаті перебудови дає кінцеві продукти. Існують 3 категорії йонно-молекулярних реакції: реакції переносу однієї частинки, реакції конденсації та реакції приєднання. Визначені константи йонно-молекулярних реакцій дуже великі близько $2 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$.

а) Реакції переносу однієї частинки. Як частинка може переноситися атом Гідрогену:



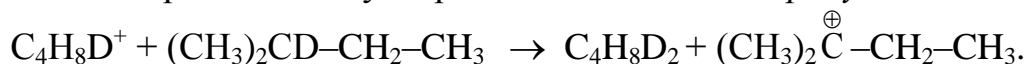
Як різновид можливий перенос *протона*:



або *гідрид-йона* H^- з утворенням нейтральної молекули, причому джерело гідрид-йона, зазвичай нейтральна молекула, водночас перетворюється на катіон:

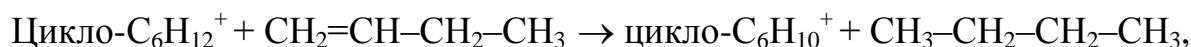


Вивчено перенос ізотопу гідрид-йона – *йона дейтериду* :



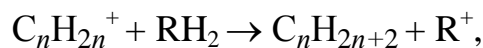
Реакції переносу мають велике значення в процесах радіолізу в газовій фазі; константи швидкостей цих реакцій є вельми великими, що вказує на їхню достатню імовірність. Для алканів найбільш суттєвими є реакції переносу гідридного йона. У випадку органічних молекул, які мають постійний дипольний момент, таких, як аміни, спирти тощо, спостерігається схильність до переносу протона.

До цієї категорії також відносяться реакції переносу складніших структур – молекул і молекулярних йонів. Прикладом *переносу молекули гідрогену* є реакція катіонів циклопарафінів з молекулами алкенів:

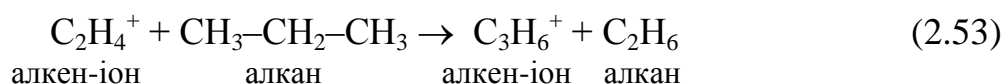


у якій молекула водню відщеплюється від одного атома Карбону зі зберіганням на ньому позитивного заряду.

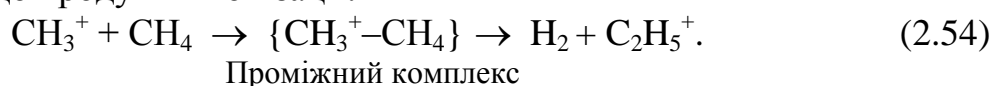
Вивчено реакції переносу *молекулярного йона* H_2^- загального виду:



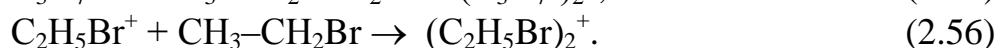
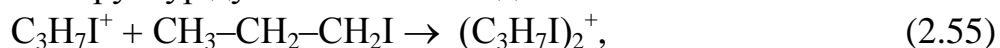
прикладом реакцій такого типу може бути:



б) Реакції конденсації призводять до утворення проміжного комплексу, який після докорінних перебудов і гомолітичного розриву зв'язку С–Н перетворюється до продуктів йонізації:



б) Реакції приєднання – це приєднання йонів до нейтральних молекул з утворенням йонного продукту. Реакція теж йде через перехідний комплекс приєднаних реагентів, однак комплекс не руйнується, а стає кінцевим продуктом. Наявність таких складних йонів виявлено методом мас-спектрометрії, однак час життя таких структур дуже малий і складає 10^{-6} с.

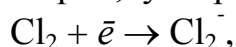


2.6.3. Реакції аніонів

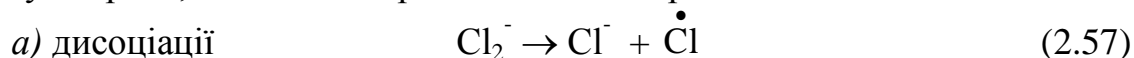
Дотепер мова йшла про позитивні йони, які утворюються в процесі йонізації, тобто це катіон-радикали – C_6H_6^+ , H_2O^+ , NH_3^+ або карбокатиони, типу $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, F_3C^+ , H_3C^+ . Окрім звичайних форм катіонів, які виникають при радіолізі розчинів, відомі нестабільні форми у рідкісних ступенях окиснення, напр., Cd^+ , Al^+ і т. д. Зрозуміло, що в радіаційній хімії можливо утворення найрізноманітніших форм катіонів.

При радіолізі також утворюються й негативні йони різної природи і походження. Можливі і *стабільні йони* I^- , Cl^- , OH^- ; і *аніон-радикали*, тобто молекули або їх фрагменти, які приєднали електрон, за рахунок якого мають негативний заряд Br_2^- , SO_4^- , CH_3CO^- ; і *карбаніони* – триковалентні частинки з негативно зарядженим Карбоном і підвищеною реакційною здатністю за рахунок наявності вільної електронної пари, напр., бензил-аніон $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$, трифенілметил-аніон $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^-$ тощо.

Молекули, приєднуючи електрон, утворюють негативні йони, напр.:



причому цей процес є резонансним, а якщо приєднаний електрон має достатньо високу енергію, то каскадом розпочинаються реакції:



або для галогеноводнів:



а також б) нейтралізації або рекомбінації:



в) реакції з утворенням самих найсподіваніших продуктів:



г) а також передача електронів:



2.7. ПРИКЛАДИ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 2.4. Знайти співвідношення швидкостей прямої і зворотної вільнорадикальної реакції при $t = 27^\circ\text{C}$: $\dot{\text{H}} + \text{Br}_2 \leftrightarrow \text{HBr} + \dot{\text{Br}}$, якщо $\Delta E_{np.} = 3,77 \cdot 10^3$ Дж/моль; $\Delta E_{зв.} = 173,22 \cdot 10^3$ Дж/моль.

Рішення. Відповідно до рівняння (2.31):

$$\frac{k_{np.}}{k_{зв.}} = e^{\frac{\Delta E_{зв.} - \Delta E_{np.}}{RT}} = e^{\frac{(173,22 - 3,77) \cdot 10^3}{8,314 \cdot 300}} = e^{68}$$

Приклад 2.5. Розрахувати величину поглиненої енергії ЙВ в кюветі довжиною 4 см, об'ємом 3 см^3 , якщо оптична густина дорівнює 0,2, а радіаційно-хімічний вихід $G = 2$ молек./100 еВ. Коефіцієнт молярного поглинання прийняти за $1000 \text{ см}^2/\text{моль}$.

Рішення. 1. Визначимо концентрацію розчину, що опромінюється, на підставі закону Бугера-Ламберта-Бера (2.22):

$$D = \varepsilon c l,$$

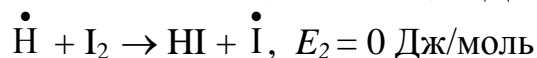
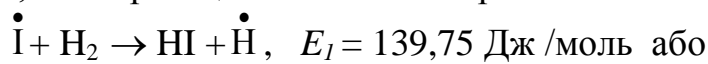
$$\text{Звідси } c = \frac{D}{\varepsilon l} = \frac{0,2}{10^3 \cdot 4,4} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль / см}^3.$$

2. Розрахуємо величину поглиненої енергії з урахуванням радіаційно-хімічного виходу за формулою 1.15:

$$E = \frac{c V N_A}{G} = \frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot 3 \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^2}{2} = 4,52 \cdot 10^{18} \text{ еВ, або } 0,724 \text{ Дж}.$$

Запитання до підрозділів 2.3–2.6 і задачі для самостійного вирішення

2.21. Довести, яка з реакцій є більш імовірною:

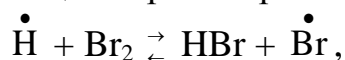


при $t^\circ = 100^\circ\text{C}$. Чи треба робити розрахунки для цих умов задачі?

2.22. За яким принципом класифікують радикальні реакції?

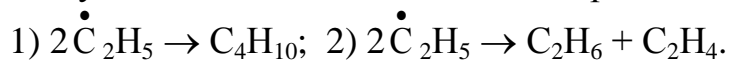
2.23. Дайте визначення бірадикала.

2.24. Визначити енергію активації зворотної реакції при $T = 300 \text{ K}$:

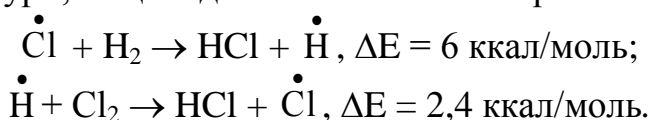


якщо енергія активації прямої реакції 4.184 кДж , а співвідношення констант прямої і зворотної реакції дорівнює e^{68} .

2.25. Визначити тип вільнорадикальних реакцій і знайти енергію активації реакції диспропорціонування, якщо енергія активації реакції рекомбінації дорівнює 0 при $T = 400 \text{ K}$, а співвідношення констант швидкості реакції диспропорціонування до константи швидкості рекомбінації дорівнює 0.14 :

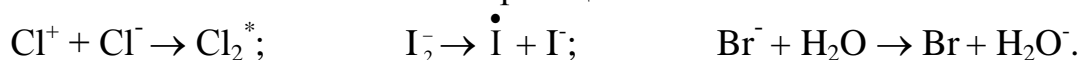


2.26. Порівняти константи швидкостей реакцій утворення хлороводню за умов кімнатної температури, якщо відомі величини їх енергій активації:



Розрахунок проводити в системі СІ.

2.27. Встановити тип аніонних реакцій:



2.28. При концентрації гідратованих електронів $4,1 \text{ ммоль/л}$ оптична густина становить $0,1$ за умов вимірювання в кюветі довжиною 15 см . Розрахувати величину коефіцієнта молярного поглинання. Розрахунки проводити в системі СІ.

2.29. Встановлено, що в процесі імпульсного радіолізу в кюветі довжиною 15 см виникають α -етанольні радикали. Написати рівняння їх утворення й визначити величину оптичної густини при концентрації $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$. Коефіцієнт молярного поглинання дорівнює $240 \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Розрахунки проводити в системі СІ.

2.30. Назвіть види стабільності радикалів.

2.31. Встановити, в якому напрямку йтиме реакція за участю вільних радикалів при $t = 27 \text{ }^\circ\text{C}$, якщо $E_{np.} = 41,4 \text{ ккал/моль}$, $E_{зв.} = 0,9 \text{ ккал/моль}$. Розрахунок проводити в системі СІ.

2.32. Визначити концентрацію радикалів в експерименті з флеш-фотолізу, якщо $D = 0,1$, а молярний коефіцієнт поглинання – $5000 \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, довжині реакційної посудини 100 см . Розрахунок проводити в системі СІ.

2.33. Які типи йонних реакцій ви знаєте?

2.34. Як радикальні реакції впливають на процеси самоочищення в біосфері?

2.35. Які джерела вільних радикалів ви можете назвати?

2.36. Які види радикалів існують? До радикалів або йонів відноситься частинка карбен?

3. МЕТОДИ РАДІАЦІЙНОЇ ХІМІЇ

Радіаційна хімія використовує 3 групи методів для різних експериментальних і дослідницьких цілей.

1-а група – безпосередньо радіаційно-хімічні методи, які включають *метод електронно-парамагнітного резонансу (ЕПР), імпульсний радіоліз, мас-спектрометрію, метод мічених атомів, метод радіотермомінесценції* та деякі інші.

Так, в дослідженнях радіаційно-хімічних процесів твердого тіла поширеною є *гамма-резонансна спектроскопія*. Застосування *методу фотоemisії* металів відоме з робіт про визначення пробігу електрона низької енергії й інших експериментів.

До 2-ої групи відносяться різноманітні фізико-хімічні методи, які широко застосовують в багатьох галузях хімії, фізики, ядерних технологій. Це застосовані до продуктів радіолізу *якісний і кількісний аналізи* аналітичної хімії, визначення властивостей радіолітичних систем за допомогою *колориметрії, спектрофотометрії, хроматографії, кондуктометрії, активізаційного аналізу* та ін.

Низькотемпературна радіаційна полімеризація застосовує відомий з XVIII ст. *калориметричний метод*.

Дозиметрія ЙВ здійснюється за допомогою *йонізаційного і сцинтиляційного методів*.

3-тя група включає неінструментальні методи спеціального призначення:

- *метод анігіляції позитронів,*
- *метод спінових пасток,*
- *метод конкуруючих акцепторів.*

Розглянемо принципи найбільш важливих методів, їх суть і практичну орієнтацію.

3.1. РАДІАЦІЙНО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ

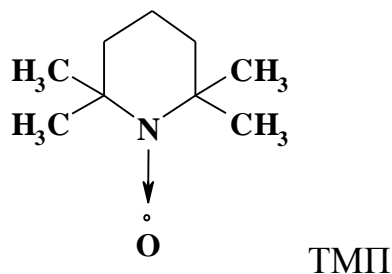
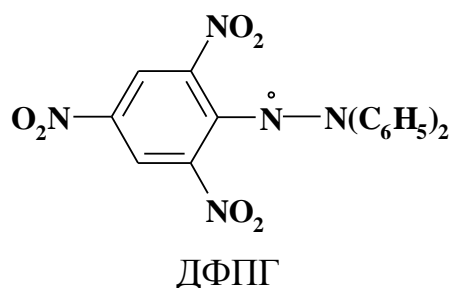
Мета методів цієї групи – дослідження різноманітних продуктів радіолізу, їх ідентифікація, визначення концентрації, будови молекул тощо. Крім вищеназваних методів до цієї групи також відноситься застарілий *метод флеш-фотолізу* – метод виявлення проміжних продуктів радіаційно-хімічних реакцій, дослідження тривалості життя і напрямів розпаду збуджених молекул. Зараз через певні обмеження його майже не застосовують, але на ранніх етапах експериментальної радіаційної хімії він був дуже корисним.

3.1.1. Електронний парамагнітний резонанс

Метод ЕПР був відкритий в 1944 р. російським фізиком Є.К. Завойським, який на його базі створив новий напрямок фізики – магнітну радіоспектроскопію. Застосування метода спрямовано на дослідження утворення і властивостей частинок з непарною кількістю електронів – вільних радикалів, електронів провідності в металах і напівпровідниках, йон-радикалів й інших парамагнітних часток, які виникають при радіолізі.

Фізична основа методу полягає в тому, що неспарений електрон у сильному магнітному полі, обертаючись, створює магнітний момент, розташований за напрямом магнітного поля або проти нього. Якщо частинка поглинає опромінювання певної частоти, то вона змінює спін свого електрона на протилежний, що можна спостерігати на спектрі ЕПР у вигляді резонансного сигналу. Спектр являє собою першу похідну від функції *інтенсивність сигналу – напруженість магнітного поля* і має набір ліній або одну нерозщеплену смугу. Набір ліній виникає за рахунок розщеплення сигналу, яке утворюється при взаємодії вільного електрона зі спінами ядер – протонів. Кількість ліній розщеплення, тобто мультиплетність, відповідає $2I + 1$, де I – спін ядра, з яким взаємодіє електрон.

Як стандартні зразки використовують солі парамагнітних йонів Cu^{2+} , Mn^{2+} у вигляді розчинів, монокристалів, порошку, а також стабільні органічні радикали, наприклад, 1,1-дифеніл-2-пікрілгідрозилу (ДФПГ) або іміноксильні радикали на зразок N-оксид 2,2,6,6-тетраметилпіперидину (ТМП):



Метод дозволяє не тільки виявляти вищеперелічені частинки, але і встановлювати їхню концентрацію, конфігурації та визначати структуру досліджуваних сполук.

Просторовий розподіл вільних радикалів одержують на основі дослідження диполь-дипольних взаємодій між радикалами. Для цієї мети також використовують спеціальні методи, напр., *метод концентраційного розширення лінії ЕПР*, який ґрунтується на залежності ширини спектральної лінії від концентрації радикалів. Для більш точних відомостей про просторовий характер радикалів в опромінених системах застосовують *метод стаціонарного насичування*, в якому інтенсивність і форма ЕПР-ліній залежить від потужності СВЧ-випромінювання, та *метод електронної луни*.

Повна назва останнього методу – *електронна спінова луна* (ЕСЛ), його застосування почалось наприкінці 60-х років. ЕСЛ – це різновид методу ЕПР з тією різницею, що на зразок з парамагнітними властивостями, який є в зоні дії постійного магнітного поля, подається каскад короткотривалих імпульсів змінного магнітного поля, що осцилює з частотою магнітного резонансу. Після дії імпульсів певної амплітуди і тривалості виникає сигнал емісії у вигляді додаткового імпульсу – спінової луни, яка реєструється приладом.

3.1.2. Ядерно-магнітний резонанс

В радіаційній хімії знайшли застосування й інші варіанти магнітно-резонансу, напр., *метод ядерного магнітного резонансу* (ЯМР) для ядер ^{13}C , ^{31}P , ^{15}N та ін. або *протонного магнітного резонансу* (ПМР), якщо спостерігають спектри для протонів. В цьому випадку виникає явище ядерного магнітного резонансу за рахунок поглинання електромагнітної енергії речовиною в результаті взаємодії магнітних моментів ядер з зовнішнім магнітним полем.

Фізична основа метода ЯМР взагалі і ПМР зокрема ґрунтується на тому, що осі магнітного моменту обертання ядер атомів Гідрогену орієнтуються або за напрямом силових ліній постійного зовнішнього магнітного поля, якщо протон займає нижчий енергетичний рівень ($m = +1/2$), або супроти напрямку поля, що відповідає розташуванню протона на вищому енергетичному рівні, тобто енергетично не вигідному ($m = -1/2$). Ці орієнтації називають паралельною і антипаралельною, відповідно. Оскільки протони орієнтовані паралельно, то зміна орієнтації можлива тільки при поглинанні енергії радіочастотного поля. Поглинання випромінювання і, як наслідок, змушена переорієнтація магнітного моменту ядра можливі при додатковому змінному електромагнітному полі, вектор якого перпендикулярний однорідному магнітному полю. Переорієнтація настає при резонансі частот обертання протонів і частоти змінного магнітного поля, і їй відповідають сигнали, які реєструються приладом у вигляді піків.

Однак, окремі піки виникають у випадку ядер, які мають хімічно еквівалентні положення, наприклад атоми Гідрогену в воді, метані або бензолі. У випадку більш складних молекул спектр містить багато ліній, які згруповані відповідно різного електронного оточення кожного протона. Це пояснюється, по-перше, ефектом взаємодії оточуючих ядро електронів з магнітним полем і зміщенням піків поглинання. Такі зміщення мають назву *хімічних зсувів* і являють собою відстань між сигналами протонів досліджуваної речовини і одиничним сигналом протонів стандарту, зазвичай, тетраметилсилану (ТМС), формули $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, який вважається рівним нулю і початком відліку в ПМР-спектрах.

По-друге, поляризація електронів полем ядерних моментів призводить до зміни зовнішнього магнітного поля згідно спінової орієнтації, тобто виникає явище *спін-спінової взаємодії*, величина якого залежить від взаємного віддалення протонів. В спектрі ПМР сигнали розщеплюються на два (дублет), якщо протон сусідує з СН-групою, на три (триплет) – у випадку сусідства з СН₂-групою, на чотири (квадруплет) піки, якщо сусідньою є СН₃-угруповання.

Розташування протонних груп в спектрі або хімічний зсув вимірюються відносними одиницями – мільйонними частками, які мають позначку млн⁻¹ або м. ч. (*від англ. 1 particle per million* – 1 частинка на мільйон або мільйонні частки, *скор. ppm*) Вся шкала спектра має інтервал 0–10 м. ч.

За допомогою методу ЯМР в радіаційних дослідженнях одержують відомості про продукти радіаційно-хімічних процесів парамагнітних короткотривалих частинок.

Також відомий *метод електронно-ядерного подвійного резонансу* (ЕЯПР), сутність якого полягає в тому, що одночасно зі звичайним резонансним поглинанням відбувається резонанс за ядерною частотою. Цей метод використовується для вивчення структур опромінюваних солей. Дуже рідкісним в плані застосування в радіаційній хімії є *метод електронно-електронного подвійного резонансу* (ЕЕПР), в якому використовують дві частоти СВЧ-випромінювання, що призводить до змін заселення енергетичних рівнів радикала, неспарений електрон якого взаємодіє з протоном, а це відбивається на величині інтенсивності сигналу. За відомостями наукових публікацій ЕЕПР застосовано для дослідження структур захоплених електронів в опромінену лужному склі.

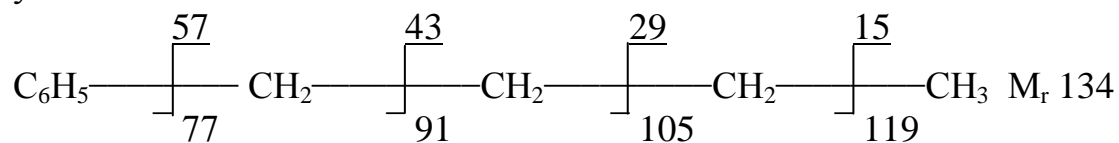
3.1.3. Мас-спектрометрія

Метод мас-спектрометрії, на відміну від резонансно-спектроскопічних методів, не пов'язаний з поглинанням випромінюваних електромагнітних хвиль, а ґрунтується на деструкції і йонізації сполук під дією електронного удару, хімічної йонізації, польової йонізації або десорбції.

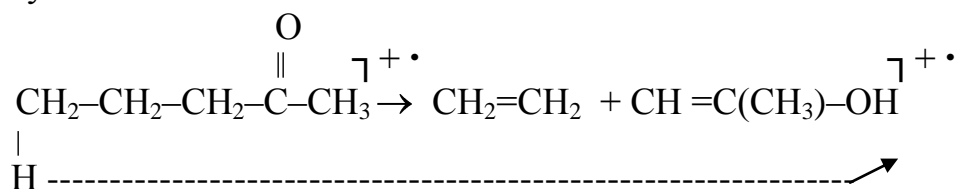
Електронний удар (ЕУ) – найбільш поширений спосіб йонізації досліджуваних речовин. Потік прискорених електронів емітується з нагрітого катода і має достатню енергію для йонізації аналізованих речовин. Одержана йонами досліджуваної речовини енергія розтрачується на збудження більш глибоко розташованих електронів і коливальних рівнів в них. Природно, що одержаний в таких умовах молекулярний йон (катион-радикал) є коливально-збудженим і буде зазнавати швидкої деструкції – розпад на фрагменти.

Фрагментація відбувається за двома маршрутами: дисоціацією і перегрупованням.

Дисоціація передбачає розпад молекулярного йона на уламки при розриві простих зв'язків, напр., в мас-спектрі бутілбензолу окрім піка молекулярного йона, $M = 134$, можна очікувати на наступні фрагменти його молекули:



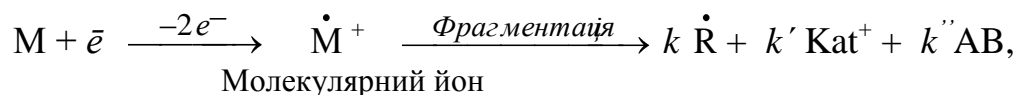
При перегрупуванні виникають такі уламкові йони, утворення яких супроводжується не тільки розривом зв'язків, але й одночасним переносом, тобто перегрупуванням, атомів (зазвичай Гідрогену) або груп із фрагмента, який відщеплюється, на йон, що виникає. Прикладом такого роду фрагментації є перегрупування кетонів з переходом Гідрогену алкілу до атома Оксигену карбонілу з одночасним відривом від молекулярного йона молекули алкєну:



Хімічна йонізація (ХЙ) дозволяє створити спеціальні умови для перебігу йонно-молекулярних реакцій, які виключені у випадку електронного удару. Метод ХЙ передбачає тиск 10^{-4} мм рт. ст., наявність газу-реагенту, який йонізується потоком електронів, і наведену йонізацію досліджуваної речовини йонізованим газом з надлишковою енергією. Результат ХЙ – утворення кластерних йонів в основному електронному і коливальному стані.

Польова йонізація та її варіант польова десорбція – технічно модернізовані методи, які дозволяють під впливом сильного електричного поля видалити електрон з молекули аналізованої сполуки за рахунок тунельного ефекту без його збудження.

Таким чином, при будь-якому способі йонізації в умовах глибокого вакууму – 10^{-6} мм рт. ст., в аналізованому зразку будуть відбуватися процеси за схемою:



де k, k', k'' – коефіцієнти; \dot{R} – фрагментарні радикали; Kat^+ – фрагментарні катіони; AB – нейтральні молекули.

Напрямок розпаду первинного катіон-радикала і подальша фрагментація залежить від енергії зв'язку, який розщеплюється, стабільності проміжних карбокатионів і вільних радикалів, наявності і положення ненасичених зв'язків, гетероатомів. На реєстрованому мас-спектрі молекулярний

катион виявляє себе як пік з найбільшим масовим числом і вказує точну молекулярну масу досліджуваної речовини, стабільність якої впливає на інтенсивність піка. Для алканів, кетонів, спиртів, карбонових кислот його інтенсивність є малою і зменшується зі розгалуженням ланцюга, натомість, для ациклічних і ароматичних сполук, молекулярний пік яких стабілізований, інтенсивність молекулярного йона – максимальна.

У сильному електричному полі з певною напруженістю потік катион-радикалів, прискорених потенціалом, рухається вздовж однієї й тієї ж кривої з радіусом R за залежністю від величини m/z . Розподіл йонів за їх масою відбувається за подальшим їх рухом в змінному магнітному полі і реєструється у вигляді спектра у координатах: *відносна інтенсивність, % – відношення маси до заряду, m/z* .

Отже, мас-спектрометричний метод дозволяє досліджувати речовини і продукти радіолізу шляхом визначення мас йонів (точніше відношення m/z) й їх кількостей. Відповідні прилади цього методу – мас-спектрометри або мас-спектрографи (їх відмінність полягає у способі реєстрації – електричному або фотометричному, відповідно). У сучасних мас-спектрометрах система реєстрації сполучена з ЕОМ або комп'ютером, і спектр, в якому піки є масопоказчиками молекулярних уламків, одержується автоматично.

3.1.4. Імпульсний радіоліз

Цей метод виник на базі електронних прискорювачів, які створюють мікросекундні імпульси достатньо високої енергії. Тобто *імпульсний радіоліз* – це радіоліз під дією йонізуючого випромінювання великої інтенсивності, але малої тривалості ($< 10^{-3}$ с), яке створює дуже високі потужності дози. Різновиди ЙВ – електронне, рентгенівське, пучки важких заряджених часток. Їх джерелом є прискорювачі електронів і важких заряджених частинок, електронні прискорювачі для генерації гальмового рентгенівського випромінювання.

Фізична основа методу полягає в тому, що імпульси ЙВ фокусуються в кювету з досліджуваною системою, де виникають продукти радіолізу і спостерігається зміна інтенсивності світлового потоку. Світло проходить лінзи, монохроматор, фотопомножувач, перетворюється на електричний сигнал і реєструється. Таким чином одержують криву залежності оптичної густини від часу. Якщо одержати декілька кривих при різних довжинах хвиль, то можна побудувати оптичний спектр поглинання.

Модернізація приладів, їх автоматизація, використання електронно-оптичних перетворювачів створює установки, які сполучають імпульсну спектроскопію з кінетичною спектрофотометрією, що дозволяє отримати повну інформацію про досліджуваний процес при одному імпульсі ЙВ. Це є дуже важливими при роботі з радіоактивними, рідкісними речовинами і сполуками, які легко розкладаються.

Реєстрація короткоживучих часток (вільних радикалів, сольватованих електронів, йонів, збуджених молекул) здійснюється методами оптичної спектроскопії в діапазоні від УФ до ІЧ області, люмінесценції, ЕПР-спектроскопії, кондуктометрії, полярографії (для рідких систем).

Суттєва особливість імпульсного радіолізу – наявність побічних радіаційних ефектів, напр., радіаційне забарвлення в оптичній системі, поява наведеної радіоактивності, врахування черенковського випромінювання.

Метод дозволяє встановити швидкість накопичування або розпаду продукту, абсолютні константи швидкостей радіаційно-хімічних процесів, визначити коефіцієнт молярного поглинання (ϵ), концентрацію продуктів радіолізу, досліджувати їхні властивості, рухливість і радіаційно-хімічні виходи. Кінетичні вимірювання дають можливість визначити заряд короткоживучого продукту в розчині, виходячи із залежності констант швидкостей реакції від йонної сили розчину. Застосування полярографічного способу реєстрації дає численну інформацію про короткоживучі продукти радіолізу, таку як, ідентифікацію частинок за полярограмами, дослідження їх окиснювально-відновних властивостей, визначення коефіцієнтів дифузії.

3.1.5. Радіолюмінесцентні методи

Механізм люмінесценції взагалі ґрунтується на утворенні збуджених станів атомів, молекул або кристалів під дією енергії внутрішнього чи зовнішнього джерела і наступному випромінюванні ними квантів світла. За типом збудження виділяють фотолюмінесценцію (джерело енергії збудження – світло), радіолюмінесценцію (джерело – радіоактивне випромінювання), рентгенолюмінесценцію (рентгенівське випромінювання), катодо-люмінесценцію (пучок електронів).

Також розрізняють *молекулярну люмінесценцію* (МЛ), при якій молекули й атоми випромінюють фотони при переході зі збудженого стану в основний квантовий стан, і *рекомбінаційну люмінесценцію* (РЛ), коли під дією енергії збудження утворюються носії заряду – електрони, дірки, йони, та радикали (в газах, рідинах, склі), і наступна рекомбінація яких супроводжується фотонним випромінюванням.

МЛ умовно поділяється на *флуоресценцію* – короткотривале, затухаюче свічення, і *фосфоресценцію* – таке свічення, що досить тривале після збудження. Радіолюмінесценція обумовлюється дезактивацією збуджених станів і рекомбінацією йонів.

Також треба розрізнити *радіотермолюмінесценцію* і *радіофотолюмінесценцію*. Перша передбачає свічення зразка після нагріву, а друга – свічення після опромінення зразка в смузі поглинання захопленого електрона, аніон-радикала та ін. при використанні монохроматичного світла.

Для реєстрації люмінесценції використовують спеціальні прилади – люмінографи, до складу яких входять вузли опромінювання, терморегуля-

ції, детектор, фотопідсилювачі, світлофільтри, камери вакуумування і охолодження, монохроматор й інші необхідні блоки.

Вимірювання радіотермолюмінесценції і радіофотолюмінесценції дозволяють виявити в опроміненому зразку негативні йони, визначити енергетичний стан захоплених електронів, зробити висновки щодо структури системи, використовувати явище свічення в дозиметрії.

3.2. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ

З цієї групи методів радіаційна хімія використовує головним чином спектральні методи: електронну та емісійну спектроскопію, інфрачервону (ІЧ) спектроскопію. В експериментах фотохімії жорсткого ультрафіолетового випромінювання поширена спектроскопія комбінаційного розсіювання (КР). Особливо важливими для радіаційних досліджень є такі сучасні методи, як активаційний, або радіоактиваційний аналіз і метод рентгенівської, або фотоелектронної спектроскопії. Розглянемо їх докладно.

3.2.1. Радіоактиваційний аналіз

Радіоактиваційний аналіз ґрунтується на вимірюванні енергії випромінювання радіоактивних ядер ізотопів, які утворились під дією потоку нейтронів, заряджених частинок або γ -квантів. Метод відкритий в 1936 р. угорськими радіохіміками Д. Хевеши та Г. Леві.

Це метод якісного і кількісного елементного аналізу речовини, що базується на активації ядер атомів і дослідженні ізотопів, які утворюються в результаті ядерної реакції.

У залежності від виду часток, що опромінюють речовину, розрізняють нейтронно-активаційний аналіз, в якому опромінювання відбувається за рахунок енергії теплових нейтронів (0,025 eV) або швидких нейтронів з енергією 14 MeV; протонно-активаційний аналіз, у якому активація відбувається прискореними протонами; фотонейтронний аналіз з активацією зразка γ -квантами. Також можливе опромінення дейтронами і α -частинками.

Джерелом нейтронів є нейтронний генератор, джерело випромінювання прискорених протонів або α -частинок – циклотрон, для одержання γ -променів застосовують лінійні прискорювачі і бетатрони.

Після опромінювання за періодом напіврозпаду і табульованими енергіями випромінювання, визначають вид нуклідів, що утворилися, а оскільки ядерні реакції зазвичай відомі, встановлюють вихідні атоми.

Кількісний активаційний аналіз ґрунтується на положенні, що активність одержаного радіонукліда є пропорційною числу ядер початкового ізотопу, який брав участь в ядерному перетворенні. При т. зв. *абсолютно-*

му аналізі після вимірювання активності радіонукліду розраховують вихідний вміст (m) визначуваного елемента за формулою:

$$m = N \cdot M / N_A \cdot E \cdot \Phi \cdot \sigma \cdot \theta \cdot e^{-\lambda t} (1 - e^{-\lambda \tau}),$$

де N – вимірювана швидкість рахунку, імп/с; M – атомна маса визначуваного елемента; N_A – число Авогадро; E – повна ефективність реєстрації вимірюваного приладу; Φ – потік часток або γ -квантів, які опромінювали зразок, число часток/см²·с; σ – перетин ядерної реакції, барн (10⁻²⁴ см²); θ – частка досліджуваного нукліда в природній суміші; λ – стала розпаду, с⁻¹; t – час з моменту кінця опромінювання до початку вимірювання активності; τ – час опромінювання зразка.

Зазвичай застосовують *відносний аналіз*, сутність якого полягає в опромінюванні за однакових умов досліджуваного зразка і стандартного зразка з відомим вмістом визначуваного елемента. Після цього і деяких операцій з розчинення, концентрування і застосування методів очищення, визначають активність продуктів розділення. Далі аналіз передбачає порівняння активностей аналізованого зразка і стандарту.

Переваги нейтронно-активаційного аналізу – це висока чутливість з границею виявлення до 10⁻¹² %, можливість проводити аналіз без руйнування зразка і висока вибірковість; час аналізу для короткоживучих радіонуклідів досягає декількох хвилин.

Різновидом активаційного *метод ізотопного розведення*, який полягає в ізотопному введенні визначуваного елемента, його хімічній реакції і виведенні з аналізованого об'єкта. Визначення різниці радіоактивності до і після реакції дає кількісну оцінку визначуваного елемента.

3.2.2. Електронна спектроскопія

Метод *електронної спектроскопії* (ЕС) є варіантом рентгенівської спектроскопії або УФ спектроскопії, і зараз він є дуже поширеним. За допомогою ЕС одержують інформацію про електронний стан молекул, властивості і енергії зовнішніх і внутрішніх електронів, розрізняють електрони різних ядер і різних (s -, p -, d -, f -) орбіталей.

Джерело енергії в методі ЕС – монохроматичне рентгенівське або УФ-випромінювання з енергією від 10 до 10⁴ еВ. При дії такої великої енергії на речовину починається електронна фотоemisія – вибивання електронів з молекул після сильного збудження.

Кожний електрон має певну кінетичну енергію, і за її величиною в реєстраційному приладі йде розподіл з утворенням енергетичного спектра у вигляді сигналів-піків. Групи електронів мають індивідуальний пік певної інтенсивності, положення якого зумовлене величиною кінетичної енергії (E_k), яку вимірюють за спектром. Отже, за її величиною та величиною

енергії опромінювання визначають енергію йонізації (ЕЙ), яка є енергією зв'язку електрона в досліджуваній молекулі, тобто енергією орбіталі:

$$E_{\text{Й}} = E_{\text{опром.}} - E_{\text{к.}}$$

Для електронної спектроскопії характерні процеси орбітальних переходів електронів при поглинанні квантів випромінювання. Електронні спектри отримують на спектрофотометрах.

3.2.3. Спостереження і реєстрація ядерного випромінювання

Представники тваринного світу мають унікальні здатності: золотих рибок можна використовувати як індикатори чистоти води у водоймах, гольців – як завбачників погоди; собаки, кішки, коні, є дуже чутливими до наближення землетрусу. Це пояснюється їхніми потужними екстрасенсорними здібностями чути і видавати ультразвуки з частотою понад 20 кГц (кажани, комахи, морські ссавці – кити і дельфіни) та інфразвуки < 20 Гц, які виникають за час бур, цунамі, землетрусів, вивержень вулканів.

Деякі рослини і тварини мають підвищену чутливість до радіоактивного випромінювання. Вони реагують навіть на їх найслабкіші дози, однак до нинішнього часу це явище не є поясненим: равлики, наприклад, утягують ріжки, молюски зачиняють раковини, морські анемони загортаються, мурахи рятуються втечею, порушується сон у собак.

Для людини реакція на ЙВ можлива тільки за дуже великих енергій: наприклад, при перетині космічним кораблем «Аполлон» дуже інтенсивного потоку космічного випромінювання космонавти на облявку спостерігали сполохи в очах. Люди під час експериментів з потужним γ -випромінюванням сприймали тілом тепловий удар, а очима – флуоресценцію.

Невеликі дози підвищеної радіації організм людини не відчуває відразу, тому не може їх уникнути, і наслідки радіаційного ураження – тяжкі захворювання, порушення життєво важливих функцій і смерть – незворотні. Відсутність фізіологічного механізму сприйняття підвищених радіаційних полів потребують створення детекторів і приладів для виявлення та кількісного виміру ЙВ.

Виявлення і вимірювання ЙВ здійснюють в *йонізаційних камерах* (камера Вільсона, бульбашкова камера) і за допомогою *лічильників* – лічильника Гейгера-Мюллера та пропорційного лічильника для визначення абсолютних швидкостей розпаду, тобто газових лічильників. Принцип дії цих приладів однаковий, тому всі лічильники, які наповнені газом, є йонізаційними камерами, за малим винятком газових сцинтиляторів, які застосовують дуже рідко, рис. 3.1.

Для визначення енергії ядерного випромінювання використовують напівпровідникові детектори різних конструкцій (в іноземній літературі для них застосовують термін «твердотільні детектори») – поверхнево-

бар'єрні детектори, детектори з дифузією літію, германієві детектори. Спостереження треків, які утворюють ядерні частинки, і вимірювання їх пробігів в твердих носіях здійснюють на сучасних діелектричних детекторах треків (ДДТ). За їхньою допомогою вивчають ядерні реакції, контролюють виділення радону з надр Землі, відкривають нові елементарні частинки (напр., μ - і π -мезони); їх використовують в експериментах на великих висотах і в космосі.

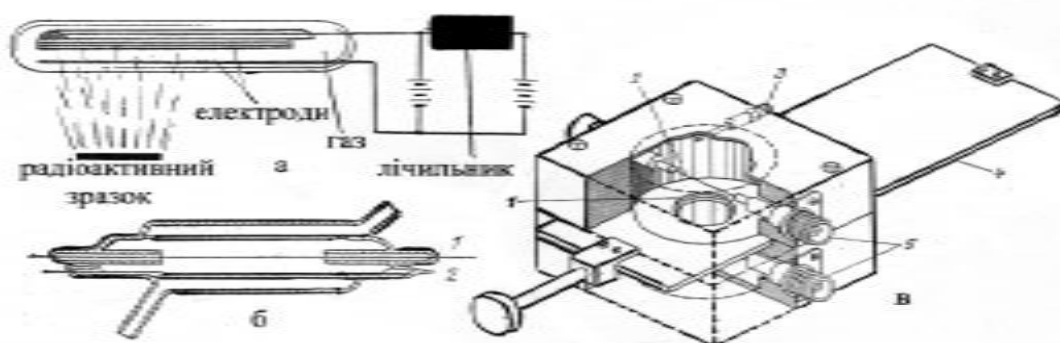


Рис. 3.1. Конструкції лічильника Гейгера-Мюллера: а) газовий; б) для рідин, що протікають: 1 – катод, 2 – анод; в) 4π -пропорційний лічильник для виміру абсолютних швидкостей розпаду: 1 – опора для зразка; 2 – анод; 3 – ввід газу; 4 – транспортер зразка; 5 – високовольтні виводи

Сцинтиляційний метод відіграє важливу роль в радіаційній хімії, фізиці, медицині, ядерній хімії. Детектор в цьому методі складається зі сцинтилятора і фотоелектронного множника. Як сцинтилятор використовують неорганічні кристали (NaI, ZnS), органічні тверді (антрацен, стильбен), рідкі речовини (*n*-терфеніл) і гази (Xe, Kr, Ar).

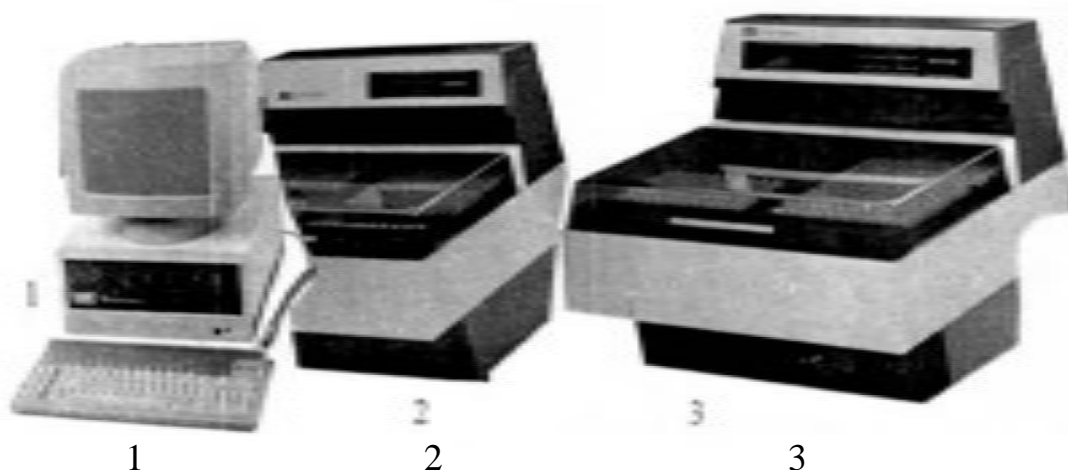


Рис. 3.2. Сучасний рідинний сцинтиляційний лічильник Rack Beta (3) з комп'ютерним забезпеченням (1) і спектрометром (2)

Відлік сцинтиляцій відбувається з причини спочатку збудження, а потім повернення в основний стан молекул сцинтилятора, який флуоресцює. Мікросполохи підсилюються фотомножником, їхня енергія через посередництво фотоефекту перетворюється на електричні імпульси і реєструються. Перевага сцинтиляційних лічильників, рис. 3.2, полягає в можливості реєстрації всіх видів ЙВ, а також у високій роздільній здатності і ефективності реєстрації. Однак високі дози випромінювання обмежують застосування методу.

До речі, коли йдеться про радіаційну чутливість живих організмів, не можна не згадати групу корисних рослин – південноамериканських кактусів з довгими голками, унікальність яких полягає в здатності знижувати шкідливу дію йонізуючого випромінювання. Вони гасять радіаційне випромінювання моніторів комп'ютерних систем і екранів телевізорів. Така незвична здатність виникла через умови підвищеної радіації на високогір'ях Південної Америки. Таким чином, найпростіший спосіб знизити радіаційний фон у приміщенні – поставити кактус-їжачок біля телевізора або комп'ютера.

3.3. НЕІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ

Методи, які не сполучені з певним приладом, також поширені в радіаційній хімії, оскільки за їх допомогою одержують дуже цікаві дані з радіаційно-хімічних перетворень.

3.3.1. Метод конкуруючих акцепторів

Метод відноситься до розрахункових способів для дослідження реакційної здатності короткоживучих продуктів радіолізу. Під акцептором розуміють речовину, яка активно взаємодіє з досліджуванним проміжним продуктом радіаційно-хімічного процесу. Тоді, якщо в системі присутні субстрати S_1 і S_2 , а після опромінювання утворився радикал R з виходом $G(R)$, можливі конкурентні реакції радикала з S_1 і S_2 , в результаті яких утворюються кінцеві продукти P_1 і P_2 , а константи їх швидкостей – k_1 і k_2 :



Розрахуємо частку радикалів R , що реагують з S_1 :

$$v(R) = k_1 \cdot [S_1] / (k_1 \cdot [S_1] + k_2 \cdot [S_2]), \text{ тобто } 1 / (1 + \frac{k_2 [S_2]}{k_1 [S_1]}),$$

тоді вихід продукту P_1 : $G(P_1) = G(R) / (1 + \frac{k_2 [S_2]}{k_1 [S_1]}),$

а відношення $G(R)/G(P_1)$: $G(R)/G(P_1) = 1 + \frac{k_2 [S_2]}{k_1 [S_1]}.$ (3.1)

Аналогічно розрахуємо відношення $G(R)/G(P_2)$:

$$G(R)/G(P_2) = 1 + \frac{k_1 [S_1]}{k_2 [S_2]} \quad (3.2)$$

Якщо $G(R)$ відоме (або його можливо розрахувати з рівнянь 3.1 і 3.2), а $G(P_1)$ визначається експериментально, то k_2/k_1 знайдемо як тангенс кута нахилу прямої графіка залежності $G(R)/G(P_1) = f(S_2/S_1)$. Таким чином, розрахунково-графічним способом на основі методу конкуруючих акцепторів можливо визначити константи швидкості реакцій радіолізу.

3.3.2. Метод анігіляції позитронів

Для з'ясування первинних продуктів радіолізу в деяких випадках використовують *метод анігіляції позитронів*. Суть методу полягає в наступному. Нагадаємо, що анігіляція позитронів – це процес їх нейтралізації при взаємодії з окремими електронами або електронними оболонками молекул.

Однак відомо, що при певних умовах позитрон взаємодіє з електроном і створює сполучену систему, подібну до атомної, тобто позитрон відіграє роль ядра, а електрон є його оболонкою. Такий «аддукт» називається *позитроній*, позначається Ps і має два стану: триплетний з часом життя близько 10^{-7} с, це – *ортопозитроній* (*орто*- Ps), та синглетний з меншим часом життя $\sim 10^{-10}$ с, це *парапозитроній* (*пара*- Ps). Крім різниці у часі існування, вони відрізняються і кількістю випромінених γ -квантів при анігіляції: так *орто*- Ps випускає 3 γ -кванта, а *пара*- Ps – 2 γ -кванта.

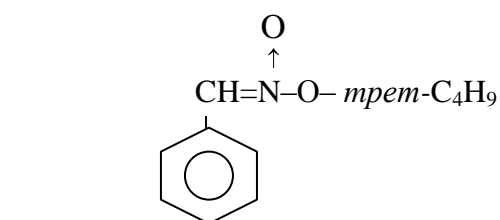
Таким чином, якщо розглядати позитрон як акцептор «сухого» електрона, а *орто*- і *пара*- Ps – як електронні донори і враховувати їх відмітні властивості, то можна вирішувати цікаві практичні завдання радіаційної хімії, напр., реакції сольватованого і «сухого» електронів, утворення і кінетику анігіляції Ps в залежності від концентрації розчинів, природи розчинника та ін. факторів. Описано різні методики застосування анігіляції позитронів з використанням як їх джерел радіонуклідів ^{22}Na і ^{64}Cu . Сучасна і дуже корисна методика з вимірюванням спектра анігіляції позитронів від часу фіксує момент народження позитронів і їх зникнення через утворення *пара*- Ps і 2-х квантів γ -випромінювання. Натомість, провідна методика схеми трьох збігів визначає анігіляцію *орто*- Ps з реєстрацією γ -квантів одночасно 3-ма лічильниками, однак вона є менш інформативною.

В радіаційній хімії також з метою встановлення продуктів радіолізу на перших стадіях розроблено за аналогією до методу анігіляції позитронів *мюонієвий метод*. Його основа ґрунтується на спостереженні утворення *мюонія* – компаунда мюона і електрона $[\mu^+e^-]$, і наступної анігіляції з фотонним випромінюванням.

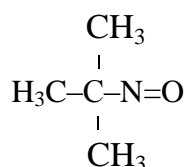
3.3.3. Метод спінових пасток

В радіаційній хімії часто зіштовхуються з проблемою ідентифікації короткоживучих радикалів, напр., \dot{H} , $CH_3\dot{O}$, які мають настільки малий час життя, що не реєструються методом ЕПР. В таких випадках застосовують метод спінових пасток.

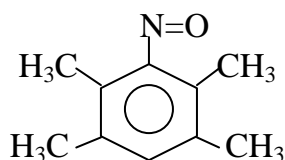
Суть даного методу полягає в: а) захопленні деякими діамагнітними речовинами радикалів з дуже малим часом існування, які звичайно утворюються при радіолізі рідких систем; б) утворенні парамагнітних «аддуктів» типу «радикал – пастка», достатньо стабільних і здатних до реєстрації з доброю роздільною здатністю; в) ідентифікації радикальних «компаундів» методом ЕПР і встановлення природи короткоживучих радикалів за одержаними спектрами. Як спінові пастки, тобто діамагнітні сполуки, використовують органічні речовини похідних нітрової кислоти і класу нітросполук, їх прикладами є, відповідно, наступні речовини:



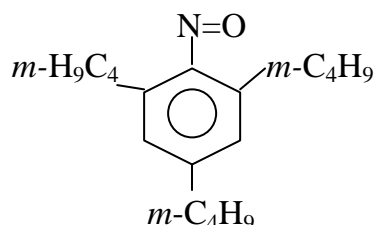
Феніл-*N-tert*-бутилнітрон



tert-Нітрозобутан

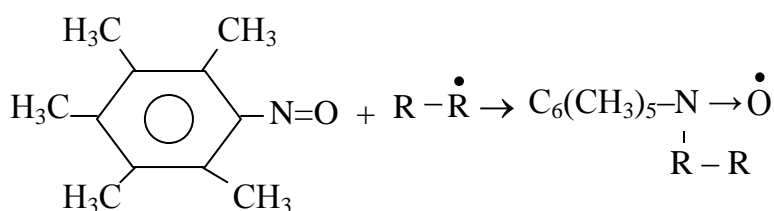


2,3,5,6-тетраметилнітробензол
(нітрозодурол)

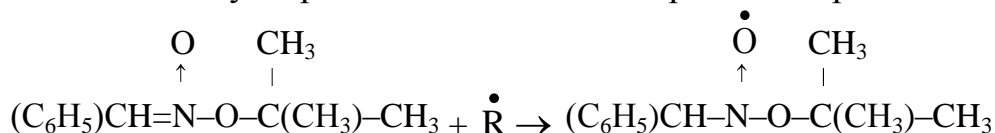


2,4,6-три-*tert*-бутилнітробензол

Стадія захоплення радикала $\dot{\text{R}}$, тобто його взаємодія з нітросполукою (напр., з пентаметилнітробензолом), за рахунок реакції приєднання до атома Нітрогену з утворенням стабільного нітросильного радикала, зображено схемою:



На відміну від нітросполук, захоплення радикалів нітронами йде за подвійним зв'язком з утворенням стабільного нітронієвого радикала:



Таким чином, метод спінових пасток дозволяє з великою точністю ідентифікувати деякі короткоживучі неорганічні радикали у водних середовищах, органічні радикали і протони в органічних розчинниках за ЕПР-спектрами їхніх стабільних аддуктів та визначати радіаційно-хімічні виходи продуктів радіолізу.

Запитання до розділу 3

- 3.1. Які джерела опромінювання зразка в радіоактиваційному аналізі вам відомі?
- 3.2. Що відбувається зі зразком під час аналізу радіоактиваційним і мас-спектрометричним методом? Виберіть правильну відповідь для кожного випадку: а) руйнується, б) стає радіоактивним, в) розпорошується, г) не змінюється.
- 3.3. Які атоми мають магнітний момент?
- 3.4. У чому полягає принцип ядерно-магнітного резонансу?
- 3.5. Чим відрізняються «магічні» атоми від парамагнітних?
- 3.6. Чим пояснюється розщеплення сигналів у ПМР-спектрі?
- 3.7. Чи можна використовувати мас-спектрометрію для радіоекологічного контролю? Якщо відповідь є позитивною, наведіть приклади.
- 3.8. Які способи йонізації в мас-спектрометричному методі вам відомі? Від чого залежить інтенсивність молекулярного йона?
- 3.9. Що дозволяє встановити мас-спектрометрія? Чи можна визначити в мас-спектрі ізотопи елемента?
- 3.10. Які стандартні речовини використовують в методі ЕПР?
- 3.11. Розрахувати час імпульсу потоку електронів у лінійному прискорювачі з енергією 2,5 МеВ, якщо енергія імпульсу $7,5 \cdot 10^{-2}$ Дж, а сила струму 20 мА.
- 3.12. Що таке фрагментація, і якими шляхами вона відбувається?
- 3.13. Назвіть неінструментальні методи радіаційної хімії.
- 3.14. Який метод дозволяє розрізнити електрони *s*-, *p*-, *d*-орбіталей?
- 3.15. Які завдання радіаційної хімії вирішує метод радіолюмінесценції?
- 3.16. Обґрунтуйте фізичну основу методу імпульсного радіолізу.
- 3.17. У мас-спектрі *n*-пропілбензолу присутній пік, який відповідає масі 92 а. о. м. У випадку γ, γ, γ -тридейтеро-*n*-пропілбензолу цей пік розташований при масі 93. Напишіть імовірний механізм розпаду *n*-пропілбензолу.
- 3.18. У мас-спектрах спиртів зазвичай є присутнім пік з масою 18. Якій речовині, на вашу думку, він належить? Напишіть фрагментацію пропанолу під дією електронного удару.
- 3.19. Розрахувати поглинену енергію в експерименті з імпульсного радіолізу в кюветі приладу розміром $1 \times 1 \times 4$ см, якщо G продуктів радіолізу становить 3 молек./100 еВ, $\varepsilon = 1000 \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ і $D = 0,25$.
- 3.20. На прикладі розрахунку $G(R)/G(P_1)$ в методі конкуруючих акцепторів самостійно розрахуйте відношення $G(R)/G(P_2)$.
- 3.21. Розрахувати концентрацію гідратованих електронів, що виникають в експерименті з імпульсного радіолізу, у кюветі 10 см, якщо коефіцієнт молярного поглинання дорівнює $15800 \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а оптична густина (D) – 0,1.

*В нерозвинених країнах
смертельно небезпечно пити воду,
в розвинених – дихати повітрям.
Д. Рейган*

4. РАДІОЛІЗ ГАЗІВ

Даний розділ присвячується найважливішим запитанням радіолітичних змін в газуватих системах. В стислій формі розглядаються історія проблеми та її основні сучасні принципи. Особлива увага приділяється специфічності радіолізу речовин в газуватому агрегатному стані.

4.1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ДОСЛІДЖЕННЯ ДІЇ ЙВ НА ГАЗИ

Першим оглядом процесів радіолізу газуватих речовин була монографія С.К. Лінда в 1921 р., яка двічі перевидавалась (1928 і 1961 р.р.). Головну роль в поглядах С.К. Лінда на радіолітичні процеси в газах відіграла теорія «йонних асоціацій», за допомогою якої С.К. Лінд пояснював спостереження йонних виходів в газах >1 . Сутність теорії: при опроміненні газової системи виникають йони, що індукують в сусідніх молекулах електричні диполі, які, структуруючись навколо материнського йона, утворюють асоціат, тобто т. зв. йонну асоціацію.

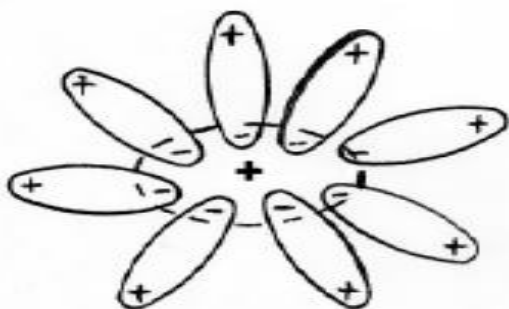


Рис. 4.1. Схематичне зображення йонної асоціації

Хоча існування асоціатів в газах було доведено і теорія досить задовільно пояснювала можливість реакцій між йоном і нейтральною молекулою, а зараз мас-спектрометрією було встановлено утворення йонних комплексів, накопичення експериментальних фактів виявило низку реакцій, які не відповідали положенням теорії. Ці випадки були з'ясовані радикальним механізмом реакцій, важливу роль якого

встановлено видатною теорією Ейрінга, Хіршфельдера і Тейлора (1936 р.) про виникнення вільних радикалів в результаті йонно-молекулярних реакцій. В той же час (1930-1934 р.р.) було сформульовано теорію розгалужених ланцюгових реакцій М.М. Семеновим, яка отримала значний розвиток.

Пізніше було висунуто теорію «липких співударянь» (N. Voelrijk, W. Namill, 1962), теорія йонних асоціацій перевтілювалась на теорію клас-терів, пропонувалися цікаві гіпотези, виникали нові ідеї...

Сучасний інформативний банк радіолізу газів виходить з наступного:

- Первинними короткоживучими частинками, які виникають при опромінюванні газофазних систем є електрони, збуджені йони і

молекули з більшим періодом життя в порівнянні з частинками в рідкому агрегатному стані.

- Продуктами реакцій первинних частинок є атоми, вільні радикали і збуджені молекули.
- Йонні процеси, які послідовно відбуваються при радіолізі газів за звичайних доз різних джерел опромінювання – йонізація і дисоціативна йонізація; йонно-молекулярні реакції; нейтралізація протилежно заряджених йонів, тобто їх рекомбінація.
- При високих потужностях дози можливі різні відхилення від послідовності процесів, руйнування молекул і їх фрагментація, передача енергії, димеризація.

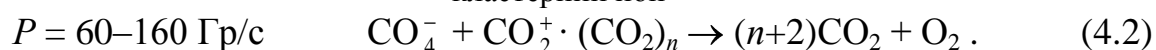
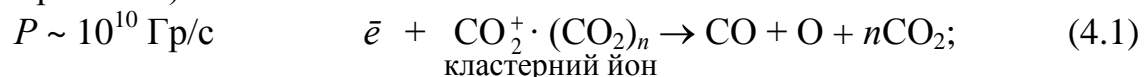
4.2. ОСОБЛИВОСТІ РАДІАЦІЙНО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ У ГАЗАХ

Газофазні системи інертних, двохатомних, триатомних газів та їх сумішей, а також вуглеводнів і парової фази летких рідин були всебічно досліджено. В даному розділі на науковій базі одержаних результатів, їх аналізі і встановленому механізмі радіаційно-хімічних процесів розглядаються особливості перебігу радіолізу в газах.

I. Існує залежність виходу продуктів радіолізу та їх природи від потужності дози ЙВ і його джерела. Тобто, при різних потужностях дози одержано різні виходи продуктів і різні кінцеві речовини. Головна причина полягає в тому, що при дуже високих потужностях дози швидкості реакцій нейтралізації та йонно-молекулярних реакцій зрівнюються, і реакції стають конкурентними. Збуджені молекули, які виникають при швидкісній нейтралізації при високих потужностях доз, дають широкий спектр молекул меншого розміру, що збільшує вихід.

II. При радіолізі деяких газів утворюються *кластерні йони*, продукти реакцій яких залежать від потужностей доз (P). Кластерні йони – це асоціативні утворення загальної формули $X^{\pm} \cdot (Y)_n$, де X – стабільний молекулярний йон, Y – нейтральна молекула, $n \geq 1$.

Кластери можуть утворитися при радіолізі вуглекислого газу, їх реакція з електронами при високих потужностях доз йде з утворенням чадного газу (CO), CO₂ й атомарного O за схемою 4.1; в умовах малопотужного опромінювання таких продуктів не виникає, а спостерігають CO₂ і O₂, (див. рівн. 4.2):



III. Радіоліз газів залежить від умов опромінювання – тиску і температури, в першу чергу.

Збільшення тиску в газофазних системах веде до зменшення виходу продуктів радіолізу, які при нормальному тиску утворюються з уламків

йонів. Причина цього явища полягає у посиленні конкурентних реакцій при збільшенні тиску: збуджені молекули, йони і радикали беруть участь в конкурентних процесах розкладу або дезактивуються, що відбивається на виході продуктів, оскільки наступної фрагментації не відбувається.

Швидкості реакції підкорюються температурній залежності, яка відома в загальній хімії як правило Вант-Гоффа; однак підвищення виходу при зростанні температури може мати в умовах радіолізу й іншу причину, яка пов'язана не з законами кінетики, а пояснюється новими напрямками реакцій, які мають велику енергію активації й одержують її при підвищенні температури. Таким чином, збільшенню виходу сприяють як прямий фактор підвищення температури, так і опосередкований – зміна механізму реакції.

Таблиця 4.1 - Головні продукти радіолізу найбільш поширених газів

Газ	Продукти основних реакцій дії ЙВ на газ	Примітка
1	2	3
O ₂	$\begin{array}{l} \xrightarrow{\gamma} \text{O}_2^+ + \bar{e} \\ \xrightarrow{\gamma} \text{O}^+ + \text{O} + \bar{e} \\ \xrightarrow{\gamma} \text{O}_2^* \\ \text{O}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_3^-; \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{O}_2^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_4^+ + \text{O}_2; \\ \text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{O}; \\ \text{O}_2^* \rightarrow 2\text{O} \\ \text{O}_3^- + \text{O}_4^+ \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{O}_3 \end{array}$	O ₃ - єдиний стабільний продукт радіолізу.
N ₂	$\begin{array}{l} \xrightarrow{\gamma} \text{N}_2^+ + \bar{e} \\ \xrightarrow{\gamma} \text{N}^+ + \text{N} + \bar{e} \\ \xrightarrow{\gamma} \text{N}_2^* \\ \text{N}_4^+ + \bar{e} \xrightarrow{\gamma} 2\text{N}_2 \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{N}_2^+ + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_4^+ + \text{N}_2; \\ \text{N}^+ + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_3^+ + \text{N}_2; \\ \text{N}_2^* \rightarrow 2\text{N} \\ \text{N}_3^+ + \bar{e} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N} \end{array}$	Стабільних продуктів не виникає
H ₂	$\begin{array}{l} \xrightarrow{\gamma} \text{H}_2^+ + \bar{e} \\ \xrightarrow{\gamma} \text{H}_2^* \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}; \\ \bar{e} + \text{H}_3^+ \rightarrow 3\text{H}; \text{H}_2^* \rightarrow 2\text{H}; \\ \bar{e} + \text{H}_2^+ \rightarrow 2\text{H}; \end{array}$	Стабільних продуктів не виникає
CO	$\begin{array}{l} \xrightarrow{\gamma} \text{O}^+ + \bar{e} \\ \xrightarrow{\gamma} \text{CO}^+ + \bar{e} \\ \xrightarrow{\gamma} \text{CO}^* \\ \xrightarrow{\gamma} \text{C}^+ \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{O}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}; \\ \text{CO}^+ + 2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_2^+ + \text{CO}; \\ \text{CO}^* + \text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{O} + \text{O}; \\ \text{C}^+ + 2\text{CO} \rightarrow \text{C}_3\text{O}_2^+ \rightarrow \text{полімер} \end{array}$	Стабільні продукти: CO ₂ , C ₃ O ₂ , полімер.
CO ₂	$\begin{array}{l} \xrightarrow{\gamma} \text{O}^+ + \text{CO} + \bar{e} \\ \xrightarrow{\gamma} \text{CO}_2^+ + \bar{e} \\ \xrightarrow{\gamma} \text{CO}_2^* \\ \xrightarrow{\gamma} \text{CO}^+ + \text{O} + \bar{e} \\ \xrightarrow{\gamma} \text{C}^+ + 2\text{O} + \bar{e} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{O}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{CO}; \\ \text{CO}_2^+ + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^+ + \text{CO}_2; \\ \text{CO}_2^* \rightarrow \text{CO} + \text{O}; \\ \text{CO}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2^+ + \text{CO}; \\ \text{C}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}^+ + \text{CO}. \end{array}$	CO ₂ – радіаційно стійкий газ. Стабільний продукт: CO.

Продовження табл. 4.1.

1	2	3
H ₂ O	$\begin{array}{l} \rightsquigarrow \rightarrow \text{OH}^+ + \text{H} + \bar{e} \\ \rightsquigarrow \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \bar{e} \\ \rightsquigarrow \rightarrow \text{H}_2\text{O}^* \\ \rightsquigarrow \rightarrow \text{H} + \dot{\text{O}}\text{H} \\ \rightsquigarrow \rightarrow \text{O}^+ + \text{H}_2 + \bar{e} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{OH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}; \\ \text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\dot{\text{O}}^+ + \dot{\text{O}}\text{H}; \\ \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H} + \dot{\text{O}}\text{H} \\ \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}_2 + \text{O} \\ \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}; \\ \text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}. \end{array}$	Стабільні продукти: H ₂ і O ₂ .
H ₂ S	$\begin{array}{l} \rightsquigarrow \rightarrow \text{H}_2\text{S}^+ + \bar{e} \\ \rightsquigarrow \rightarrow \text{HS}^+ + \text{H} + \bar{e} \\ \rightsquigarrow \rightarrow \text{H}_2\text{S}^* \\ \rightsquigarrow \rightarrow \text{S}^+ + \text{H}_2 + \bar{e} \\ \rightsquigarrow \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}\dot{\text{S}} + \bar{e} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{H}_2\text{S}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_3\text{S}^+ + \text{H}\dot{\text{S}}; \\ \text{HS}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_3\text{S}^+ + \text{S}; \\ \text{H}_3\text{S}^+ + n\text{H}_2\text{S} \rightarrow [\text{H}(\text{H}_2\text{S})_{n+1}]^+_{\text{кластер}}; \\ [\text{H}(\text{H}_2\text{S})_{n+1}]^+ + \bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{H}; \\ \text{H}_2\text{S}^* \rightarrow \text{H} + \text{H}\dot{\text{S}}; \\ \text{S}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}^+ + \text{S}; \\ \text{H}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_3\text{S}^+ \end{array}$	Стабільні продукти: H ₂ і S _n . Кластерна нейтралізація
CH ₄	$\begin{array}{l} \rightsquigarrow \rightarrow \text{CH}_4^+ + \bar{e} \\ \rightsquigarrow \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H} + \bar{e} \\ \rightsquigarrow \rightarrow \text{CH}_2^+ + 2\text{H} + \bar{e} \\ \rightsquigarrow \rightarrow \text{CH}_4^* \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_5^+ + \dot{\text{C}}\text{H}_3; \\ \text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2; \\ \text{C}_2\text{H}_5^+ + \bar{e} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}; \\ \text{CH}_2^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6^+; \\ \text{CH}_4^* \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{H}; \\ \text{CH}_4^* \rightarrow \ddot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{H}_2; \\ \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{C}}\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6. \\ 10\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_{20}\text{H}_{10} \end{array}$	Стабільні продукти: H ₂ , C ₂ H ₆ (інші алкани і етен утворюються з малими виходами) і полімер складу (CH ₂) _n . Виходи алканів мало залежать від дози.
NH ₃	$\begin{array}{l} \rightsquigarrow \rightarrow \text{NH}_3^+ + \bar{e} \\ \rightsquigarrow \rightarrow \text{NH}_2^+ + \text{H} + \bar{e} \\ \rightsquigarrow \rightarrow \text{NH}^+ + \text{H}_2 + \bar{e} \\ \rightsquigarrow \rightarrow \text{NH}_3^* \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{NH}_3^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \dot{\text{N}}\text{H}_2; \\ \text{NH}_4^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ \cdot \text{NH}_3_{\text{кластер}}; \\ \text{NH}_2^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \dot{\text{N}}\text{H}_2; \\ \text{NH}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2; \\ \text{NH}_4^+ \cdot \text{NH}_3 + \bar{e} \rightarrow (n+1)\text{NH}_3 + \text{H}; \\ \text{NH}_3^* \rightarrow \dot{\text{N}}\text{H}_2 + \text{H}; \\ \text{NH}_3^+ \rightarrow \ddot{\text{N}}\text{H}_2 + \text{H}_2; \end{array}$ $\begin{array}{l} \dot{\text{N}}\text{H}_2 + \dot{\text{N}}\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 \\ \ddot{\text{N}}\text{H}_2 + \ddot{\text{N}}\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2. \end{array}$	Стабільні продукти: N ₂ , H ₂ , гідразин N ₂ H ₄ . Кластерна нейтралізація. N [•] H ₂ , N ^{••} H ₂ виявлені методом імпульсного радіолізу.

IV. Виходи при радіолізі газів залежать від ЛПЕ випромінювання, тобто зі зростанням ЛПЕ збільшується тиск в газовій системі і створюються умови для виникнення трекових ефектів, які спричиняють підвищення виходу. Це обумовлено переважною нейтралізацією йонів і електронів в системі з утворенням збуджених молекул, які мають численні можливості для множинних реакційних розпадів.

Головні реакції, які відбуваються при радіолізі поширеніших газів, зібрані в табл. 4.1. Лівий стовпчик рівнянь таблиці відноситься до реакцій йонізації і збудження (вони позначаються стрілкою \rightsquigarrow), правий стовпчик характеризує йонно-молекулярні реакції первинних йонів і перетворення їхніх продуктів, у т. ч. нейтралізацію кластерів і рекомбінацію радикалів.

Зараз також досліджені численні реакції радіолізу газофазних систем, які мають практичну значимість (NO_2 , NH_3), органічні речовини в газуватому стані (перші члени гомологічних рядів алканів, циклоалканів, алкенів, галогеновмісні алкани, аміни) і пароподібні рідини (ароматичні вуглеводні, спирти, етери, естери).

Механізм радіолізу встановлено не для всіх досліджуваних газів, але вивчені механізми у загальних рисах подібні для усіх речовин в газовому стані за радикальним характером, можливими йонними процесами, ізотопним обміном, у деяких випадках – утворенням кластерів.

Процеси радіолізу газів і їх сумішей відрізняються виходами продуктів радіолізу. В спеціальній літературі є відомості про вихід продуктів за різних умов опромінювання.

Запитання до розділу 4 і задачі для самостійного вирішення

- 4.1. Поясніть сутність теорії йонних асоціацій. Хто її автор?
- 4.2. Напишіть рівняння швидкості утворення вторинних йонів при радіолізі метану, збуджені молекули якого під дією електронного удару йонізуються до первинних йонів CH_4^+ .
- 4.3. Опишіть кластерну теорію газів і її використання у сучасний період.
- 4.4. Концентрація йонів $[\text{C}_2\text{H}_2^+]$ у реакції: $\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_3\text{H}_3^+ + \dot{\text{C}}\text{H}_3$ дорівнює концентрації етену і становить 10^7 йон./см³. Швидкість реакції сягає $1.4 \cdot 10^{22}$ йон/л.с. Визначити константу швидкості реакції.
- 4.4. Як величина лінійної передачі енергії впливає на вихід продуктів радіолізу газофазних систем?
- 4.5. Радіоліз яких газуватих речовин не призводить до виникнення стабільних продуктів при радіаційно-хімічних перетвореннях?
- 4.6. Які газуваті речовини в процесі радіолізу утворюють полімери?
- 4.7. Чи існують радіаційно стійкі газуваті речовини?
- 4.8. Які теорії радіолізу газуватих речовин вам відомі? Назвіть їх авторів.
- 4.9. У чому сутність специфічних особливостей радіолізу газів?

*Учені розщепили атом.
Тепер атом розщеплює нас.
Квентін Рейнольдс*

5. РАДІОЛІЗ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Дія йонізуючого випромінювання на органічні речовини різних класів призводить до складних і багатостадійних радіаційно-хімічних перетворень. В рідкому і твердому агрегатних станах, у порівнянні з газами, елементарні процеси ускладнюються за рахунок густини середовища і тісної взаємодії між молекулами.

Для органічних речовин характерні утворення радикалів, вихід продуктів звичайно стосується реакції «радикал – молекула» і майже не залежить від величини ЛПЕ, також присутність кисню на вихід впливає менш, ніж для таких полярних сполук, як H_2O . Але присутність сторонніх речовин дуже впливає на вихід: при значному його підвищенні цей процес називають *сенсibiliзацією*.

Складність структури органічних молекул відбивається на радіолізі утворенням багатьох сполук; так, для систем складу $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, окрім H_2 , CO_2 , CO і молекул продуктів, менших за початкові, характерні молекули з довшим ланцюгом, що можна пояснити йонно-молекулярним механізмом.

Крім того, радіоліз органічних речовин супроводжується частковою полімеризацією, ступінь якої у випадку алканів з низькою молекулярною масою є невеликою ($n = 2$), натомість для важких алканів і алкенів – вихід полімеризаційних продуктів набагато вищий $G \sim 70$, тобто зі зростанням ступеню ненасиченості та довжини карбонового ланцюгу полімеризаційні процеси посилюються

Сучасний стан цих процесів вивчають на основі класифікації, яка пропонує наступну послідовність процесів.

I фізична стадія – виникнення йонів і збуджених молекул, тобто станів частинок з енергією, більшою за теплову. Час їхнього життя дуже малий $< 10^{-16}$ с, а швидкість утворення велика. Вихід йонів в рідкій фазі більший, ніж в газовій.

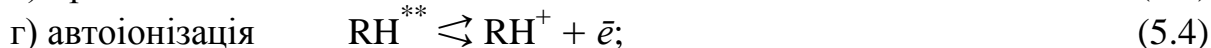
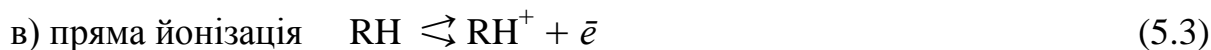
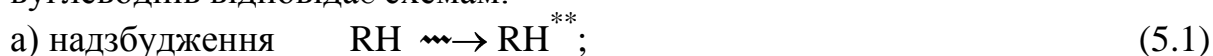
II стадія – фізико-хімічна, відповідає процесам термічної рівноваги частинок зі середовищем. Час цієї стадії на кілька порядків вищий за час I-ої стадії.

III стадія – хімічна, тобто безпосередня взаємодія атомів, молекул, радикалів тощо. Час цих процесів становить 10^{-11} – 10^{-9} с.

Розглянемо радіоліз вивчених класів органічних речовин відповідно до сучасних досліджень.

5.1. РАДІОЛІЗ ВУГЛЕВОДНІВ

В газевій фазі, згідно з даними В.І. Макарова і Л.С. Полака, радіоліз вуглеводнів відповідає схемам:



В конденсованому стані, крім процесів 5.1 – 5.5 і уповільнення вторинних електронів до сольватованих $\bar{e} \rightarrow \bar{e}_s$, первинне збудження призводить до утворення плазмонів, які швидко зникають з утворенням збуджених екситонів. Зникнення останніх йде за рахунок автоіонізації, внутрішньої конверсії і т. д.

В рідкому стані вихід Гідрогену для розгалужених вуглеводнів значно менший, ніж для лінійних, а вихід продуктів розриву зв'язку С – С, особливо у третинних і четвертинних карбонів, вищий у порівнянні з лінійними.

Виходи продуктів радіолізу рідких циклоалканів не залежать від потужності дози в інтервалі середніх величин і незначно змінюються від величини ЛПЕ; для вуглеводнів цього класу спостерігають схильність до внутрішньомолекулярних перегруповань. У порівнянні з газофазними циклоалканами вони є менш здатними до фрагментації, легше димеризуються при радіолізі.

Алкени при радіолізі знижують вихід газуватих продуктів, що для гідрогену можна пояснити акцепторними властивостями подвійного зв'язку. З іншого боку, наявність подвійного зв'язку сприяє димеризації і полімеризації.

Експериментально встановлено наступні частинки при опромінюванні вуглеводнів: збуджені і в основному стані позитивні (материнський йон-радикал, схема 5.3) та негативні йони; збуджені молекули (схема 5.2); збуджені та в основному стані радикали; вільні, зв'язані і сольватовані електрони, дірки як носії позитивного заряду, надзбудженні молекули (схема 5.1). В рідкій фазі радіоліз дуже ускладнюється, ранні стадії взаємодії випромінювання з вуглеводнями значно відрізняються від газо- фазного радіолізу, в якому переважають газуваті продукти; крім того, в газевій фазі радіаційно-хімічний вихід менший, ніж в рідкій.

Частина активних часток визначає вихід радикальних продуктів, які залишають об'єм шпор – мікрообластей, що вміщують одну або декілька пар радикалів (йонів, збуджених молекул); інша частина активних части-

нок реагує усередині шпор і утворює ідентифіковані сполуки, які визначають вихід молекулярних продуктів.

Головними стабільними, тобто кінцевими, продуктами радіолізу вуглеводнів є наступні, які наведені в табл. 5.1:

Таблиця 5.1 - Продукти радіолізу вуглеводнів різних класів у рідкому стані

Клас вуглеводнів	Основні продукти радіолізу (у дужках розташовані продукти з виходом в інтервалі 0,1–0,4 молек./100 еВ)
Алкани (рі- дкі)	H ₂ , алкен C _n H _{2n} , димер C _{2n} H _{4n+2} , C _m H _{2m+2} , де n < m < 2n; фрагментарні алкани C _k H _{2k+2} , де k < n, (CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₄ H ₁₀).
Цикло- алкани	H ₂ , циклоалкени C _n H _{2n-2} , дициклоалкіли C _{2n} H _{4n-2} , (продукти ізомеризації, лінійні алкани, заміщені циклоалкани з меншим n).
Алкени і цикло- алкени	H ₂ , димери C _{2n} H _{4n} , полімери
Арени	Прояв радіаційної стійкості (H ₂ , димер C ₁₂ H ₁₂), полімери, виходи яких < 0,1, крім G полімерів 0,02–1,6 молек./100 еВ).

5.1.1. Утворення електронів і їх роль у радіолізі

В експериментах з радіолізу вуглеводнів зазвичай використовують рентгенівське випромінювання, γ-проміні ⁶⁰Со, потік електронів – усі види випромінювання з малою ЛПЕ. При опромінюванні γ-квантами з енергією 1 МеВ, як відомо, первинним процесом є комптонівське розсіювання, в результаті якого в опромінюваній речовині виникають швидкі електрони. Тобто ефект Комптона – це джерело електронів, які рівномірно зсередини опромінюють речовину, на відміну від високоенергетичних електронів зовнішнього джерела. Таким чином, незалежно від природи випромінювання, в опромінюваній речовині виникають швидкі електрони, які є «винуватцями» радіаційно-хімічних процесів. Енергетична модель пробігу швидкого електрону передбачає утворення *шпор*, т. зв. *блб*, які потребують більших енергетичних витрат, і *коротких треків* – найбільш енергоємних утворень. За літературними даними, встановлено розподіл енергії на користь ізольованих шпор.

Дія електронів в речовині спрямована на йонізацію, збудження і, після декількох сутічок з молекулами середовища і зменшення енергії до теплової, на термалізацію. Окрім того, в неполярних рідинах імовірний процес збудження колективних міжмолекулярних коливань за механізмом пружного розсіювання.

Природно, що при радіолізі, поряд з електронами, виникають і позитивні йони. Існує три можливих варіанти їх взаємного співіснування:

1. Електрон переборює сили кулонівського притягання материнського ядра. В цьому випадку виникає позитивний йон, а електрон може бути захоплений молекулами середовища.
2. Електрон не має достатньо енергії для виходу з кулонівського поля материнського йона і притягується до нього, створюючи збуджену частинку.
3. Можливий проміжний стан, коли йон і електрон перебувають на достатньо значимій відстані, але кулонівська взаємодія між ними існує, і створюється йонна пара $[M^+ \dots \bar{e}]$.

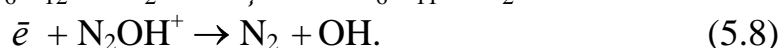
При радіолізі такий стан електронейтральної частинки має певний час існування і деякі особливості, характеризується радіаційно-хімічним виходом за даними аналізу кінцевих продуктів методом імпульсного радіолізу й ін. експериментів. Таким чином, встановлено, що при радіолізі неполярних рідин, особливо лінійної будови характерні йон-електронні пари.

Хімічна поведінка електронів. В вуглеводнях можливі наступні реакції електронів: **а) рекомбінація** з утворенням збуджених молекул, напр.,



б) захоплення з наступною дисоціацією на прикладі галогенопохідного вуглеводню: $CCl_4 + \bar{e} \rightarrow Cl^- + \dot{C}Cl_3$; (5.7)

в) у випадку наявності розчинної речовини у вуглеводнях, які відіграють роль акцептора, реакція електрона з акцептором буде конкурувати з йон-електронною рекомбінацією, особливо якщо концентрація акцептора буде високою, а швидкість взаємодії електрона з акцептором достатньо великою; як зразок розглядається реакція радіолізу *n*-гексану, який вміщує нітроген (I) оксид: *цикло*- $C_6H_{12}^+ + N_2O \rightarrow$ *цикло*- $\dot{C}_6H_{11} + N_2OH^+$



Дослідження температурної залежності реакцій електрона з акцептором в різних рідких алканах і циклоалканах виявило зростання константи швидкості реакції з ростом рухливості електрона.

г) взаємодія електронів з йон-радикалами за реакцією:



5.1.2. Вільні позитивно заряджені частинки

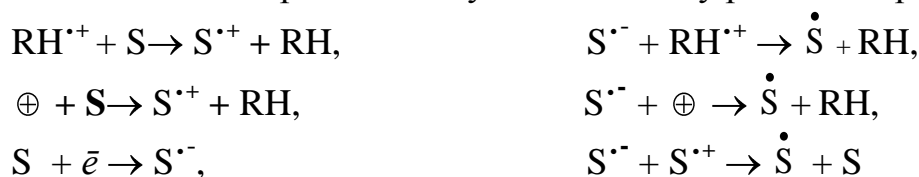
Позитивні частинки, які виникають одночасно з електронами, можуть бути материнським радикал-йонем RH^+ або діркою. Встановлено дані рухливості носія позитивного заряду, електрона та йона, які є на користь утворення дірки, наприклад, рухливість заряджених частинок ($\mu \cdot 10^4$, $m^2/V \cdot s$) – електрона, йона та дірки, в *n*-декані дорівнює $3,8 \cdot 10^{-3}$, $2,6 \cdot 10^{-4}$, 0,02, відповідно.

Обміркування сучасних даних дозволяє встановити загальні види реакцій позитивних частинок, утворених згідно реакції:

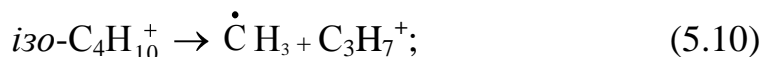


напр., $\oplus + \bar{e} \rightarrow R\dot{H}$ і $\oplus + RH \rightarrow RH^{+\cdot}$.

Якщо розглядати системи алканів з розчинною речовиною, то при дії ЙВ мають місце реакції позитивних частинок з акцептором (напр., передача заряду на розчинну речовину) і їх продуктів між собою та з позитивними частками (див. 1-ий стовпчик, де позначка S відноситься до акцептора, а другий стовпчик реакцій – рекомбінація, яка призводить до загибелі заряджених частинок і зростання збудженого стану розчинної речовини):



. Йони також терплять дисоціативний розпад, напр.,



реакцію нейтралізації з наступним розпадом: $RH_2^+ + \bar{e} \rightarrow \dot{R} + H_2$ (5.11)

та йон-молекулярні реакції: $RH + RH^+ \rightarrow RH_2^+ + \dot{R}$. (5.12)

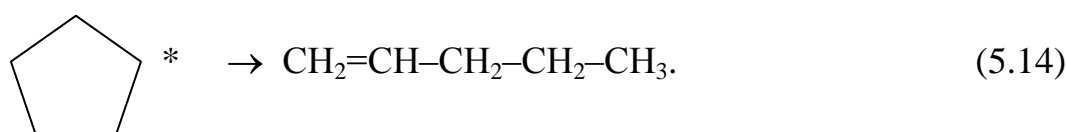
Експериментально встановлено, що тільки кілька відсотків йонів, одержаних в результаті йонізації вуглеводнів під дією ЙВ, мають стан вільних і підкоряються законам гомогенної кінетики. Основна частина йонів існує у вигляді йон-електронних пар (див. 5.1.1), і рекомбінація йонів в такому стані проходить як притягання складних частин йонної пари або притягання сусідніх шпор.

5.1.3. Реакції збуджених молекул

Молекулярні йони, які утворюються при радіолізі алканів і циклоалканів, перебувають у збудженому стані. Збудження молекул вуглеводнів (див. реакції 5.2, 5.5) призводить до численних дисоціацій як C–C, так і C–H зв'язків:



а також до ізомеризації молекул, у т. ч. циклічних:



Крім радикальних продуктів можливими є уламки йонів, напр., встановлено вихід *втор*-C₃H₇⁺ при радіолізі рідкого ізобутану, ізопентану, 2,3-диметилбутану.

Збудженні молекули відіграють вельми важливу роль при радіолізі ароматичних сполук, для яких час їх існування порівняно тривалий, особливо для синглетного стану, напр., для толуолу його значення 25 нс, що в порівнянні з часом життя збуджених молекул *n*-пентану (0,6 нс) значно більше. Для ароматичних вуглеводнів характерним є утворення складних збуджених станів – ексимерів і експлексів; так, у бензолі (позначка В) виявлено синглетні збуджені ексимери В₂^{*}, що відповідають будові [В – В*].

Встановлено, що розпад вуглеводнів більш ефективно відбувається при низькому тискові, при його збільшенні ступінь розпаду молекулярних йонів знижується. Також спостерігається зменшення імовірності розпаду вуглеводневих молекулярних йонів при збільшенні густини, що пояснюється дезактивацією збуджених йонів за рахунок сутичок.

Для рідкого агрегатного стану для цієї залежності характерним є посилення, оскільки імовірність зіткнення є ще вищою.

5.1.4. Йонно-молекулярні реакції

В газовій фазі вуглеводнів спостерігається протікання йонно-молекулярних реакцій наступних типів: передачі протона (див. рівн. 5.8); атома Гідрогену (див. рівн. 5.12); гідрид-іона (див. рівн. 2.50); молекули водню (див. 2.5.2, 4а); йона Н₂⁻ (див. рівн. 2.51). Встановлено, що йонно-молекулярні реакції не потребують енергії активації, тобто кожне співударення закінчується реакцією.

Для рідких вуглеводнів одержано експериментальні докази методом імпульсного радіолізу утворення материнських йонів при радіолізі алканів та їх зникнення.

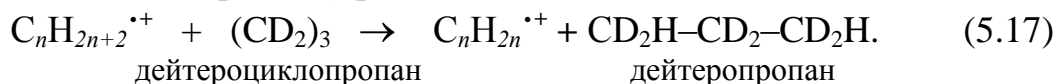
Незважаючи на труднощі дослідження йонно-молекулярних реакцій в рідкій фазі, одержано певні результати в цьому напрямку радіолізу нормальних, циклічних і розгалужених вуглеводнів у присутні акцепторів, напр., вивчено йонно-молекулярну взаємодію йона з акцептором S з передачею електрона йону від акцептора:



Можлива також реакція материнського йона з молекулою:



В випадку катіон-радикала алкану і добавки (S) з використанням дейтерованого циклопропану одержують алкен і дейтеропропан, який також містить легкий Гідроген (Протій, ¹H):



5.1.5. Реакції радикалів

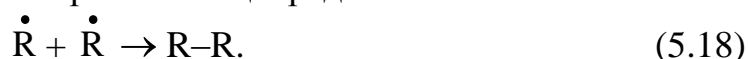
Цей розділ радіаційної хімії досліджено дуже докладно і глибоко. Питання кінетики радикальних реакцій, їх вихід і аналіз продуктів радіолізу почали вивчати в Московському державному університеті з 50-х років ХХ ст. під керівництвом професора Бах Н.О., яка створила потужну школу радіаційної хімії. Хоча з часом тематика досліджень розширювалася, основні наукові напрямки – радіоліз і радіаційне окиснення органічних сполук, залишались головними. Що стосується радикальних реакцій вуглеводнів, то сучасні теоретичні положення радіолізу й унікальний експериментальний матеріал з радіаційно-хімічних перетворень вуглеводнів викладено у чисельних наукових статтях і відомих монографіях учених цього наукового напрямку С.О. Кабакчи, В.В. Сараєвої, А.К. Пікаєва, В.І. Пічужкіна, М.Б. Муратбекова та ін.

Утворення радикалів при радіолізі алканів йде, головним чином, за рахунок розпаду збуджених молекул (див. схему 5.8) як первинних, так і тих, що виникли при нейтралізації позитивної частинки електроном (див. схему 5.5). Дослідженню піддавали вуглеводні різних класів (алкани, алкени, циклоалкани, алкіни і ариени) і, відповідно, різних структурних особливостей.

Встановлено, що нерозгалужені алкани при дії ЙВ утворюють радикали при розпаді збуджених молекул, що виникли при нейтралізації. Радикали радіолізу розгалужених вуглеводнів створюються при розпаді первинних і вторинних збуджених молекул. Гомогенний розрив зв'язку С–С при опромінюванні розгалужених вуглеводнів є більш характерним, ніж для їх лінійних аналогів. Встановлено роль реакцій розпаду збуджених йонів при радіолізі розгалужених алканів. При аналізі продуктів радіолізу, проміжних часток радіолізу та радикального виходу використовують метод імпульсного радіолізу, ЕПР, метод конкуруючих акцепторів.

Опромінювання циклоалканів з кількістю атомів карбону $n_C = 3-7$ призводить переважно до циклоалкільних радикалів.

Експериментальні дані засвідчують, що при радіолізі рідких вуглеводнів вихід радикалів є в межах 10 молекул/100 еВ, що виключає радикальний механізм реакцій. Це різко контрастує з газофазним терморозкладанням вуглеводнів, які йдуть за ланцюговим механізмом. Оскільки присутність радикалів встановлено в обох випадках, то можна зробити висновок, що в рідкій фазі переважає рекомбінація радикалів:



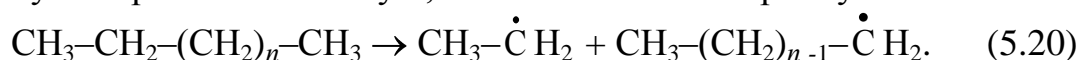
Дуже потрібними і цікавими є питання про перебіг радикальних реакцій, які вивчають за зміною потужності дози, а також визначення виходу продуктів радіолізу вуглеводневих систем, у т. ч. вторинних радикалів, в залежності від температури. Визначення констант швидкості загибелі

радикалів потребує інформативних даних про тип продуктів, їх відносний вихід та ін. За відсутності таких параметрів можливо проводити аналіз на деяких положеннях, які справедливі для лінійних алканів. Прийоми моделювання описано в 5.2.2 для полярних систем, до свідомості – уперше методи математичного моделювання створено для хімічної кінетики вуглеводнів російським хіміком Л.С. Полаком у 1969 р.

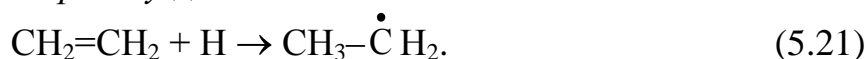
Крім реакцій, які обговорювались вище, утворення радикалів можливе в результаті наступних перетворень:

1. *Відрив атома Гідрогену* від метильної або метиленої групи материнської молекули або радикала: $\dot{C}H_3 \rightarrow \dot{C}H_2 + H$ або $\dot{C}H_2 \rightarrow \dot{C}H + H$. (5.19)

2. *Дисоціація C–C-зв'язків*, яка призводить до утворення радикалів з меншою, ніж у материнській молекулі, кількістю атомів Карбону:



3. *Приєднання атома Гідрогену* до алкенів:



4. *Відрив атома H від алкенів*: $CH_2=CH_2 \rightarrow CH_2=\dot{C}H + H$. (5.22)

Кінетика радіолізу вуглеводнів. Вимірювання констант швидкостей для деяких радикал-радикальних реакцій вуглеводневих систем засвідчує, що їх швидкість визначається швидкістю процесу дифузії.

Константи швидкостей радикальних реакцій встановлюють за рівнянням Смолуховського:

$$K = \frac{4\pi\rho N_A \cdot \bar{D}}{1000}, \quad (5.23)$$

де ρ – параметр співударання; \bar{D} – коефіцієнт дифузії; N_A – число Авогадро.

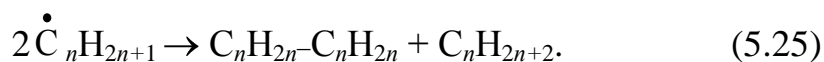
Реакції алкільних радикалів. При радіолізі рідких вуглеводнів ідентифіковано як нейтральні радикали, так і йон-радикали. Радикали алкільного типу беруть участь у наступних реакціях:

1. Взаємодія з молекулою вихідного вуглеводню:

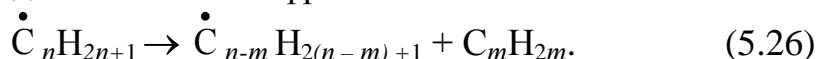


2. Рекомбінація (див. 5.18).

3. Диспропорціонування:

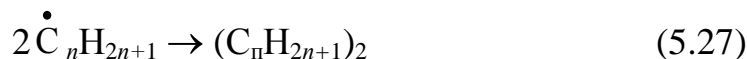


4. Деструкція – розпад на більш легкі фрагменти:

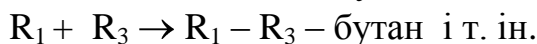
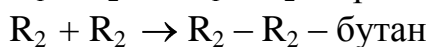
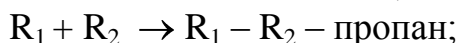


5. Взаємодія з акцептором (див. 3.3.1, а також далі).

6. Димеризація:



При статистичній взаємодії радикалів продуктами рекомбінації, якщо R_1 – метил, R_2 – етил і т. ін. будуть:



Таким чином, якщо загальна концентрація радикалів є $[A]$, а вихід радикалів метилу $[R_1]$, етилу $[R_2]$ і пропілу $[R_3]$ відомий, то емпірична формула для визначення концентрації бутану буде наступною:

$$C(C_4H_{10}) = \frac{[R_1] \cdot [R_3]}{A} + \frac{[R_2]^2}{2A}. \quad (5.29)$$

Цим методом можливо визначати розподіл продуктів радіолізу з достатньо близьким наближенням до експериментальних даних.

Розрахунок радіаційно-хімічного виходу радикалів. Також встановлено емпіричну формулу співвідношення між складом материнської молекули і радіаційно-хімічним виходом метильних радикалів ($G(\dot{C}H_3)$):

$$G(\dot{C}H_3) = \frac{1}{(n-1)^2} \cdot 1,02(A) + 2,79(B) + 7,89(C), \quad (5.30)$$

де n – кількість атомів карбону в молекулі вуглеводню; A – тип первинних радикалів; B – тип вторинних радикалів; C – тип третинних радикалів.

Вплив температури на радіоліз вуглеводнів досліджувався на численних об'єктах: окремих представниках алканів, продуктах нафтової сировини, на аренах, дієнових, трисєнових алкаполієнах і складніших структурах – ди-, трифєнільних сполуках і конденсованих аренах. За даними експериментів зроблено висновок відносно низьких значень виходу продуктів радіолізу в межах невисоких температур, точніше, нижчих за T_n . Уперше в 1960 р. російськими вченими О.В. Топчієвим і Л.С. Полаком зі співробітниками було виявлено, що існує певна гранична температура T_n (~ 600 К), вище за яку величина радіаційно-хімічного виходу G починає зростати. Це явище отримало назву *радіаційно-термічного крекінгу* (РТК).

Вивчення загальних закономірностей РТК дозволило встановити **2 процеси**, які визначають кінетику радіолізу:

I) утворення збуджених молекул й їхня фрагментація з одержанням стабільних уламкових продуктів;

II) утворення вуглеводневих радикалів і за рахунок їх реакцій синтез кінцевих сполук.

Природно, швидкість процесів під егідою **I** не повинна залежати від температури або ця залежність є ледь помітною. Це відповідає режимам 1 і 2 на графіку залежності виходу від температури, тобто $\ln G = f(1/T)$, де T – температура, рис. 5.1:

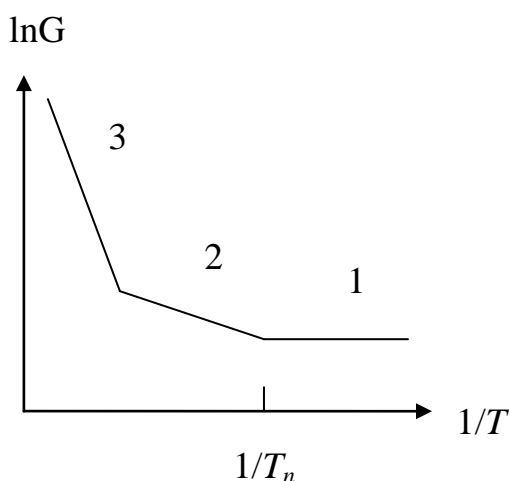


Рис. 5.1. Температурна залежність газуватих алканів за умов:

1 – низькотемпературного режиму; 2 – високотемпературного режиму;
3 – температурного режиму термічного крекінгу

У випадку процесу **II** в режимі 1 радикали рекомбінують або вступають до реакції диспропорціонування (слід пам'ятати, що в газах константи швидкостей цих реакцій значно – на кілька порядків є вищими, ніж в рідких вуглеводнях); а при температурах режиму 2 йде їх руйнування з утворенням менших за молекулярною масою радикалів або алкенів.

Тобто при досягненні T_n починається термічний крекінг – повна деградація радикалів. Важливо, що на вихід продуктів РТК алканів впливають акцепторні добавки, напр., NH_3 . У радіолізі біфенільних сумішей присутність сполук з дієновими та триєновими зв'язками знижує вихід газоподібних продуктів, а конденсовані ароматичні речовини знижують вихід полімерних продуктів.

Існує формульно-розрахунковий метод визначення граничної температури T_n , запропонований В.В. Сараєвою, який має добру кореляцію з експериментом.

При перевірці залежності швидкості від потужності дози експериментально встановлено (А.С. Кабакчи), що вихід продуктів РТК є обернено пропорційним до потужності дози.

В процесі **II** в режимах передкрекінгу та термокрекінгу збільшується імовірність реакцій ізомеризації (див. схему 5.14).

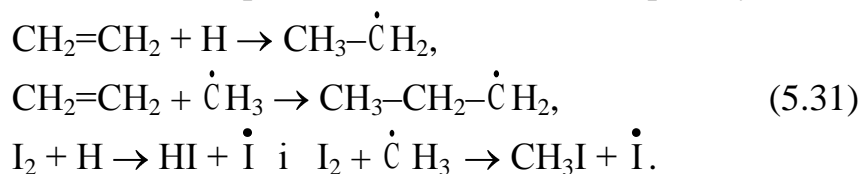
Цікаві відомості одержано при РТК бензинової фракції нафти. Дослідом встановлено, що глибина її перетворення при вибіркових температурах є на порядок вищою, ніж при термічному крекінгові. Радіаційно-хімічний вихід знижується зі зростанням потужності дози, що пояснюється більшою імовірністю рекомбінації радикалів, ніж реакції збільшення ланцюга.

Таким чином, підвищення температури сприяє тим реакціям, які потребують теплової активації: це відрив атома Гідрогену, дисоціація зв'язків, реакції мономолекулярного розпаду, розкладу радикалів і реакції

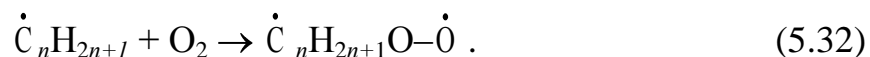
радикального диспропорціонування. А опромінювання за цих умов прискорює більшу частину реакцій.

Термодеструкція вуглеводнів пояснюється радикальним ланцюговим механізмом після початкової дисоціації зв'язків С–С і С–Н. Підвищення температури сприяє розпадові крупних радикалів і батьківських йонів на менші, які здатні відірвати Гідроген від батьківських молекул або катіон-радикалів і створити нові великі радикали, які в свою чергу піддаються деструкції. Тобто підвищення температури призводить не тільки до зростання виходу на одиницю поглиненої енергії, але суттєво змінює відносне значення виходу для різних продуктів радіолізу.

Вплив уведення акцепторів на радіоліз вуглеводнів. При вивченні механізму радіолізу вуглеводнів використовують як акцептори вільних радикалів стабільний і радіоактивний ізотоп $^{131}\text{I}_2$, кисень O_2 , амоніак NH_3 , трифенілметан $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$, нітроген (I і II) оксиди N_2O і NO , відповідно, алкени, *n*-бензохінон і деякі мономери, напр., стирен (заст. стирол). Акцептори швидко реагують з алкільними радикалами й атомом Гідрогену:



При взаємодії алкільних радикалів з киснем відбувається утворення пероксидних радикалів за схемою:



5.1.6. Радіаційна стійкість вуглеводнів

Вплив структури на вихід продуктів радіолізу є очевидним, напр., при γ -опромінюванні циклогексану вихід H_2 в 150 разів більший, ніж при опромінюванні бензену (заст. бензолу) за тих же умов. Це пояснюється більшою стійкістю збуджених станів ароматичних систем, оскільки кон'югована (спряжена) система σ - і π -зв'язків зменшує імовірність локалізації енергії збудження. В результаті енергія збудження розподіляється за всією поверхнею бензенового кільця і частково знімається передачею енергії при співударяннях.

Найстійкішими до дії ЙВ є ароматичні сполуки, поліфенільні і, особливо, системи з конденсованими бензеновими кільцями, напр., антрацен, нафтаден (заст. нафталін), перилен, фенантрен. Радіаційна стійкість ароматиків бензоїдного типу (бензену та його похідних) і багатоядерних аренів знижується з підвищенням довжини аліфатичних бокових ланцюгів, але ніколи не досягає таких величин радіаційно-хімічного виходу, як для алкенів, алканів і циклоалканів. Якщо зміни в алкенах спостерігалися вже при опромінюванні 0,5 Мрад, а непридатність настає при 1 Мрад, то для поліфенілів ці величини становлять 50 і 500 Мрад, відповідно. Для ароматич-

них вуглеводнів (аренів бензоїдного типу) характерні полімеризаційні продукти радіолізу.

Радіаційна стійкість аренів (ароматиків бензоїдного ряду) дозволяє на практиці використовувати їх у рідкому агрегатному стані як теплоносії в ядерних реакторах. Ароматичні сполуки як розчинники можуть бути захисним середовищем для зменшення радіаційного «саморозкладання» порівняно з киснем або водою, які прискорюють розпад речовин.

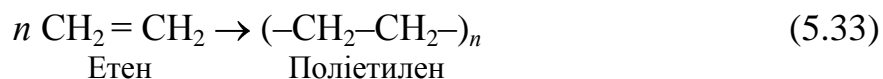
Аліфатичні галогенопохідні вуглеводні є дуже чутливими до опромінювання, оскільки зв'язок C–Hal, де Hal – галоген (F, Cl, Br, I), є відносно слабким. При його розриві утворюються відповідні радикали, а продукти радіолізу збагачуються на молекулярні водень, галогени (напр., Cl₂, Br₂), гідрогеногалогеніди (або галогеноводні HF, HI, HCl).

5.1.7. Радіаційна полімеризація вуглеводнів

Зі самого початку дослідження радіолізу вуглеводнів було пов'язано не тільки з теоретичним інтересом, але і з практичним значенням. Найпростішою реакцією полімеризації є димеризація – процес об'єднання двох молекул в одну, димерну. Якщо речовина містить багато елементарних ланок, тоді йдеться про полімеризацію.

Важливість цього процесу підтверджується багатим експериментальним матеріалом, застосуванням в полімерній промисловості відпрацьованих радіаційно-хімічних методик, численними джерелами науково-технічної літератури, присвяченими цій проблемі, цікавими теоретичними поглядами і чудовими властивостями одержаних цим способом полімерів. Напр., під дією ЙВ у випадку найпоширенішого полімеру – поліетену (поліетилену), спостерігали наступні ефекти: при опромінюванні до 10 Мрад границя міцності при розтягуванні збільшувалась; в інтервалі 10–200 Мрад опромінений зразок стає гумо- або залізоподібним; при 200–500 Мрад став твердим і перетворювався на склоподібний, але еластичний.

Як відомо, *полімеризація* – це утворення макромолекул за рахунок приєднання низькомолекулярних, тобто мономерних, молекул до активного центру:



Як *мономери* зазвичай використовують алкени (схема 5.33), алкіни –C≡C–, алкадієни >C=C–C=C<, нітрили –C≡N і т. д., тобто сполуки з подвійним або потрійним зв'язком.

Відрізняють окремий вид полімеризації – *поліконденсацію* – реакцію утворення високомолекулярних сполук з мономерів, які мають дві функціональні групи; реакція супроводжується виділенням низькомолекулярного продукту, зазвичай, води, але ним може бути спирт, галогеноводень і т. п.:

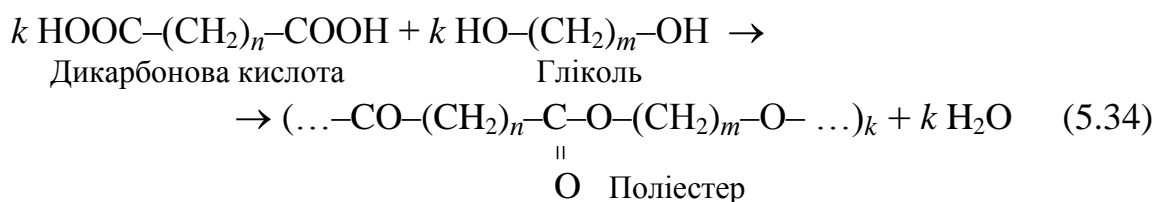


Схема 5.34 віддзеркалює також процес *кополімеризації*, який, на відміну від звичайної полімеризації (рівн. 5.33), йде за участю двох різних мономерів.

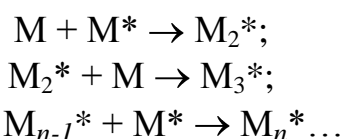
До речі, якщо в реакції беруть участь молекули одного виду, то це є *гомopolімеризація* (рівн. 5.33).

Також різниця у продуктах вищенаведених процесів полягає у тому, що поліетилен – це *карбoланцюговий* полімер, тобто макроланцюг складається тільки з атомів Карбону, а поліестер – *гетерoланцюговий*, який має і атоми Карбону, і *гетерoатоми*, напр., Оксигену (як у рівн. 5.34), також можуть бути S, Si, N, P).

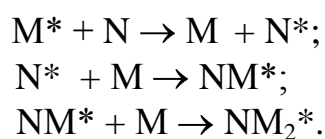
Ланцюгова полімеризація є найпоширенішою; вона за механізмом поділяється на три основні стадії, як і інші ланцюгові реакції (див. 2.4.4):

1) ініціювання (створення активного центру);

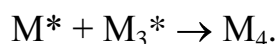
2) зростання (або розвиток) ланцюга – тобто багатократне повторення приєднання мономерних ланок:



3) Передача ланцюга – перехід активного центру з молекули, яка росте в результаті розвитку ланцюга, на якусь іншу частинку (N), якою може бути молекула розчинника, домішки мономеру або полімеру. За рахунок цієї передачі починається розвиток нової макромолекули:



4) обрив ланцюга, тобто дезактивація активного центру за рахунок реакції з іншим активним центром з утворенням стабільної молекули:



І передача ланцюга, і обрив ланцюга можуть закінчитися утворенням стабільної молекули, і тоді полімеризація зупиняється і відбувається так зване *інгібування* ланцюга, а речовина, яка його викликає, є *інгібітором*.

В залежності від природи активного центру, існує **радикальна** і **йонна** полімеризації. У випадку радіолізу алкенів радикали, які утворюються, беруть участь в ланцюговому процесі – радіаційній радикальній полімеризації, де активним центром служить вільний радикал.

Радіаційна полімеризація характеризується низкою переваг перед іншими методами:

- високим ступенем чистоти полімеру;
- використанням будь-яких мономерів, причому, для радикальної полімеризації мономер не потребує додаткових спеціальних стадій очищення;
- енергетичної вигодою, оскільки відсутня температурна залежність швидкості реакції ініціювання;
- зручністю керування процесом за рахунок регулювання потужності дози ЙВ, тому що молекулярна маса полімеру є пропорційною до потужності дози у степені – 0,5.

Незалежно від виду радіаційної полімеризації, її швидкість є пропорційною до потужності дози в степені 0,5, а сумарні енергії активації є позитивними. В той же час для радіаційної радикальної полімеризації характерною є залежність від акцепторів, які сповільнюють процес та навіть можуть зовсім його припинити.

Способи полімеризації. Радіаційну полімеризацію розрізняють за способами проведення:

1. Блочна полімеризація (або полімеризація в масі), тобто процес припускає відсутність розчинника.
2. Полімеризація в розчині.
3. Емульсійна полімеризація – процес йде в диспергованих мономерно-полімерних частинках, які розподілені у воді.
4. Суспензійна полімеризація – процес діється в диспергованих краплинках мономера водних суспензій.
5. Твердофазна полімеризація відрізняється кристалічним або склоподібним станом мономеру, який опромінюється.
6. Полімеризація в газовій фазі – випадок, коли мономер перебуває в газовій фазі, а продукт полімеризації – в рідкому або твердому стані.

Зупинимось на деяких з них.

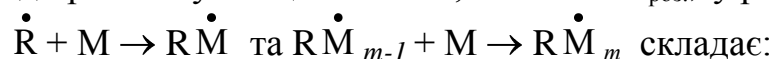
Основні параметри радіаційної радикальної блочної полімеризації. Вивчення кінетики полімеризації цього виду встановило ряд факторів, які впливають на швидкість процесу стадії ініціювання: $M^* \rightsquigarrow 2\dot{R}$.

а) **Потужність дози** є прямо пропорційною до швидкості ініціювання радіаційної радикальної блочної полімеризації (РРБП):

$$V_{\text{інц.}} = \frac{G_R \cdot P}{100N_A}, \quad (5.35)$$

де G_R – вихід, радик./100 еВ; N_A – число Авогадро; P – потужність дози.

Швидкість стадії розвитку ланцюга РРБП, позначка $V_{\text{роз.}}$, у реакціях:

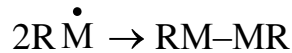


$$V_{\text{роз.}} = k_{\text{роз.}} [\dot{\text{R}}\dot{\text{M}}][\text{M}], \quad (5.36)$$

де $k_{\text{роз.}}$ – константа швидкості розвитку ланцюга, а якщо при достатній довжині ланцюга можна знехтувати витратою мономеру на ініціювання, то ця швидкість і буде визначати загальну швидкість РРБП – V , тобто

$$V = V_{\text{роз.}}$$

Швидкість реакції обриву ланцюга дл реакції рекомбінації:



становить:

$$V_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}} [\dot{\text{R}}\dot{\text{M}}]^2, \quad (5.37)$$

де $k_{\text{обр.}}$ – константа обриву ланцюга, і тоді за стаціонарних умов швидкості реакцій ініціювання і обриву ланцюга є рівними одна до одної, тобто:

$$\frac{G_R \cdot P}{100 N_A} = k_{\text{обр.}} [\dot{\text{R}}\dot{\text{M}}]^2.$$

Розрахуємо $[\dot{\text{R}}\dot{\text{M}}]$:

$$[\dot{\text{R}}\dot{\text{M}}] = \left(\frac{G_R \cdot P}{k_{\text{обр.}} \cdot 100 N_A} \right)^{0,5}$$

і підставимо у формулу 5.36:

$$V = k_{\text{роз.}} k_{\text{обр.}}^{-0,5} [\text{M}] \left(\frac{G_R \cdot P}{100 N_A} \right)^{0,5}. \quad (5.38)$$

Врахування стадії передачі ланцюга не впливає на результат розрахунку швидкості РРБП, якщо з мономером реагує новий радикал, що виникає в стадії передачі, однак в будь-якому випадку при передачі ланцюга молекулярна маса полімерного продукту зменшується.

б) Експериментально встановлено **вплив температури** на швидкість радикальної полімеризації свідчить про її зростання зі збільшенням температури. Однак цікаво встановити енергетичну залежність радіаційної і звичайної термічної полімеризації. Для цього скористаємось формулою 5.22 і рівнянням Арреніуса та отримаємо вираз для сумарної енергії активації E процесу радикальної полімеризації:

$$E = 0,5E_{\text{ініц.}} + E_{\text{роз.}} - 0,5E_{\text{обр.}}, \quad (5.39)$$

де $E_{\text{ініц.}}$ – енергія активації ініціювання; $E_{\text{роз.}}$ – енергія активації розвитку ланцюга; $E_{\text{обр.}}$ – енергія активації обриву ланцюга.

Для РРБП енергія активації ініціювання є дуже малою, оскільки за формулою 5.35 швидкість ініціювання залежить від G_R , а сумарний вихід радикалів мало залежить від температури. Величини $E_{\text{роз.}}$ і $E_{\text{обр.}}$ для найпоширеніших вінілових мономерів становлять 21–33 кДж/моль і 0–12,6 кДж/моль, відповідно. Таким чином, величина E має становити для радіаційно-радикальних процесів до 25 кДж/моль.

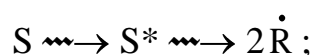
У випадку термічної полімеризації тільки для її ініціювання потребується $E_{inic.} = 126$ кДж/моль. Тому енергетичний фактор дуже суттєво відрізняє ці види полімеризації.

в) Відносно кінетичних канонів, то на швидкість реакції, в першу чергу, впливає **природа реагенту**, і це звичайно поширюється і на радіаційно-радикальні процеси полімеризації, де реагентом виступає мономер. Дійсно, якщо від природи мономеру залежать сумарний вихід радикалів, константи швидкостей розвитку ланцюга і його обриву, то згідно з рівнянням 5.35 загальна швидкість є прямо пропорційною до $k_{роз.}$ і G_R , та обернено пропорційною до $k_{обр.}$. Цьому висновку відповідають експериментальні дані: напр., швидкість полімеризації вінілацетату збільшується у понад 100 разів порівняно зі стиреном, а тетрафлуоретен полімеризується у понад 600 разів швидше, ніж незаміщений етен.

г) швидкість РРБП залежить від **часу опромінювання**, тобто при малому ступеню перетворення мономеру на полімер ця залежність є ледве помітною, але при великих дозах, тобто при достатньо повному переході у полімер швидкість полімеризації зростає за рахунок самоприскорення процесу.

Графічно підвищення ступеню полімеризації від часу опромінювання проходить уздовж гілки параболи. Самоприскорення залежить від природи мономеру, але на нього також впливають посилення в'язкості системи в процесі полімеризації і підвищення температури, оскільки цей процес є екзотермічним.

Радіаційна радикальна полімеризація в розчині (РРПР). В цьому випадку активні центри полімеризації виникають не тільки в мономері, (див. схему 5.19), але й у розчиннику S (позначка від англ. *solvent* – розчинник):



тоді, якщо позначити виходи радикалів з мономеру і розчинника – $G_R(M)$ і $G_R(S)$, відповідно; а мольні частки мономеру і розчинника – $x(M)$ і $x(S)$, відповідно, то швидкість полімеризації визначиться формулою:

$$V = k_{роз.} \cdot k_{обр.}^{-0,5} [M] \cdot \left\{ [G_R(M) \cdot x(M) + G_R(S) \cdot x(S)] \frac{P}{100 N_A} \right\}^{0,5}. \quad (5.40)$$

Вивід формули 5.40 засновано на правилі адитивності (*від лат. addition – додавання, тобто одержаний шляхом складання*). Рівняння відповідає прямо пропорційній залежності швидкості РРПР від мольної частки мономеру, тобто графічно – це пряма лінія, яка проходить через початок координат.

Однак, дуже часто спостерігають відхилення від цього правила через передачу енергії збудження від мономеру до розчинника і навпаки. При цьому графік прямої перетворюється на криві, які розташовані попід (тоб-

то має місце процес інгібування, тому швидкість в розчині є меншою, ніж у масі) або понад (можлива сенсibiliзація, у даному випадку швидкість в розчині є більшою, ніж у масі) графіка ідеальної прямої прямо пропорційної залежності.

Радіаційна йонна полімеризація (РЙП). В йонній полімеризації як активний центр виступає йон, поляризована молекула, йонна пара. Якщо в йонній полімеризації кінцевий атом ланцюга, що нарощується, несе заряд, то розрізняють катіонну й аніонну полімеризацію з, відповідно, позитивним і негативним зарядом.

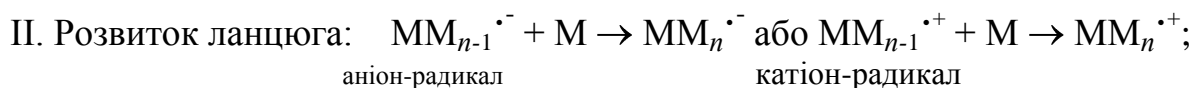
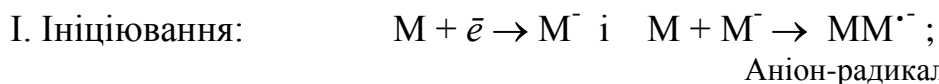
Наведені загальні відомості про полімеризацію свідчать, що унікальною особливістю радіаційної полімеризації є стадія ініціювання, коли під дією ЙВ в мономері виникають вільні радикали, сольватовані електрони, йони, йон-радикали, карбокатиони і карбаніони. Кожна з цих частинок може виявити себе як активний центр.

Механізм полімеризації буде визначатися умовами опромінювання, природою мономеру, домішками і відносним виходом активних центрів.

Радіаційна йонна полімеризація відрізняється від радикальної низькими температурами реакції, високими потужностями дози, спеціальним підбором розчинників і вимагає абсолютно сухих мономерів.

Експериментально встановлено, що швидкість РЙП є пропорційною до потужності дози ЙВ, а молекулярна маса полімеру від неї не залежить. Інгібітори радикальної полімеризації також мало впливають на швидкість РЙП. Для сповільнення процесу необхідні спеціальні інгібітори катіонної (напр., вода, спирти, піридин і ін.) і аніонної (напр., ацетонітрил, хлоретил) полімеризацій.

Механізм РЙП складається з 3-х основних стадій:



Дослідження кінетики процесу на основі вищенаведених стадій призвело до рівняння швидкості реакції йонної полімеризації:

$$V = (k_{\text{роз.}}^+ + k_{\text{роз.}}^-) \cdot k_{\text{обр.}}^{-0,5} [M] \cdot \left[\frac{G_{\text{Й}} P}{100 N_A} \right]^{0,5}, \quad (5.41)$$

де $k_{\text{роз.}}^+$ і $k_{\text{роз.}}^-$ – константа швидкості розвитку ланцюга за рахунок катіона і аніона, відповідно; $G_{\text{Й}}$ – радіаційно-хімічний вихід йонів (одиниці вимірювання – йон/100eВ).

5.2. РАДІОЛІЗ ПОЛІМЕРІВ

Полімери – зазвичай тверді високомолекулярні сполуки, молекулярна маса яких сягає кількох мільйонів атомних одиниць маси (а. о. м.).

Первинними продуктами радіолізу полімерів, як встановлено дослідним шляхом, є електрони, йони, вільні радикали та збуджені молекули.

Специфіка структури полімерів – довгі ланцюги і періодичність складу – створюють можливість міграції енергії на порівняно великі відстані. Передача енергії може відбуватися у двох варіантах.

1. Міжмолекулярна передача енергії відбувається між різними молекулами одного виду, між молекулами різних видів (напр., збудженою молекулою і акцептором або молекулою в основному стану і збудженою молекулою) і має обмінно-резонансний (ОР) або індуктивно-резонансний (ІР) механізм. ОР являє собою обмін електроном між збудженою молекулою донора і молекулою акцептора. Відбувається s–s-перенос енергії (синглет-синглетний перенос).

2. Внутрішньомолекулярна передача відбувається в межах однієї макромолекули за рахунок процесів внутрішньої та інтеркомбінаційної конверсії. Цей вид енергопереносу розглядають як передачу енергії між різними частинами макромолекули, функціональними групами, донорними і акцепторними складовими полімеру.

5.2.1. Фізико-хімічні, хімічні і фізичні перетворення полімерів при опромінюванні

Радіоліз полімерів дуже схожий на радіоліз відповідних низькомолекулярних органічних сполук, напр., радіоліз поліетилену подібний до радіолізу етену, і головним продуктом обох радіолітичних процесів є молекулярний водень. Проте радіоліз макромолекул полімерів має особливості і, звичайно, відрізняється від радіолізу низькомолекулярних вуглеводнів.

Навіть порівняно низькі дози радіації призводять до суттєвих фізико-хімічних змін полімерів. Такий ефект відбувається через високі молекулярні маси цих сполук. Якщо в речовині з M_r (полімеру) = 100 хімічні зміни спостерігаються в 0,05 % загального числа молекул, то у високомолекулярній сполуці (ВМС) з $M_r = 10^6$ в кожній молекулі здійснюється по 5 хімічних перетворень. (Позначка M_r – символ загальноприйнятої безрозмірної фізичної величини – відносної молекулярної маси, де ніжній індекс r – скорочення від англ. *relative* – *відносний*). Якщо ці хімічні зміни являють собою розриви валентних зв'язків, то молекулярна маса полімеру зменшиться в 6 разів. Навпаки, у випадку створення зшивок між молекулами і появи сітчастої структури M_r може зрости також до 6 разів.

В залежності від змін, які відбуваються в полімерах, їх поділяють на 2 види.

1. **Зшиті полімери** – це полімери, молекулярна маса яких зростає при опромінюванні. Структурна формула ВМС такого типу:

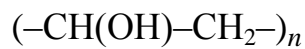


Їх прикладами є поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, поліакрилонітрил, поліакриламід, полістирен, природний каучук, поліакрилова кислота. Зшивання макромолекул відбувається за рахунок створення С–С-зв'язків між ними. Зшивка сприяє поліпшенню властивостей полімерів, оскільки лінійний полімер, типу А, стає просторовим, тому це явище використовують на практиці.

2. **Деструктивні** – це полімери, молекулярна маса яких зменшується після опромінювання. Причинами деструкції є низькі температури полімеризації полімерів такого складу (див. Б) і велика стерична напруга тетразаміщеного атома Карбону в структурах типу:



Хоча полівініловий спирт не відноситься до структур типу Б, він є винятком серед структур типу А і перетерплює деструктивні зміни за умов опромінення. Склад полівінілового спирту відповідає формулі:



і, незважаючи на структуру, він при дії ІВ розкладається й тому відноситься до деструктивної групи полімерів. Також до деструктивних ВМС відносяться поліізобутилен, полімонохлортрифлуоретен, політетрафлуоретен, поліметакрилоамід, поліметакрилати – полімери типу Б.

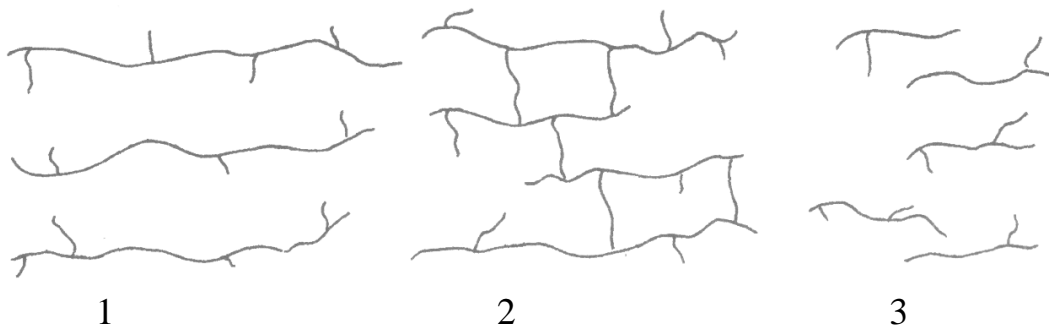


Рис. 5.1. Структура макромолекул полімерів: 1) до опромінювання; 2) зшивка макромолекул типу А з утворенням тривимірних структур після опромінювання; 3) деструкція макромолекул типу Б зі зменшенням їх довжини та маси після опромінення

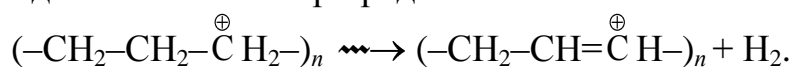
Деструкцію слід відрізняти від *деполімеризації* – явища, коли утворюється мономер, але практично не відбувається зменшення молекулярної маси полімеру. У цьому випадку деструкції особливо піддаються точки розгалуження і кінцеві зв'язки.

Такий розподіл полімерів за дією ЙВ строго виконується тільки для умов вакууму. Якщо радіоліз йде в присутності кисню, то має місце окиснювальна деструкція. Навіть поліетилен, який легко зшивається при опромінуванні, в кисневій атмосфері терпить молекулярне розщеплення. Крім зшивки і деструкції, при опромінуванні відбуваються й інші зміни і побічні явища. Розглянемо їх для повного уявлення наслідків радіолізу.

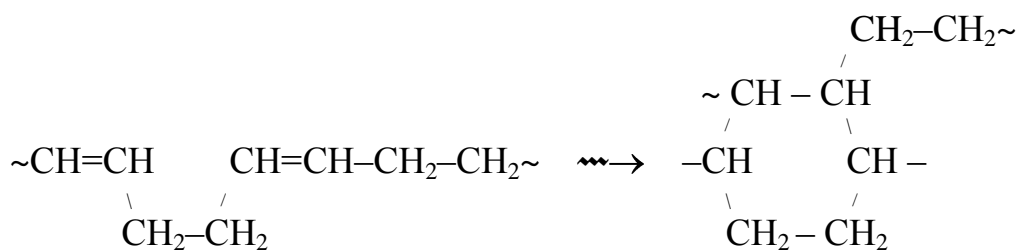
Утворення *транс*-вініленових зв'язків за молекулярним механізмом (у політетерафлуоретені) і в результаті ізомеризації *цис*-вініленових зв'язків (у каучуках – полімерах з ізопреновими ланками).

Створення кон'югованих, або спряжених подвійних зв'язків, тобто зв'язків, в яких подвійні зв'язки розділені простим зв'язком. Це явище спостерігається при радіолізі полівінілхлориду, поліетилену, полівінілфлуоретилену та ін. В радіолізних дослідах також встановлено утворення поліенільних зв'язків, тобто множинних подвійних зв'язків, напр., в *цис*-1,4-полібутадієні.

Газоутворення, зазвичай інтенсивне, супроводжує радіоліз полімерів. Серед радіолізних газів є Н₂, СО (карбон (II) оксид), СН₄ (метан), НСІ, С₂Н₆ (етан), НСООСН₃ (метильовий естер метанової кислоти) СО₂ (карбон (IV) оксид), НСНО (метаналь). Тип газу залежить від природи опромінюваного полімеру і найбільш поширеним є виділення водню, що пояснюється утворенням подвійних зв'язків при радіолізі:



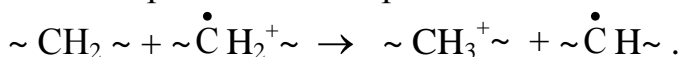
Циклізація відбувається за рахунок кінцевих подвійних зв'язків з утворенням циклогексанових, циклогексенових та ін. циклів. Як приклад подано циклізацію при радіолізі *цис*-1,4-полібутадієну:



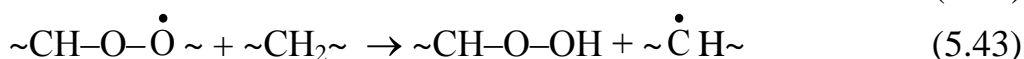
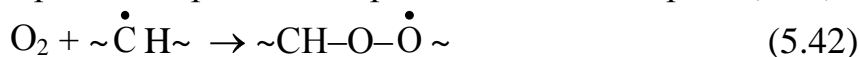
Радіаційне окиснення полімерів відбувається при радіолізі за рахунок як зовнішнього повітряного кисню, так і розчиненого в полімері О₂, тобто це процес окиснення полімеру під час опромінування. З початком радіолізу головну роль відіграє розчинений кисень, але в процесі окиснення після його значної витрати зростає внесок кисню повітря, який проникає в систему іззовні.

Механізм окиснення, вивчений для численних полімерів, йде за ланцюговим процесом, включаючи всі стадії з лише тією відмінністю, що полімер виступає як джерело радикалів, а радикалом стає макрорадикал.

Утворення макрорадикалів можна зобразити схемою, де вихідна макромолекула атакується материнським йон-радикалом:



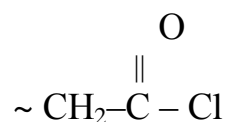
Значну роль в окисненні полімерів відіграють пероксидні радикали, які утворюються при взаємодії O_2 з макрорадикалом (рівн. 5.32), і гідропероксидні – результат реакції пероксидних радикалів з полімером (5.24):



Обрив ланцюга виникає за рахунок рекомбінації макрорадикалів, яку може супроводжувати відщеплення молекулярного кисню:



Таким чином, в результаті окиснення полімерів встановлені наступні продукти радіолізу: гідропероксиди і продукти їх розпаду; діалкілперокси-ди, які відіграють роль містків, поперечних зв'язків між макромолекулами; а також CO , CO_2 , H_2O , карбонільні сполуки – кетони та альдегіди, і спирти, які є проміжними продуктами процесів окиснення. В залежності від природи полімеру можливі й інші продукти, напр., у випадку полівінілхлориду встановлено утворення HCl і макрохлорангідриду:



Пострадіаційне окиснення полімерів – це процес, який відбувається після закінчення опромінювання полімеру. Якщо це є зразок полімеру, який опромінювався в присутності кисню, то в ньому може продовжуватися окиснення або розпочатися цей процес навіть в результаті нагрівання зразка. У випадку зразка, опроміненого у вакуумі, окиснення полімеру відбувається вже при контакті з O_2 .

Пострадіаційне окиснення відбувається через макрорадикали, які були захоплені полімером. Макрорадикали можуть виникати в аморфних і кристалічних ділянках полімеру. В аморфних ділянках радикали не здатні на будь-яке тривале існування, оскільки при опромінюванні швидко реагують з O_2 . Місця кристалічної структури є недоступними для окисника, і макрорадикали зберігаються, не змінюючи концентрації. При контакті з O_2 або повітрям йде міграція макрорадикалів до поверхні полімерного зразка, де і відбувається їх окиснення. Пероксидні радикали, які утворюються, розкладаються, і це призводить до розривів макроланцюгів.

На практиці це веде до погіршення механічних властивостей полімеру, його крихкості, нездатності витримувати підвищення температури, оскільки нагрівання прискорює процес окиснення.

Для усунення цього явища використовують спеціальні речовини – *антиоксиданти*, які нейтралізують макрорадикали .

Вплив на електричні властивості при опромінюванні охоплює електропровідність, діелектричні властивості, електрозарядження, електричну міцність і т. ін.

Посилення електропровідності полімерів, яка викликана дією ЙВ, називається *радіаційною* і пояснюється генерацією за рахунок опромінювання надлишкових рухливих носіїв заряду. При неперервному опромінюванні виникає *стаціонарна* електропровідність, а при імпульсному опромінюванні – *імпульсна*, величина якої є пропорційною потужності дози для всіх полімерів. Спад стаціонарної електропровідності після припинення опромінювання відбувається повільно, і, в залежності від природи полімеру, становить від кількох хвилин до десятків годин. Повільне повернення до початкового стану пояснюється захопленням електричного заряду. Встановлено зворотність зміни електропровідності при малих дозах опромінювання, навпаки, у випадку великих доз ці зміни є незворотними.

Радіаційне зарядження – це явище накопичення об'ємного заряду при опромінюванні полімерів-діелектриків. Радіаційне зарядження з наступним розрядом усередині полімеру (зазвичай, поліметилметакрилату) використовують на практиці для отримання декоративних пластиків у будівельному дизайні. Створення заряду відбувається при опроміненні за рахунок загальмованих електронів, а його розрядка можлива навіть при механічному поштовху, ударі або створенні дефектів на поверхні матеріалу. Після розрядки в об'ємі пластика утворюється чарівний узор у вигляді розсипу, деревоподібних ниток, гілочок та ін.

Зміни діелектричної проникності і тангенсу кута діелектричних втрат при опромінюванні полімерів вивчалися на політетрафлуоретені, і встановлено їх зростання. Діелектричні властивості можуть змінюватися зворотно (що обумовлено короткоживучими пероксидними радикалами і захопленими електронами) і незворотно (це пов'язане зі стабільними продуктами радіолізу типу карбонільних сполук).

Зміну електричної міцності при дії ЙВ відомо з досліджень неопромінюваного й опромінюваного поліетену. У першому випадку встановлено її різке зменшення з підвищенням температури; у другому – значення міцності були достатньо великі навіть при 570-670 К, а зниження зі зростанням температури було не таким сильним, до того ж збільшення дози призводило до меншого зниження електричної міцності при збільшенні температури. Останній факт пояснюється радіаційною зшивкою полімеру.

Механічні властивості полімерів: модуль пружності, швидкість повзучості, довговічність, вибухове руйнування, міцність на розрив, гранична деформація, ступінь кристалічності при дії ЙВ вивчалися для прикладних галузей радіаційної хімії полімерів.

Найбільш радіаційно-стійкими матеріалами є епоксидно-діанові смоли (ЕДС), що й обумовило їх широке застосування в атомній енергети-

ці, космічному апаратобудуванні, електроніці. Пропорційно поглиненій дозі зростає густина, спостерігається високий ступінь упорядкованості структури, покращуються механічні характеристики ЕДС.

Всі вивчені полімери після дії ЙВ збільшували модуль пружності і швидкості повзучості. Під *повзучістю* розуміють явище поступової деформації полімерів під дією навантаження. Швидкість повзучості є тим більшою, чим меншою є радіаційна стійкість полімеру. Збільшення швидкості повзучості також встановлено при зростанні потужності дози і навантаження на полімерний зразок.

Довговічність, або тривала міцність – це характеристика часу від навантаження полімерного зразка в умовах опромінювання до розриву зразка. Експериментально показано зниження міцності і вплив на неї потужності дози, що теж призводить до зменшення цієї характеристики. Для багатьох полімерів також спостерігали зменшення ступеня кристалічності після дії ЙВ, і лише при радіолізі тетрафлуоретену спостерігали незначне збільшення ступеня кристалічності.

Щодо **вибухового руйнування**, яке було індуковано радіацією і досліджувалося при охолодженні зразка поліметилметакрилату, то встановлено повна втрата механічної міцності і перетворення зразка на уламки. Імовірна причина цього явища – виникнення при опромінюванні макрорадикалів і, як наслідок, поява дефектів структури, на яких при швидкому охолодженні зразка з'являються пружні напруги. Численні пружні напруги обумовлюють множинні руйнування у вигляді тріщин, аж до миттєвого розвалювання.

Ефект пам'яті – це явище, яке базується на здатності тривимірної сітки зшивок, що утворюється при опромінюванні полімеру, повертатися до рівноважного стану після термічних навантажень.

Для надання цієї цікавої властивості полімерам використовують радіацію згідно відпрацьованої технології одержання полімеру з ефектом пам'яті. Основні етапи цієї технології наступні:

1. Радіаційне опромінювання.
2. Нагрівання з метою топлення кристалічних ділянок і розтяжка.
3. Охолодження полімеру під навантаженням.

При циклічному процесі зі зміною агрегатного стану полімерний зразок завжди буде відновлювати рівноважні розміри, які він мав первісно під час зшивання. Причиною такого прагнення до первісного відновлення форми є наявність просторової сітки, яка вимагає змінити розміри зразка після нагрівання до початкового стану.

Ефект пам'яті використовують в полімерній промисловості для виробництва матеріалів, здатних до термоусадки, зазвичай, поліетиленової (поліетиленової) пакувальної плівки та ін. спеціальних цілей.

5.2.2. Радіаційно-хімічні синтези органічних, неорганічних і полімерних сполук в біосфері і їх значення для природознавства

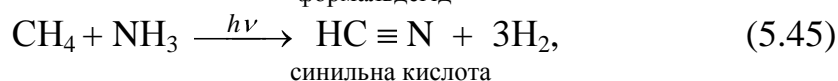
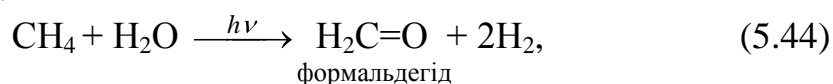
Всі об'єкти матеріального світу на нашій планеті і в атмосфері перебувають під неперервною дією потоків радіації Космосу і Землі, сонячного корпускулярного і електромагнітного випромінювання, енергії довгохвильового випромінювання космічних тіл, процесів природного походження і антропогенної діяльності. Деякі з них беруть участь у радикальних реакціях, окисних процесах утворення пероксидних, гідрпероксидних сполук і оксигеновмісних гетероциклів, типу оксиду етену, а також стимулюють полімеризаційні реакції. Але й сам Оксиген має фотосинтетичне походження в ланцюзі хімічних процесів, які забезпечили життя на Землі за рахунок радіаційно- і фотохімічних перетворень. Оксиди різної природи можуть виникнути під впливом радіації всередині організму або утворитися зовні організму за рахунок фотохімічних або радіаційних перетворень, а потім з повітрям, пилом або їжею потрапити до нього.

Таким чином, в екологічно сприятливому довкіллі при постійному опромінюванні імовірність накопичення організмами будь-яких продуктів вільнорадикального окиснення – альдегідів, кетонів, гідрпероксидів, пероксидів, оксиранів і його похідних, – дуже велика. Однак, на жаль, зараз екологічний стан навколишнього середовища викликає серйозну стурбованість: збільшення викидів промислових об'єктів, транспорту, енергетичної галузі забруднюють всі компоненти біосфери техногенними речовинами. Це не тільки безпосереднє попадання до атмосфери, ґрунту і поверхневих вод шкідливих сполук, напр., бенз[а]піренів – речовин канцерогенної небезпеки, але й їх синтез в умовах опромінювання, парникового ефекту і наявності каталітичних домішок металів у вигляді пилу й аерозолі. Напр., при виробництві відомого гербіциду – 2,4,5-трихлорфеноксиацетатної кислоти, в стадії гідролізу може утворюватися дуже стійкий і вельми токсичний циклічний дієтер канцерогенної і тератогенної природи – діоксин, який складається з трьох конденсованих ядер. До речі, в природних умовах при підвищеній сонячній активності або в радіаційній обстановці як метаболіти бенз[а]піренів утворюються активні α -оксиди і оксираноциклогександіоли конденсованих аренів.

Фотосинтез в природі, який призводить до утворення таких природних ВМС, як полісахариди, а також біохімічний синтез нуклеїнових кислот і протеїнів живих організмів також неможливий без сонячної радіації. Не тільки синтез природних полімерів рослинного походження потребує радіаційної складової, але вона необхідна й для біосинтезу ліпідів і низькомолекулярних регуляторів – вітамінів, життєво важливих органічних сполук. Так, в шкірних покровах людей наявний попередник вітаміну D₃, і для його перетворення на вітамін D₃ необхідна сонячна радіація. Нестача

вітаміну D₃ – причина рахіту (*від грецьк. ραχίς – спинний хребет*) у дітей, і опромінення дітей УФ світлом Сонця, тобто обов'язкові прогулянки у світлий час доби попереджають розвиток хвороби.

Гіпотези зародження життя на Землі пояснюють, що перетворення найпростіших речовин (H₂O, NH₃, CH₄ і т. п.) гравітаційної хмари космічного пилу, яка складала нашу новонароджену планету мільярди років тому, також відбувалися під дією УФ променів дуже високої енергії, оскільки озонового шару тоді ще не існувало. Продуктами цих перших на планеті радіаційно-хімічних і фотохімічних процесів були метаналь (формальдегід) і синильна кислота:



які здатні до наступних перетворень за умов освітлення з утворенням складних молекул життя (амінокислот, пуринових і піримідинових основ, пептидів і т.д.).

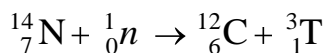
В останні роки у міжзоряному просторі було виявлено наступні органічні речовини: амоніак NH₃, ацетатна кислота CH₃COOH, метиленімід H₂C=NH, етанол C₂H₅OH, метанова (мурашина) кислота HCOOH, ціандіацетилен HC≡C–C≡C–C≡N, що підтверджує абіотичну теорію виникнення життя.

Ще один приклад значення радіації в природному синтезі найважливіших природних сполук стосується каротиноїдів – полієнових сполук, що обумовлюють забарвлення рослин в жовтий і червоний колір, є попередниками вітаміну А у людини, беруть участь у створенні зорового білку сітківки ока – родопсину у тварин і людини. Поглинаючи світло у видимій і ІЧ частинах спектра, каротиноїди виконують допоміжну функцію пігментів, але це не тільки передатчики поглиненої енергії: вони беруть участь в радіаційно- або фотоіндукованій реакції відновної дезоксигенації і наступної реоксигенації, що складають віолаксантановий цикл, який має дуже важливе значення в рослинному біосинтезі. Значимість каротиноїдів і їхніх функцій підкреслюється хоча б тим, що хлорофіл – біокаталізатор фотосинтезу, в рослинах завжди існує та діє в парі з ними, вони захищають хлорофіл від руйнування киснем, який виникає під дією сонячної радіації як продукт фотосинтезу: $n\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_2\text{O})_n + n\text{O}_2$

Необхідно оцінити також важливість плазмохімічної складової біосферної енергетики, яка складає мільярди кіловат-годин/світловий день; адже кожну секунду на нашій планеті грозові розряди народжують 100 блискавок, а це – $8 \cdot 10^6$ електричних розрядів на день. В результаті грозових розрядів і під дією УФ променів сонячного випромінювання утворюється потужний окисник – озон O₃ з максимальною концентрацією в атмо-

сфері на висоті 25 км; відбувається йонізація газів атмосфери, йдуть множинні плазмохімічні реакції окиснення.

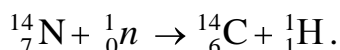
Встановлено, що під дією космічного випромінювання в йоносфері виникає Тритій – радіоактивний ізотоп Гідрогену, ${}^3_1\text{T}$, процес відповідає реакції:



хоча нещодавно Тритій вважали штучним ізотопом, оскільки після його відкриття у 1934 р. англ. фізиками Е. Резерфордом, М. Оліфантом, П. Артеком, його одержували штучними ядерними реакціями, напр., бомбардуванням Дейтерію дейтронами або Літію нейтронами, відповідно:



Нестабільний ізотоп Карбону утворюється у верхніх шарах атмосфери з атмосферного азоту під дією енергії космічного випромінювання в результаті ядерної реакції:



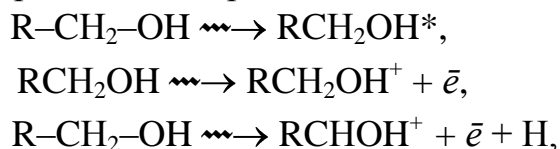
Таким чином, вивчення радіаційно-, плазмо- і фотохімічних процесів утворення органічних і неорганічних речовин, синтезу полімерів, а також їх радіаційного окиснення є дуже актуальним і має глобальне значення не тільки для радіаційної хімії, але і для медицини, екології та біології.

5.3. РАДІОЛІЗ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

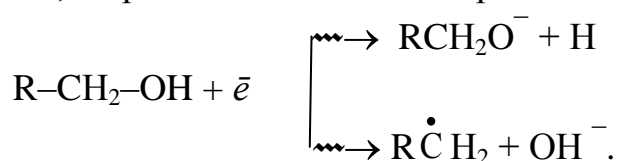
Серед функціональних похідних вуглеводнів найбільш дослідженими є оксигеновмісні органічні сполуки, а із їхнього числа, особливо – спирти, загальної формули ROH , а також кетони $\text{R-CO-R}'$, етери $\text{R-O-R}'$, естери $\text{R-CO-O-R}'$, карбонові кислоти R-COOH і, в значно меншому ступені альдегіди, RC(O)H (загальна формула яких також записується RCHO).

5.3.1. Спирти

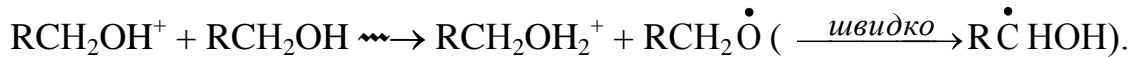
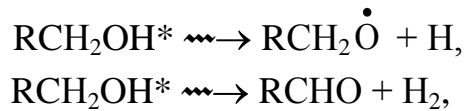
На відміну від вуглеводнів усіх класів, спирти, завдяки появі Оксигену в їхньому складі, є полярними речовинами. Ефект дії випромінювання на полярні і неполярні речовини відрізняється. Ця відмінність проявляється на ранніх стадіях:



особливо, в процесах сольватації заряджених частинок:

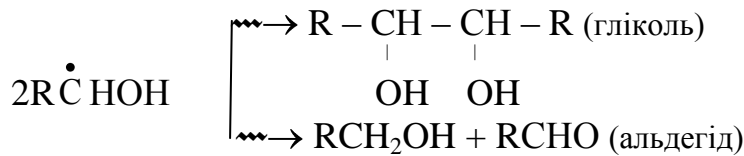


Потім настає черга утворення вторинних йонів, карбонільних сполук і молекулярного водню:

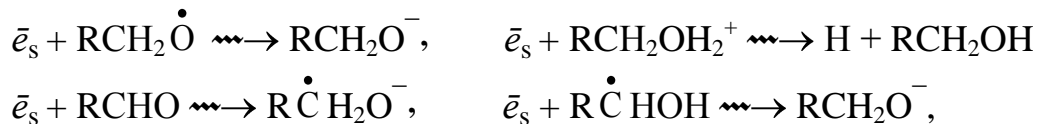


Методом імпульсного радіолізу встановлено, що внесок збуджених молекул у загальний радіоліз є малим. На відміну від радіолізу вуглеводнів, відсутні реакції утворення збуджених молекул за рахунок передачі енергії від синглетних збуджених молекул або рекомбінації йонів.

За реакціями рекомбінації та диспропорціонування радикалів утворюються нові продукти радіолізу:



Каскад реакцій сольватованих електронів подано схемами:



також відома йонізація за рахунок сольватованих електронів із супутнім відщепленням молекулярного водню H_2 :



При радіолізі виявлено вільні радикали, які утворилися з низьким виходом за рахунок розриву C–C, O–H і C–H зв'язків: $\dot{\text{C}}_n\text{H}_{2n+1}$, $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, $\dot{\text{O}}\text{H}$, $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$, що пояснює невеликий вихід метану CH_4 , і його гомологів, а також води, етерів, CO в продуктах радіолізу різних спиртів. Поява карбон (II) оксиду пояснюється частковим розпадом карбонільних сполук. Метан одержується за рахунок кількох реакцій:

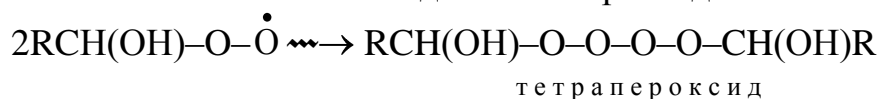
- 1) радикальної рекомбінації: $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{H}} \rightarrow \text{CH}_4$;
- 2) перетворення збуджених молекул: $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}^* \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CHO}$.

Таким чином, продуктами радіолізу спиртів є вторинні електрони \bar{e} , які при уповільненні в стадії сольватації перетворюються на квазілокалізовані \bar{e}_q , а потім – на сольватовані \bar{e}_s , збуджені молекули RCH_2OH^* , алкоксианіон RCH_2O^- , катіони RCH_2OH^+ , RCHOH^+ , $\text{RCH}_2\text{OH}_2^+$, атоми H, вільні радикали $\text{R}\dot{\text{C}}\text{H}_2$, $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HOH}_2$, $\text{RCH}_2\dot{\text{O}}$, $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HOH}$, нові молекули H_2 , RCHO , CH_4 , $\text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{R}$, $\text{RCH}=\text{CHR}$, H_2O , CO, етери $\text{R}-\text{O}-\text{R}$.



При радіаційному окисненні, тобто за умов присутності в системі кисню, утворюються гідропероксидні радикали:

$R\dot{C}HOH + O_2 \rightsquigarrow RCH(OH)-\dot{O}$, які вступають у бімолекулярну реакцію з
 $\begin{array}{c} | \\ OH \end{array}$ одночасним розпадом:

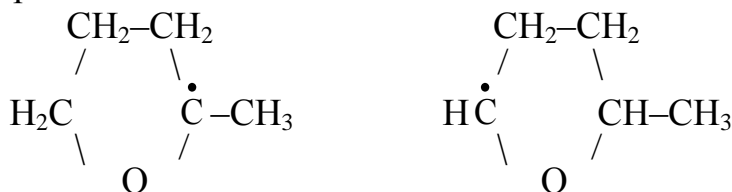


В залежності від природи спирту, виникають альдегіди (радіоліз первинних або ароматичних спиртів) або кетони (радіоліз вторинних спиртів), кінцеві продукти окиснення – карбонові кислоти.

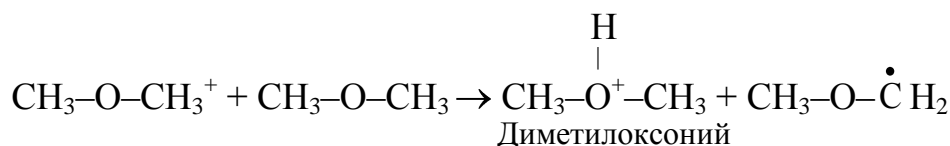
5.3.2. Етери

Інтерес до етерів пояснюється, по-перше, їх апротоністю, внаслідок чого вони є модельними системами для вивчення утворення і властивостей активних частинок радіолізу, а, по-друге, вони є проміжними сполуками за полярністю між неполярними вуглеводнями і полярними спиртами.

При радіолізі лінійних і циклічних етерів було встановлено утворення первинних короткоживучих продуктів. це – сольватовані електрони, катіон-радикали, вільні радикали, як лінійні $R\dot{C}HOR$, $R\dot{O}$, $R\dot{C}H_2$, так і циклічні, напр.. :



Катіон-радикали при взаємодії з молекулою етеру перетворюються на йони оксонію:



З напрямів вивчення радіолізу етерів найважливішими були дослідження: а) взаємодії сольватованого електрону в лінійних і циклічних етерах та їхніх розчинах з різними розчиненими речовинами:

- б) кінетики зі встановленням констант швидкості реакцій \bar{e}_s ;
- в) спектральних характеристик і рухливості \bar{e}_s ;
- г) залежності виходу продуктів радіолізу від дози опромінювання, напр., встановлено, що вихід газуватого водню й етену зі зростанням дози знижується, а на вихід спиртів, алканів, карбонільних і деяких інших продуктів підвищення дози не впливає.

При радіолізі циклічних етерів руйнується кільце, і також встановлено найбільші виходи для H_2 і полімерних сполук.

Головні продукти радіолізу лінійних і циклічних етерів відрізняються тільки полімерними речовинами, які у останніх переважають. Серед основних продуктів радіолізу етерів: H_2 , CO , CH_4 і його деякі гомологи, алкени, спирти, альдегіди, з невеликим виходом пероксиди і гідропероксиди.

Відносно *радіаційно-хімічного окиснення етерів* є небагато експериментальних даних: наприклад, встановлено вплив температури і потужності дози опромінення на швидкість продуктів окиснення лінійних етерів. Існує гранична температура близько $10\text{ }^\circ\text{C}$, до якої вихід фактично не залежить від температури, але при підвищенні температури $> 10\text{ }^\circ\text{C}$ вихід стрімко зростає.

Встановлено залежність виходу пероксидних і карбонільних сполук від потужності дози, які відповідають наступним емпіричним формулам, відповідно:

$$G_{перок.} = kP^{-0.5} \text{ і } G_{карб.} = kP^{-0.7}, \quad (5.46)$$

де P – потужність дози радіації.

Основними продуктами радіолізу в присутності кисню є спирти, етаналь (оцтовий альдегід), кетони, карбонові кислоти, гідропероксиди, пероксиди, які утворюються в результаті ланцюгових реакцій пероксидних радикалів, напр., $CH_3-\overset{\bullet}{O}-O-CH_3$.

5.3.3. Альдегіди

Відомостей про радіоліз альдегідів надто мало. Серед продуктів радіолізу переважають високомолекулярні сполуки. Встановлено тунельний механізм полімеризації метаналю при низьких температурах.

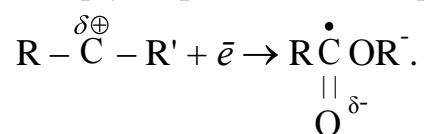
Основні продукти радіаційно-хімічних процесів: H_2 , CO , алкани. Дані про радіоліз у присутності O_2 є дуже бідними.

5.3.4. Кетони

Радіоліз кетонів досліджувався на таких представниках цього класу, як пропанон-2 (ацетон), бутанон-2 (метилетилкетон) і пентанон-3 (діетилкетон). Продукти ідентифікувалися методом імпульсного радіолізу.

Механізм радіаційно-хімічних процесів починають розглядати зі стадії утворення первинних продуктів – збуджених і йонізованих молекул, відповідно: $R-CO-R' \rightsquigarrow RCOR'^*$ і $R-CO-R' \rightsquigarrow RCOR'^+ + \bar{e}$.

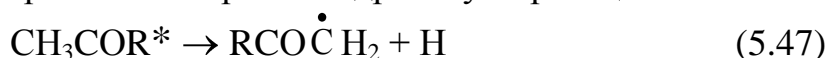
Вторинні електрони атакують Карбон карбонільної групи, який внаслідок полярності зв'язку $>C=O$ набуває позитивного ефективного заряду і є акцептором зовнішніх електронів, тому в результаті атаки електронів на цей електрофільний центр утворюється аніон-радикал:



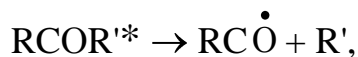
Інший спосіб виникнення збуджених молекул кетонів в опромінюваних системах – це реакція нейтралізації протилежно заряджених йонів:



Збуджені молекули є джерелом атомарного Гідрогену за реакцією:

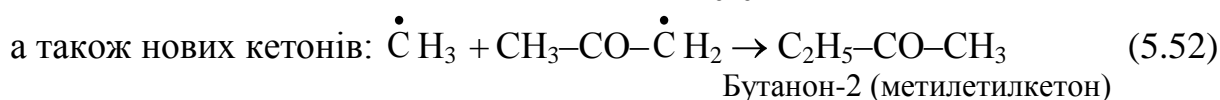
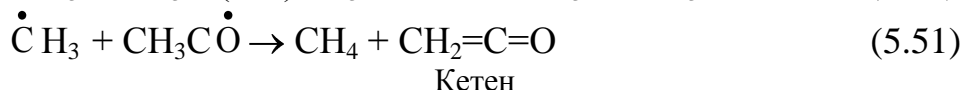
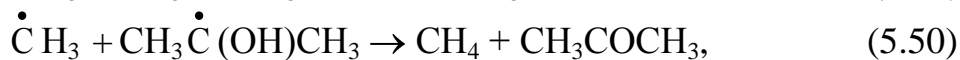
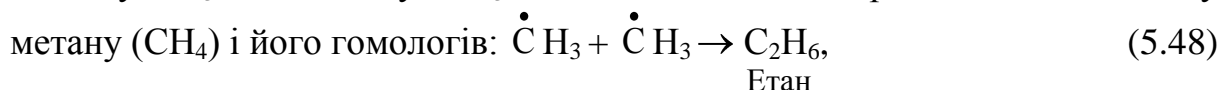


та нових радикалів:

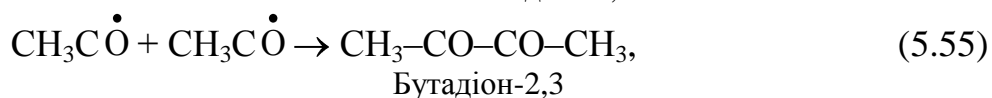
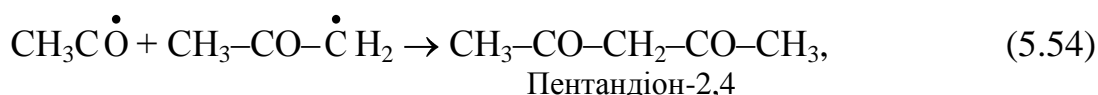
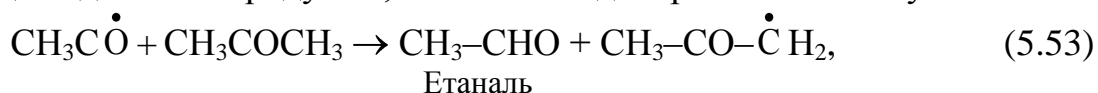


причому розрив зв'язку C–CO є переважаючим в радіаційно-хімічних деструкціях кетонів, і у випадку радіолізу ацетону виникають радикали

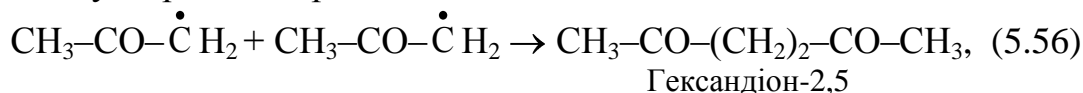
ацетилу $\text{CH}_3\text{C}\dot{\text{O}}$ і метилу $\dot{\text{C}}\text{H}_3$. Реакції останнього призводять до синтезу



За рахунок наступних реакцій ацетильного радикала радіоліз ацетону призводить до таких продуктів, як етаналь і дикарбонільні сполуки:



Утворення дикарбонільного похідного також відбувається за рахунок рекомбінації утворюваних радикалів:



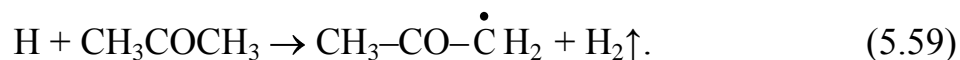
Наявність етанової кислоти як продукту радіолізу ацетону, яка утворюється за схемою 5.51, пояснюється реакцією кетенів з домішками води:



Поява серед продуктів радіолізу молекулярного водню можлива за рахунок, як рекомбінації Гідрогену, який утворюється за рівн. 5.47:



так і внаслідок бомбардування атомарним воднем молекули ацетону:



Встановлений серед газуватих продуктів карбон (II) оксид можливо виникає при розпаді ацетильних радикалів:



Таким чином, основними продуктами радіолізу кетонів є CH_4 , його газоподібні гомологи, H_2 , CO , алкени $\text{C}_2\text{--C}_4$, первинні і вторинні спирти, альдегіди, нові кетони з довшим ланцюжком, кетени (рівн. 5.51), дикарбонільні сполуки і карбонові кислоти (ацетатна кислота, а також у продуктах радіолізу бутанону-2 і пентанону-3 встановлено пропанова кислота $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$). Даних щодо радіолізу кетонів в присутності кисню немає.

5.3.5. Карбонові кислоти

Радіоліз карбонових кислот вивчено недостатньо; найбільш відомо про перетворення етанової кислоти, і є кінетичні дані щодо радіолізу її деяких процесів. Для виявлення і встановлення проміжних активних часток, напр., аніон-радикалу етанової кислоти, використовували метод ЕПР, а методом спінових пасток ідентифікували вільні радикали.

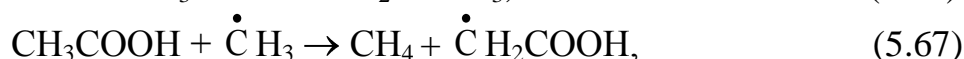
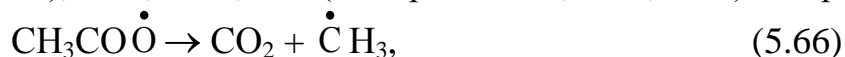
Серед первинних продуктів радіолізу є збуджені молекули (див. рівн. 5.61), вторинні електрони та йони (див. рівн. 5.62, 5.64), аніон-радикали і радикали (див. рівн. 5.63, 5.64):



Розпад аніон-радикала ацетатної кислоти продукує ацетокси-аніон і радикал Гідрогену:

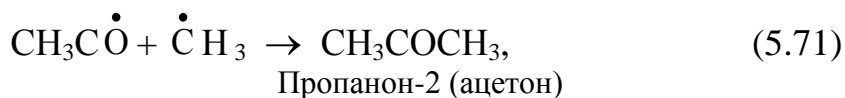
$$\text{CH}_3\text{COO}\dot{\text{H}}^- \rightarrow \dot{\text{H}} + \text{CH}_3\text{COO}^- \quad (5.65)$$

Найвищими радіаційно-хімічними виходами характеризуються наступні продукти опромінювання етанової кислоти: CO_2 , одержаний за однією з головних реакцій радіолізу органічних кислот – реакцією декарбоксілювання (рівн. 5.66), CH_4 , етан, CO (див. рівн. 5.67, 5.68, 5.60), одержані за реакціями:



Характерними продуктами опромінювання етанової кислоти є H_2 (див. рівн. 5.58), H_2O , етаналь, пропанон-2, метилетаноат, дикарбонові кислоти за рахунок димеризації радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$; реакції їх утворення наступні:

$$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}, \quad (5.69)$$



Радіоліз ненасичених органічних кислот вивчався на прикладі ненасиченої *цис*-9-октадеценової (олеїнової) кислоти складу $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, для якої одержано мас-спектральні дані наявності радикалів різного складу серед продуктів радіолізу. Продукти радіолізу відрізняються за кількістю і довжиною радикальних ланцюгів, їхнім виходом, але загальна картина радіолізу повторює деякі основні шляхи розпаду етанової кислоти, в т. ч. реакцію декарбоксілювання.

За умов радіаційного окиснення етанової кислоти, окрім основних вищеназваних сполук її радіолізу, також встановлено головні продукти кисневого впливу – це пероксид H_2O_2 ; гідрпероксид метилу CH_3OOH ; гідрпероксид ацетилу $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{H}$; пероксид ацетилу $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$.

Мас-спектральні характеристики продуктів окиснення підтверджують наявність пероксидних і гідрпероксидних радикалів. Руйнування пероксидних містків, декарбоксілювання, димеризація призводять до стабільних кінцевих продуктів радіолізу.

Таким чином, встановлення радикального механізму радіолізу карбонових кислот дозволяє зробити висновок відносно найслабшого в кислотах $\text{C}-\text{C}$ -зв'язку, а саме – між функціональною карбоксильною групою і ближчим до неї алкілом, пояснює фрагментацію молекул і появу стабільних укрупнених функціональних сполук – естерів, кетонів, дикарбонових кислот, як результат рекомбінації вільних радикалів. Радіаційну нестійкість карбонових кислот підтверджує їх розпад під дією ЙВ з відривом газуватих речовин CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , H_2 .

5.3.6. Естери

У порівнянні з етерами радіаційно-хімічні процеси при опроміненні естерів досліджено недостатньо. Аналіз робіт відносно цієї проблеми свідчить, що відсутні системність досліджень цього напрямку і експериментальний «банк» накопичених результатів. Вивчено окремі представники естерів – метилетаноат (метиловий естер етанової кислоти), етилетаноат (етиловий естер етанової кислоти), трибутилфосфат, етиленгліколь-

диетаноат, пропенкарбонат – циклічний естер карбонатної кислоти, метилолеат, гліцидилакрилат, гліцидилметакрилат, алілгліцидиловий естер.

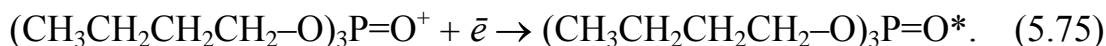
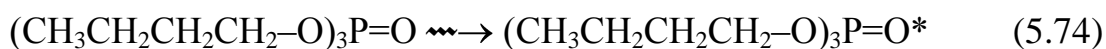
Для останніх трьох естерів вивчався не стільки їх безпосередній радіоліз, скільки радіаційна полімеризація цих мономерів, тобто основний процес утворення полімерних продуктів під дією ЙВ. Було встановлено радикальний механізм полімеризації, кінетика в залежності від дози і температури, радіаційно-хімічний вихід радикалів, розпад вінільних і епоксидних угруповань, досліджено властивості одержаних полімерів, умови реакції (середовище, температура, фазовий стан, додання акцепторів, параметри випромінювання).

Три-*n*-бутилфосфат, (ТБФ), складу $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_3\text{-P=O}$, займає проміжне місце між неполярними (вуглеводнями) і полярними (карбонільними) сполуками, використовується в ядерних технологіях для екстракційних систем у вигляді розчинів в різних розчинниках, що й обумовлює інтерес до його радіолізу.

Утворення збуджених молекул при радіолізі естерів йде двома маршрутами:

1) на першій стадії при безпосередньому збудженні опромінюванням (див. рівн. 5.74);

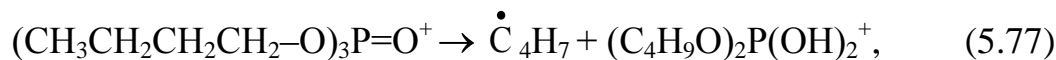
2) за рахунок йонізації вторинних електронів, які повертаються до батьківської молекули через невелику полярність естеру (див. рівн. 5.75).



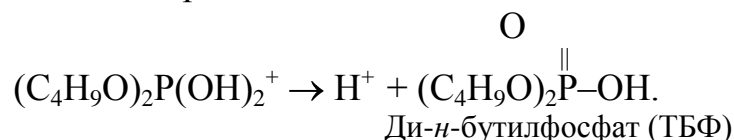
Рівняння йонізації має вигляд:



Катіон, який утворюється при йонізації, окрім реакції утворення збуджених молекул (див. рівн. 5.75), в умовах радіолізу може терпіти розпад за схемою:



з утворенням нового катіона, який продовжуватиме каскад реакцій за участю йонів з відщепленням протона:

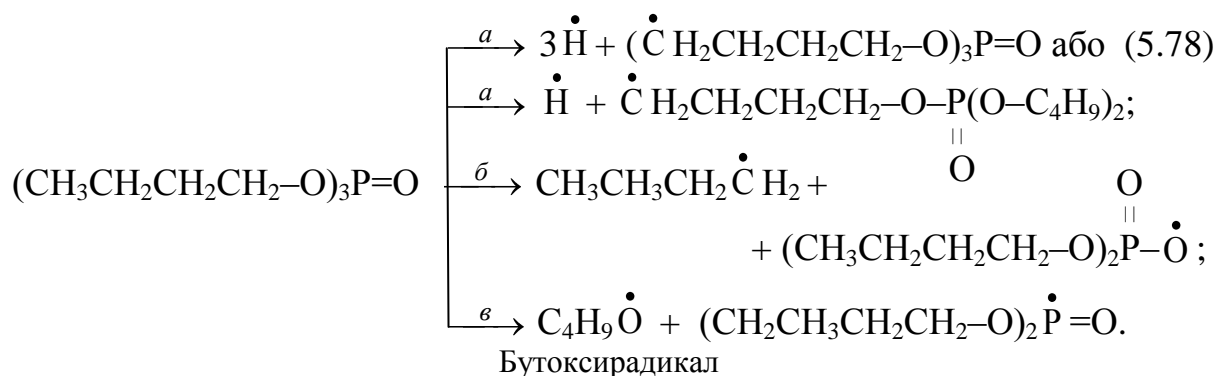


Дослідженнями продуктів радіолізу встановлено три шляхи розпаду ТБФ: за рахунок розриву:

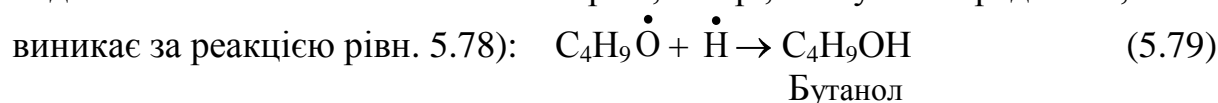
а) С–Н-зв'язків алкільних груп,

б) Н₂С–О-зв'язків груп спиртової компоненти естеру,

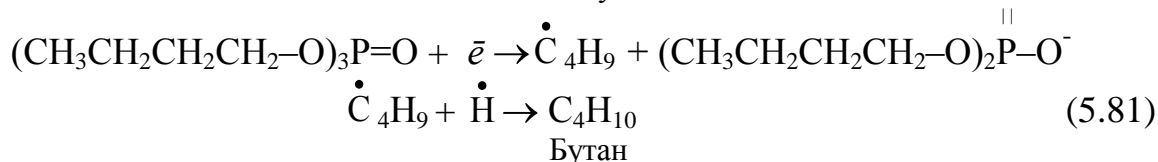
в) О–Р-зв'язків, групи кислотної складової естеру, див. схему 5.78.



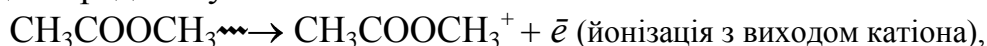
Аналіз радіаційно-хімічних процесів при радіолізі ТБФ свідчить, що головною реакцією є деалкілювання, а її продуктами – моно- і ди-*n*-бутилфосфати, які також є продуктом йонних перетворень; з невеликими виходами встановлено наявність спиртів, напр., із бутокси-радикала, який виникає за реакцією рівн. 5.78):



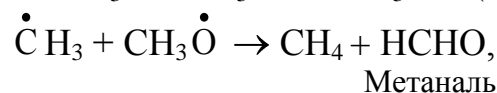
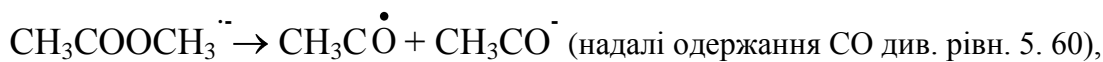
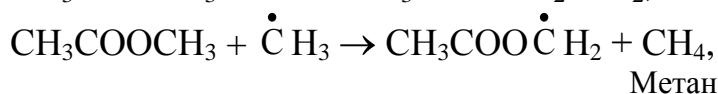
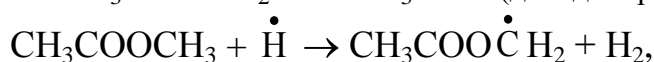
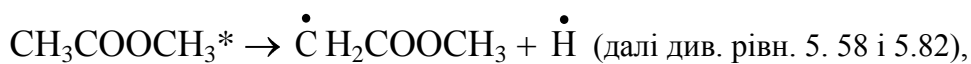
і полімерних продуктів. Серед газуватих продуктів радіолізу, з виходом у межах продуктів деалкілювання, присутні молекулярний водень, метан та його гомологи, а також алкени – етен, пропен, бутен. Можна запропонувати схеми реакцій одержання газів на прикладі бутену (рекомбінацією протона з бутеніл-радикалом), і бутану (протона з бутил-радикалом), за рівн. 5.80 і 5.81, відповідно. Вихід бутену та бутану найбільший після виходу водню:



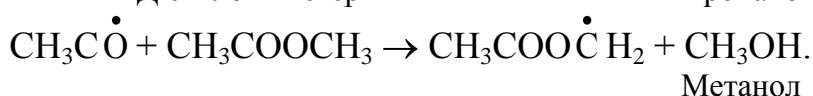
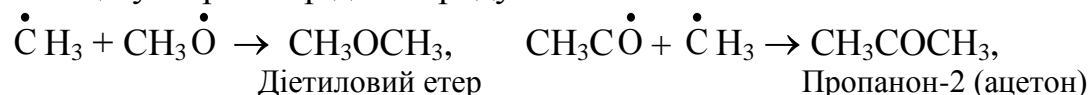
Більш ґрунтовно досліджено метилетаноат (тривіальна назва – метил-ацетат) і етилетаноат (етилацетат): встановлено продукти їх радіолізу, виходи, механізм радіаційно-хімічних перетворень, ГЧ спектри, вплив розчинених речовин на вихід, ідентифіковано проміжні активні частинки методом імпульсного радіолізу. Основні реакції радіолізу естерів карбонових кислот розглянемо на прикладі метилетаноату і візьмемо до уваги їх аналогію щодо механізму інших естерів. Зображені схеми супроводжуються назвами процесів радіолізу:



Реакції утворення газуватих продуктів: $\text{CH}_3\text{COOCH}_3^* \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \dot{\text{C}}\text{H}_3$,



Реакції утворення рідких продуктів:



В результаті радіолізу естерів з малим виходом зафіксовано також нові естери, діацетил, глікольдіацетат $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{—CH}_2\text{OOCCH}_3$, продукти димеризації, напр., диметилсукцинат (рівн. 5.82):



За результатами радіолізу та даними радіаційно-хімічних виходів естери віднесено до *радіаційно нестійких* сполук.

5.4. РАДІАЦІЙНА ХІМІЯ ПРИРОДНИХ СПОЛУК

Розглянемо радіаційно-хімічні процеси, які відбуваються при радіолізі природних фізіологічно активних речовин: ліпідів, вуглеводів і білків.

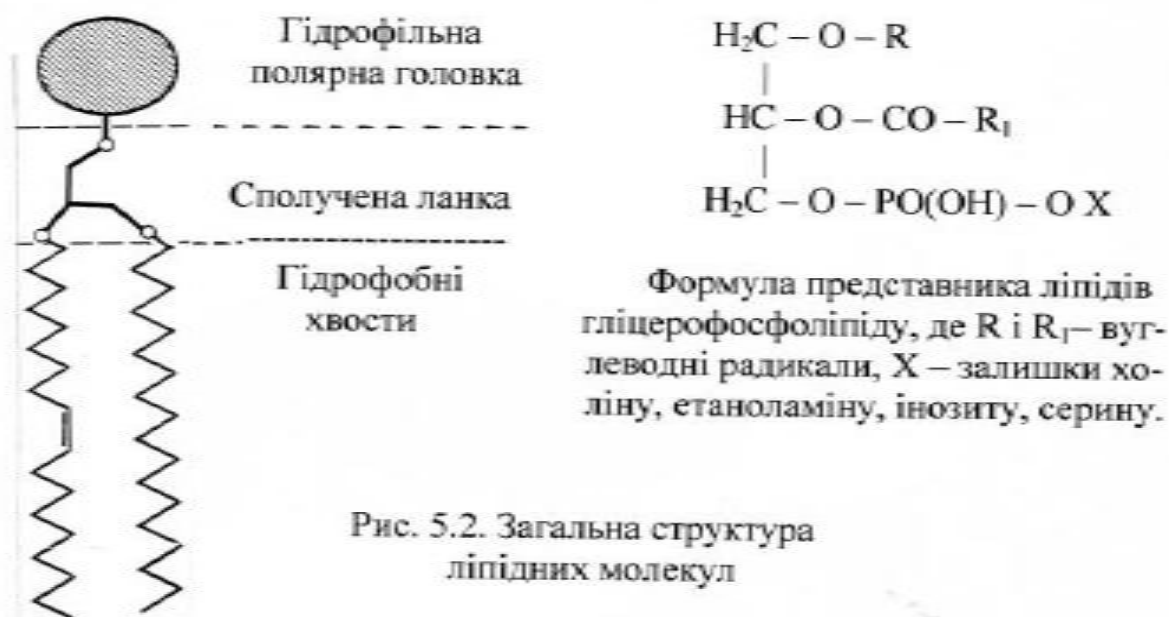
5.4.1. Радіоліз ліпідів

Ліпіди – органічні речовини, а точніше естери, до складу яких входять вищі карбонові кислоти і фосфатна кислота, а роль спиртової компоненти відіграє гліцерин, триатомний спирт або аміноспирти – сфінгозин, сфінганін; як полярну складову ліпіди також можуть включати холін, етаноламін і т. ін. рис. 5.2.

Ліпіди в організмах поділяють на *запасні*, які відкладаються у підшкірній клітковині, і *плазматичні*. Функція ліпідів в організмах – не тільки енергетична, хоча харчові жири як поживні речовини є джерелом енергії, й в організмі запасні ліпіди утворюють своєрідне енергетичне депо, але ліпіди також є структурними компонентами організму, це – складова частина біологічних мембран, тобто плазматичні ліпіди структурно пов'язані з білками та вуглеводами і входять до складу мембранної речовини. Треба підкреслити, що всі основні прояви життя на Землі пов'язані з мембранами, без яких не може існувати жодна клітина організму. Крім того, завдяки низькій теплопровідності ліпіди відіграють важливу роль у теплорегуляції

живих істот. Також важливо нагадати, що, ліпіди складають основну речовину нервової тканини.

Відомо, що автоокиснення ліпідів – це їх хімічна згирклість під дією O_2 повітря, і в рідкій фазі вона являє собою вільнорадикальний процес, де радикал з пероксидним угрупованням утворює спонтанний ланцюг реакцій окиснення вуглеводневих залишків насичених і ненасичених кислот. Реакція промотується сонячним світлом, теплом, сполуками, які утворюють вільні радикали (перехідні метали, пероксиди), а також радіацією – будь-яким видом ЙВ, в т. ч. УФ випромінюванням.



Продуктами ланцюгових реакцій є альдегіди, кетони, кислоти з меншою кількістю атомів Карбону, гідроксикислоти, епоксиди. Кетони й альдегіди викликають зміну смаку і запаху, а тривале нагрівання жирів призводить до появи в їхньому складі сполук з канцерогенними властивостями. При дії ЙВ на ліпіди скорочується індукційний період створення початкового радикала, тобто прискорюється стадія ініціювання ланцюга, а подальший хід процесу окиснення не змінюється.

Багато ліпідів містять самі по собі антиоксиданти природного походження, які запобігають автоокисненню ліпідів при зберіганні. Дія радіації поширюється і на ці захисні сполуки.

Існують штучні антиоксиданти, які додають до жирових продуктів для протидії їх згирклості. До таких речовин відносяться розчини пропілгаллату і *трет*-бутилоксианізолу, додавання яких до жирів перед опромінюванням утворює значний захист проти їх окиснювального розкладу протягом 1 місяця. Отже, штучні антиоксиданти менш схильні до окиснення під дією опромінювання, ніж їхні природні аналоги, які були наявні первинно. Експериментально встановлено, що радіаційне окиснення при $20\text{ }^\circ\text{C}$ скорочує період індукції наступної реакції розкладу жирів при $80\text{ }^\circ\text{C}$

у 2 рази, що пояснюється руйнуванням природного інгібітору в ліпідах при первинному опроміненні. При повторному нагріванні спостерігають аналогічні продукти радіаційного окиснення – накопичення кислот і утворення пероксидів, а окиснення продовжується навіть після вимкання джерела радіації.

Хімічні ефекти опромінювання ліпідів не залежать від типу ЙВ при його рівномірному поширенні за усім об'ємом речовини. Важливими факторами, які впливають на їх радіоліз, є потужність дози, температура і присутність кисню. Наявність води в ліпідних системах відрізняє хід радіолізу та його продукти від опромінювання сухих зразків. Основні продукти радіолізу ліпідів – карбонільні сполуки (альдегіди і кетони), пероксиди, гідрпероксиди, карбонові кислоти.

В живих організмах після опромінювання ЙВ встановлено токсичну дію пероксидів лінолевої і олеїнової кислот, особливо, сквалену (ізопреноїдний вуглеводень, складу $C_{30}H_{50}$, яким особливо збагачений жир печінки акули). Біорадіаційними дослідженнями також показано, що опромінені ліпіди мають знижену антиоксидну здатність. Методом ЕПР визначено вільні радикали жирової тканини після її опромінення дозою 1000 Р, причому зафіксовано зростання інтенсивності сигналу у 2 рази. Величина інтенсивності не змінювалася протягом 1 доби, а через 48 годин спостерігали її ріст у 4 рази в порівнянні з контролем. Результати досліджень свідчать, що після опромінювання енергетичний метаболізм всього організму терпить істотні зміни: починається активація окиснення жирних кислот, які рухаються з жирових депо, спостерігається зсув дихального коефіцієнта і ін. – настає стан стресу.

5.4.2. Радіоліз вуглеводів

Вуглеводи являють собою великий клас природних сполук, який складається безпосередньо з вуглеводів, тобто моносахаридів, і вуглеводвмісних біополімерів – полісахаридів. Вуглеводи за своїм складом належать до гідроксиальдегідів або до гідроксикетонів. Вуглеводи надзвичайно поширені в світі живої природи. Вони є складовим компонентом клітин. Вуглеводи є продуктом фотосинтезу – реакції живих організмів, рослин, які здатні використовувати УФ енергію Сонця. Джерело вуглеводів – зерно, овочі, фрукти, деревина. На процеси, які виникають при опроміненні сахаридів, впливає їх структура. Так, для різних видів глюкози α -, β - або α -моногідрату *D*-

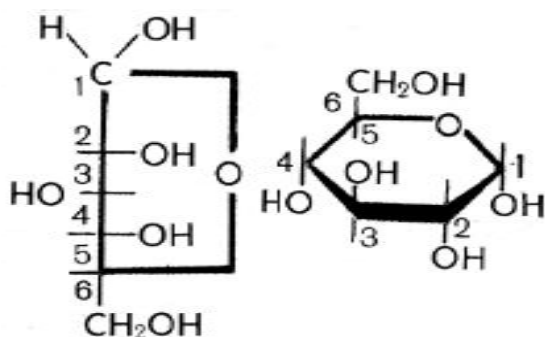


Рис. 5.3. Лінійна і циклічна α -*D*-глюкопіраноза (глюкоза)

і L-рядів в залежності від їхньої кристалічної структури встановлено різні значення радіаційно-хімічних виходів.

Радикальний механізм ланцюгових перетворень у радіаційно-хімічних процесах фруктози і лактози відбивається на високих величинах виходів близько 60 молекул/100eВ. Радіоліз в розчинах вуглеводів відбувається більш інтенсивно, а кисень повітря або розчинений у рідких системах сахаридів значно активізує радіоліз.

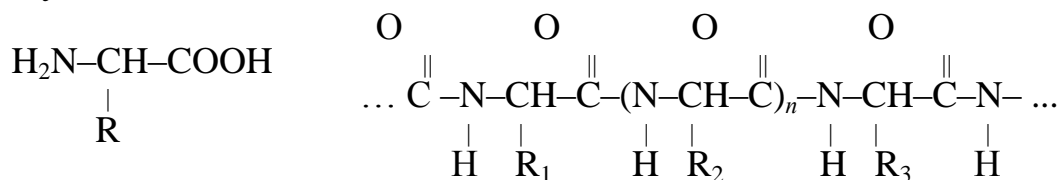
Основні продукти опромінювання сахаридів – це газуваті речовини: H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2O , метаналь (формальдегід); серед рідких продуктів – карбонільні сполуки, H_2O_2 , гідропероксида, кислоти, концентрація яких зростає зі збільшенням дози опромінювання. Розчин опроміненого цукру у воді має рН = 3–5. Кисла реакція є функцією структури сахариду, наявності O_2 в опромінюваній системі і навіть методу приготування зразка.

У випадку опромінювання полісахаридів спостерігали розрив поліглікозидних ланцюгів і утворення їх фрагментів різної довжини і молекулярної маси – перекручених декстринів. Так, при підвищеному радіаційному фоні знижується вміст полісахариду крохмалю у картоплі, але збільшується масова частка олігосахаридів.

5.4.3. Радіоліз білків

Білки – природні біополімери, мономерною ланкою яких є амінокислоти, сполучені між собою пептидними зв'язками. Для природних білкових речовин існує суворо визначена послідовність залишків амінокислот. Нагадаємо, що пептиди і білки, або протеїни, відрізняються тільки молекулярною масою: якщо поліпептидний ланцюг містить менш 100 ланок амінокислот, його відносять до пептидів, більш – до білків. Довгі ланцюги пептидів і білків за рахунок водневих зв'язків, йонних взаємодій, дисульфідних містків та ін. внутрішньо- та міжмолекулярних сил утворюють тривимірну структуру аж до четвертинної структури білка – складного просторового формування.

Джерело білків – ядра і протоплазма рослинних і тваринних клітин. Всі внутрішні і покривні тканини, опорно-суглобний апарат, м'язи, ферменти, кров, волосся і т. д. побудовано з білків і їх коротких аналогів – пептидів, які виконують численні важливі функції в організмі. Харчові продукти – м'ясо, молоко, яйця та ін., являють собою поживні білки.



Загальна формула амінокислот,
де R – алкіл або бічний ланцюг з
функціональною групою
-OH, -SH, ін.

Трипептид ($n = 1$; білок при $n > 100$)

В результаті опромінення білків відбувається їх *денатурація*. Денатурація – це зміна нативної конформації молекули при зміні зовнішніх умов, яке супроводжується зміною фізико-хімічних властивостей білка з утратою його біологічної активності. Денатурацію білків відмічають при підвищенні температури до 50–60 °С, а для термостабільних – до 100 °С; у деяких випадках зміна рН промотує денатурацію; також здатні до руйнування білків детергенти. Білок, з яким відбувається денатурація, переходить у нерозчинну форму без зміни хімічного складу.

Однак хоча дія ЙВ викликає найсильніші конформаційні зміни у білків, а саме – розпад четвертинної, третинної і вторинної специфічної просторової структури, негативної дії на амінокислотний склад опромінення не чинить. Тобто, створюючи хаос у структурному плані, радіація не впливає на амінокислотну послідовність у білках, і пептидні зв'язки зберігаються. Останнє підтверджується дослідями впливу ЙВ на організм тварин.

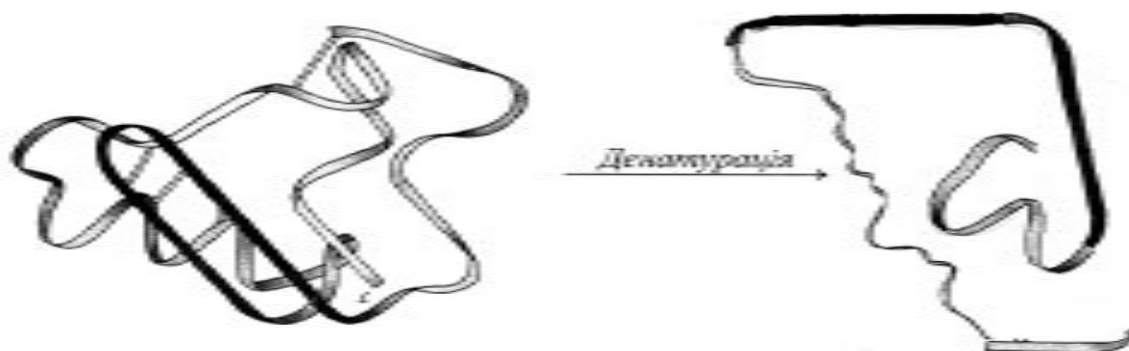


Рис. 5.4. Денатурація білкової молекули під дією ядерного випромінювання

У живому організмі білки являють собою водні системи і аналіз одержаних результатів впливу опромінювання на синтез білка виявляє, що ЙВ змінює синтез специфічних білків, які відповідальні за важливі функції – захисні реакції, кровотворення, ферментативну активність та ін. При аналізі індивідуальних білків після дії радіації не спостерігали змін їх хімічного складу в порівнянні з контрольними зразками, але відмічено появу білків, які відсутні у неопроміненої тварини, напр., у крові або утворення злоякісних пухлин (тобто чужорідних білків).

Основні процеси при опромінюванні водних розчинів білків наступні: деструкція поліпептидних зв'язків, утворення низькомолекулярних продуктів (напр., H_2O_2), поява нових міжмолекулярних зшивок, реакції радикальних продуктів води з амінокислотними групами, втрата ферментами активності, тобто їхня *інактивація*. За усі ці наслідки радіолізу несуть відповідальність частинки, які утворились при радіолізі водної компоненти білка – \bar{e}_{aq} , та радикали $\dot{O}H$, \dot{H} , швидкість реакцій яких є досить високою, хоча дуже залежить від природи білка й умов радіолізу. Так, підвищення

температури в значному ступені сприяє радіолітичному розпаду нативної структури протеїнів.

Дослідженнями радіолізу білків було встановлено, що в результаті радіолізу білок (на прикладі зразка м'яса тварин) утворює багато летких сполук (H_2 , O_2); одержано оптичні спектри утворених продуктів, встановлено місця атаки радикалів – це групи $>CH-NH-$ (пептидна), карбоніл, дисульфідні містки; проведено аналіз результатів у різних умовах і в широкому діапазоні рН.

Також відкрито деякі особливості радіаційно-хімічних перетворень, які стосуються реакцій гідратованих електронів (\bar{e}_{aq}) з білками. Це – внутрішньомолекулярна передача \bar{e}_{aq} , яка пояснювала високі швидкості взаємодії \bar{e}_{aq} з білком, незважаючи на просторові утруднення. Тобто спочатку \bar{e}_{aq} атакує функціональну реакційну групу, а потім передається вздовж ланцюга білка до простетичної групи, на яку спрямовано електронну атаку.

Друга цікава властивість – здатність до утворення аддуктів, тобто продуктів приєднання електронів до найбільш реакційних частин білкової глобули. Це можуть бути гетероциклічні складові амінокислотних ланок, напр., імідазол гістидину, тетрагідропірол проліну, індольна конденсована система триптофану, а також дисульфідні ланцюжки та карбонільні групи.

Останніми дослідженнями показано, що при радіолізі водних розчинів білків в присутності кисню утворюються амідні, карбонільні сполуки, розкривається порфіринове кільце простетичної групи гемоглобіну, йдуть окиснювально-відновні реакції в білках під дією відновників \bar{e}_{aq} , \dot{H} та інших радикалів й аніон-радикалів; у випадку глюкопротеїдів спостерігається руйнування амінокислотних залишків білка і полісахаридів з утворенням моносахаридів, малонового альдегіду, фрагментів дезоксикетосахаридів.

5.4.4. Радіоліз нуклеїнових кислот

Нуклеїнові кислоти – найважливіші біополімери, які здійснюють зберігання і передачу генетичної інформації в живій клітині будь-якого організму. В природі існують 2 види нуклеїнових кислот – дезоксирибонуклеїнова (ДНК) і рибонуклеїнова (РНК) кислоти.

Хімічний склад нуклеїнових кислот наступний: нуклеотиди відіграють роль мономерних ланок, які сполучені між собою фосфодіестерним зв'язком. В свою чергу, нуклеотид теж являє собою складну систему, яку складають три компоненти: гетероциклічна основа (це похідні піримідину або пурину, наприклад, цитозин і аденін, відповідно), вуглевод в циклічній (фуранозній) формі (зазвичай, рибоза або її дезоксианалог – дезоксирибоза) і ортофосфорна кислота, яка сполучає нуклеотидні ланки в полімерну нуклеїнову кислоту.

Після опромінювання в структурі РНК і ДНК відбуваються кардинальні, а при великих дозах необоротні зміни: в них порушується зв'язок з білком, а самі полінуклеотидні молекули перетворюються на вільні фрагменти, що підтверджується УФ спектрами. Також відмічено накопичення фруктозо-дифосфату (ФДФ), утворення продуктів з властивостями малонного ангідриду, пострадіаційне посилення розпаду АТФ до ін. пуринової основи – гіпоксантину, пригнічення синтезу ДНК (до 45 % при дозі 300 Р). Експериментально встановлено зниження питомої активності нуклеїнових кислот, що свідчать про радіаційне порушення процесів транскрипції генетичної інформації.

Структура полінуклеотиду та його радіоліз відповідають загальній схемі:

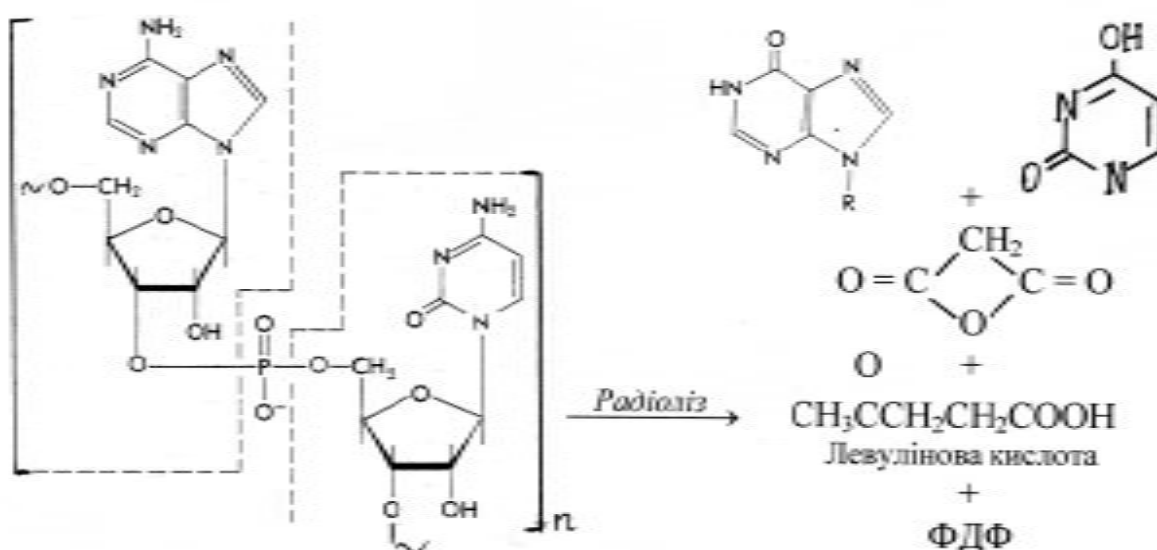


Рис. 5.5. Мономерна ланка ДНК та продукти її радіолізу

Таким чином, зараз радіаційна хімія має доведені відомості про порушення структури ДНК і РНК, їх розпад, радіаційний ефект руйнування центрального генетичного апарату клітини внаслідок зміни матричної активності. Дія радіації може убити клітини або змінити обмін РНК й інформацію у ДНК до стану біосинтезу дефектних клітин.

Отже, ми зіштовхуємося з проблемою зміни генетичного коду – мутацією. Мутації призводять до онкологічних захворювань, фізичних і психічних відхилень, тератогенних дій (від грецьк. *θερος* – чудовисько), тобто, властивості деяких чинників, а саме ЙВ, викликати порушення процесу ембріогенезу, що призводить до виникнення вад розвитку плода, уроджених вродливостей.

5. 5. ПРИКЛАДИ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 5.1. Розрахуйте вихід метильних радикалів при радіолізі 2,2-диметилбутану.

Рішення. 1. Підрахуємо кількість атомів Карбону в молекулі даного вуглеводню: $\text{H}_3\overset{**}{\text{C}}-\overset{*}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\overset{*}{\text{C}}\text{H}_3$, $n_{\text{C}} = 6$.

2. Для розрахунку виходу метильних радикалів застосуємо емпіричну формулу (5.30), де $a = 1$ (оскільки у молекулі 1 первинний радикал, позначка однією зіркою), $b = 0$ (оскільки вторинні атоми C відсутні), $c = 3$ (двома зірками позначений третинний атом C, що містить 3 метильних групи) :

$$G(\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}_3) = \frac{1}{(6-1)^2} [1,02 \cdot 1 + 2,79 \cdot 0 + 7,89 \cdot 3] = 0,987 .$$

Приклад 5.2. Визначити радіаційно-хімічний вихід для такого продукту радіолізу *n*-пентану, як пропан, при помірній інтенсивності випромінювання, якщо $G(\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}_3) = 0,1$, $G(\overset{\bullet}{\text{C}}_2\text{H}_5) = 1,1$, а загальний вихід радикальних продуктів $A = 9,7$.

Рішення. При помірній інтенсивності опромінювання варто розглядати тільки радикальні реакції, тому що відрив Гідрогену буде відбуватися у мінімальних масштабах. Утворення пропану можливе за наступною реакцією: $\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}_3 + \overset{\bullet}{\text{C}}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$.

Вихід пропану визначимо за емпіричною формулою (5.29):

$$G(\text{C}_3\text{H}_8) = \frac{[\text{CH}_3\cdot] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\cdot]}{A} = \frac{0,1 \cdot 1,1}{9,7} = 0,0113 .$$

Запитання до розділу 5 і задачі для самостійного вирішення

- 5.1. Наведіть класи вуглеводнів, їх приклади і продукти радіолізу.
- 5.2. Яка роль збуджених молекул при радіолізі органічних речовин?
- 5.3. Як визначається константа швидкості радикальної реакції? Хто її автор?
- 5.4. Опишіть явище радіаційно-термічного крекінгу.
- 5.5. Розрахувати відношення швидкості термоініціювання розкладу *n*-гептану при 873 К до швидкості радіаційного ініціювання, якщо інтенсивність випромінювання 10^{16} еВ/см³·с і $G=6$. Енергія активації радикального термоініціювання 335 Дж/моль, а константа швидкості реакції $e^{-AE/RT} \cdot 10^{13}$ с⁻¹. Концентрація молекул [RH] у процесі термоініціювання сягає $5 \cdot 10^{21}$ молекул/см³.
- 5.6. Визначити вихід радикалів метилу при радіолізі 3,3-диметилпентану.
- 5.7. Порівняйте виходи метильних радикалів при радіолізі *n*-бутану та його ізомеру.
- 5.8. Знайти співвідношення радіаційно-хімічних виходів для таких газоватих продуктів радіолізу пентану, як етан і пропан, якщо загальний вихід

радикальних продуктів близько 10, а виходи метильних й етильних радикалів становлять, відповідно, 0,1 і 1,1.

5.9. Визначити коефіцієнт дифузії при опромінюванні гексану, якщо константа швидкості рекомбінації метильних радикалів $2,2 \cdot 10^{10}$ л/моль·с при параметрі співудару 2,3 Å.

5.10. Запропонуйте схеми радіаційно-хімічних процесів, що відбуваються при опромінюванні пропанолу, насиченого киснем.

5.11. Яку роль у біосфері відіграють радіаційно-хімічні процеси? 5.13. Розрахувати вихід метильних радикалів при радіолізі 2,2,3-триметилбутану.

5.12. Визначити радіаційно-хімічний вихід таких продуктів радіолізу *n*-пентану, як бутан і пентан при помірних інтенсивностях випромінювання, якщо $G(\text{H}_3\dot{\text{C}}) = 0,1$, $G(\dot{\text{C}}_2\text{H}_5) = 1,1$, $G(\dot{\text{C}}_3\text{H}_7) = 1,0$, $G(\dot{\text{C}}_4\text{H}_9) = 0,3$, а загальний вихід радикальних продуктів $A = 9,7$.

5.13. Розрахуйте константу швидкості рекомбінації етильних радикалів при радіолізі гептану, якщо коефіцієнт дифузії $\bar{D} = 0,75 \cdot 10^{-5}$ см²/с, а параметр співудару – 2,0 Å.

5.14. Назвіть природні фізіологічно активні речовини і опишіть радіоліз на прикладі білків.

5.15. Наведіть формулу для розрахунку радіаційно-хімічного виходу метильних радикалів.

5.16. Які реакції характерні для вільних електронів, що виникають при радіолізі вуглеводнів?

5.17. Які вуглеводні є хімічно стійкими за умов опромінення різними видами ЙВ?

5.18. На яких змінах у будові полімерів після дії ЙВ заснований поділ на зшиті та деструктивні? Наведіть приклади полімерів обох видів. Які винятки серед них вам відомі?

5.19. Яке явище отримало назву мутації? В яких речовинах вони виникають? Які наслідки мутацій для живих організмів?

5.20. Розрахуйте константу швидкості рекомбінації пропільних радикалів при радіолізі гептану, якщо коефіцієнт дифузії $\bar{D} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ см²/с, а параметр співудару – 2,4 Å.

5.22. Розрахуйте вихід метильних радикалів при радіолізі 2,2,3-триметилбутану.

5.23. Яку роль відіграють вуглеводи в житті організмів? Які продукти утворюються при їх радіолізі?

5.24. Які природні полімери ви знаєте? Напишіть формулу мономерної ланки нуклеїнових кислот. Які зміни відбуваються з ДНК і РНК після опромінення?

5.25. Поясніть появу радикала $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ при радіолізі етену.

*Море є завжди чисте. Адже ж усі
губки, скільки їх не є, миють море.
Рамон Гомес де ла Серна*

6. РАДІОЛІЗ ВОДИ І ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Першими експериментами, які достатньо докладно вивчали радіоліз води, були дослідження Шойєра і Дуана в 1913 р. Ними було встановлено продукти радіолізу – газуваті H_2 , O_2 і невелика кількість пероксиду H_2O_2 в розчині. Завдяки наступним роботам Г. Фріке було розроблено механізм радіаційного розкладу води (1927 р.). Першою монографією в цієї галузі радіаційної хімії була книга А.О. Аллена у 1963 р. Дослідження радіаційних процесів води і водних розчинів методом імпульсного радіолізу належать нашому сучаснику О.К. Пікаєву (монографія, 1963 р.). Він же є автором тритомника найбільш повних відомостей про сучасний стан радіаційної хімії речовин різної природи і агрегатного стану в теоретичному, експериментальному і прикладному аспектах (див. список літератури).

З усіх розділів радіаційної хімії радіоліз води і її розчинів досліджувався найбільш інтенсивно, що пояснюється, по-перше, виробничою необхідністю, оскільки вода – головний компонент технологій переробки відпрацьованого ядерного палива, а також теплоносій і уповільнювач в ядерних реакторах; а по-друге – сучасним розвитком радіаційної медицини і радіаційної біохімії, які вивчають наслідки дії ЙВ на живі організми і біологічно активні речовини, тобто водні біосистеми.

6.1. МЕХАНІЗМ РАДІОЛІЗУ ВОДИ

У воді, яку піддали подвійній дистиляції з попереднім спеціальним очищенням, а потім опромінювали, не було ідентифіковано ніяких нових речовин, відомості про які датовані 1913 р. Це було доведено дією різних джерел радіації (γ - і рентгенівським випромінюванням, потоком швидких електронів) на дуже чисту воду.

Радіоліз води починається тільки в умовах присутності мікродомішок у воді або вакуум-порожнини для видалення продуктів, а також при дуже високій температурі, напр., при її кипінні.

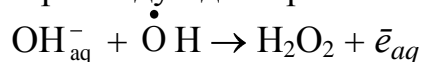
6.1.1. Радіоліз чистої води

Практична відсутність продуктів радіолізу чистої води при невеликих потужностях дози випромінювання пояснюється швидкими зворотними реакціями продуктів, що утворились під дією ЙВ, один з одним. Причому, швидкість реакції радіолітичної дисоціації за радикальним механізмом дорівнює швидкості зворотної реакції рекомбінації утворених радикалів, див. табл.6.1.

Таблиця 6.1 – Дисоціативні та рекомбінаційні процеси радіолізу води

Радіолітична дисоціація	Зворотна рекомбінація
$\text{H}_2\text{O} + \dot{\text{H}} \rightarrow \text{H}_2 + \dot{\text{O}}\text{H}$	$\text{H}_2 + \dot{\text{O}}\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \dot{\text{H}}$
$\text{H}_2\text{O} + \dot{\text{O}}\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \dot{\text{H}}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \dot{\text{H}} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \dot{\text{O}}\text{H}$
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \dot{\text{H}} + \dot{\text{O}}\text{H}$	$\dot{\text{H}} + \dot{\text{O}}\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

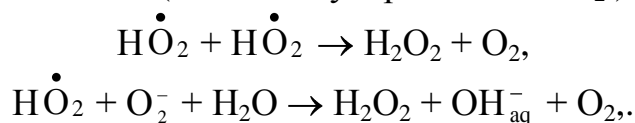
Крім того, утворення пероксиду йде за рівнянням:



з одночасною зворотною реакцією: $\text{H}_2\text{O}_2 + \bar{e}_{\text{aq}} \rightarrow \text{OH}_{\text{aq}}^- + \dot{\text{O}}\text{H}$. (Позначка aq у нижньому індексі від *лат. aqua – вода*, тобто \bar{e}_{aq} – це гідратований електрон/)

Продукт зворотних реакцій – це, безпосередньо, вода або радикали та йони, які її утворюють. Висока швидкість реакцій, які проходять за дуже короткий час – виміри становлять частки пікосекунд, створюють ілюзію відсутності розкладу чистої води.

Поява кисню, який зафіксований у невеликих кількостях, пояснюється наступним реакційним механізмом, в якому джерелом молекулярного кисню виступає радикал $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ (або молекулярний аніон O_2^-):



Одною з імовірних реакцій утворення $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ є процес між пероксидом і радикалом $\dot{\text{O}}\text{H}$ з передачею радикальних властивостей, див. далі рівн. 6.2.

Якщо чисту воду піддавати дії випромінювання великої потужності дози близько 10^6 Гр/с, то внаслідок високих миттєвих концентрацій радикалів зворотні реакції будуть придушуватися в значному ступені або повністю виключатися, в залежності від дози за кожний імпульс. Це ілюструється графіком залежності концентрації пероксиду гідрогену (крива 1) від дози γ -випромінювання при опромінюванні чистої води, рис. 6.1.

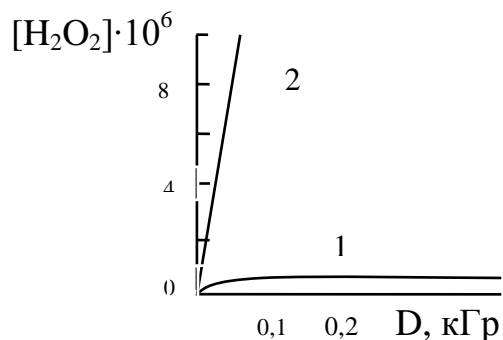


Рис. 6.1. Залежність концентрації H_2O_2 від дози γ -випромінювання 1 – чиста вода; 2 – вода з розчиненим киснем (за Пікаєвим О.К.)

В ядерних реакторах треба використовувати дуже чисту воду, аби зменшити можливість дисоціації, оскільки це призводить до утворення H_2 і O_2 , які є складовими вибухонебезпечної суміші – гримучого газу.

Крім того, продукти розкладу води можуть викликати корозію конструкцій і твелів за рахунок появи йонів H^+ і OH^- , а також підвищити рН (за рахунок утворення HNO_3), якщо як захисний газ використовують N_2 . (Твели – скор. від тепловидільні елементи – конструктивні елементи ядерного реактора, що містить ядерне паливо, яке під час дії реактора виділяє велику кількість енергії, що переходить у теплову форму.

6.1.2. Вплив ЙВ різних видів на звичайну воду

При опромінюванні води важкими частинками – α -частинками або нейтронами, виникає висока щільність йонізації і будуть переважно утворюватися молекулярні продукти – H_2 , H_2O_2 , оскільки з'єднанню радикалів буде сприяти ефект «клітки».

Ефект «клітки» – це ситуація, яка виникає всередині конденсованої речовини, коли молекули, які оточують нові частинки (йони, радикали), що утворюються під дією радіації, перешкоджають їм залишити місце їх утворення, див. рис. 6.1.

Цей ефект особливо є характерним для радикалів. В цьому випадку зворотні реакції практично не відбуваються. Якщо радикали, які з'явилися, є «гарячими», тобто мають надлишкову енергію, то один з них виривається поза «клітку» за рахунок дифузійного стрибка.

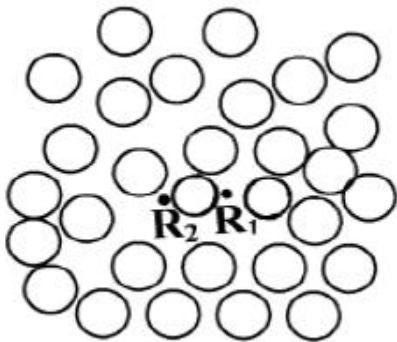


Рис. 6.1. Схема ефекту «клітки» в речовині в конденсованому стані (кульками позначено молекули конденсованої речовини, в т. ч. води, жирними крапками – радикали)

Натомість, легкі частинки (електрони) і кванти γ -випромінювання в обстановці низької щільності йонізації, створюють умови вільним радикалам (\dot{H} , $\dot{O}H$) для значної дифузії, тобто можливості існування як продуктів радіолізу. За даними Е. Хенлі, рентгенівське опромінювання не викликає помітного розкладу води, а випромінювання з довжиною хвилі $< 1900 \text{ \AA}$ веде до розкладу на йони за реакцією:



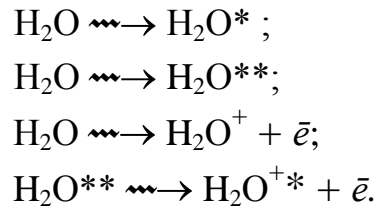
6.1.3. Основні стадії і головні реакції радіолізу води

Як і при розгляді взаємодії ЙВ з органічною речовиною, радіоліз води поділяють за стадіями:

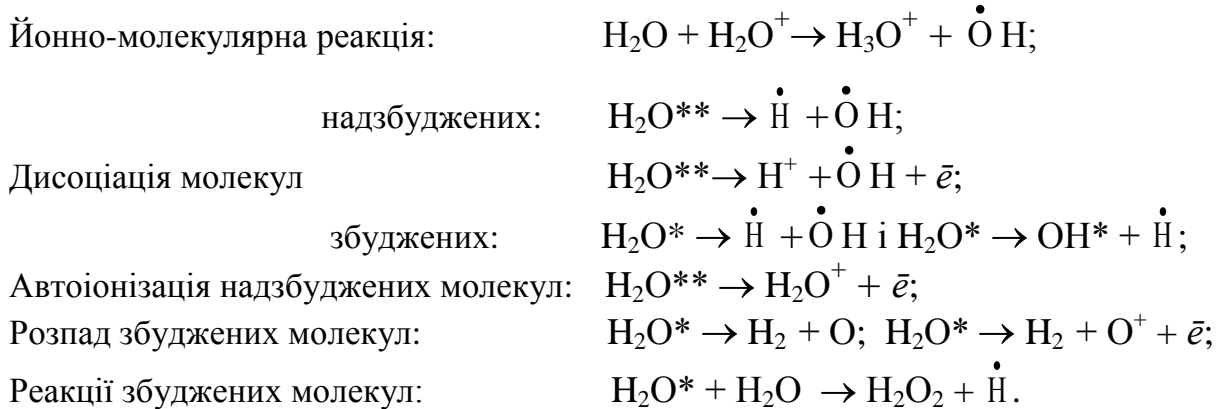
I стадія – фізична, тобто виникнення збуджених йонів H_2O^{+*} , збуджених і надзбуджених молекул H_2O^* і H_2O^{**} , відповідно; йонів H_2O^+ і вторинних електронів.

Енергія утворення частинок 7,4–9,2 еВ. Тривалість цієї стадії дуже мала близько 10^{-16} – 10^{-15} с; за цей час здійснюється міграція збудження і відбувається втрата енергії вторинними електронами впритул до порога енергії утворення недозбуджених електронів, а також спостерігається плазмонне збудження.

Таким чином, на фізичній стадії відбуваються тільки електронні процеси:

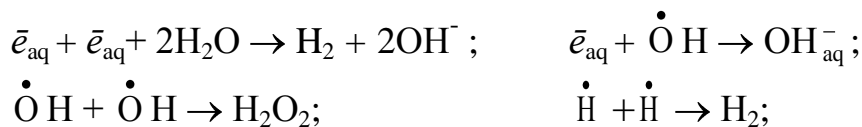


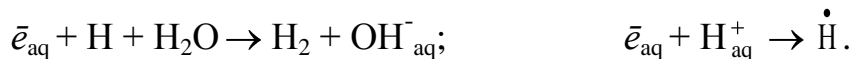
II стадія – фізико-хімічна, це стадія взаємодії молекул на рівні йонно-молекулярних реакцій, їх дисоціації і автоіонізації протягом інтервалу часу близько 10^{-14} с. Наприкінці цієї стадії настає теплова рівновага.



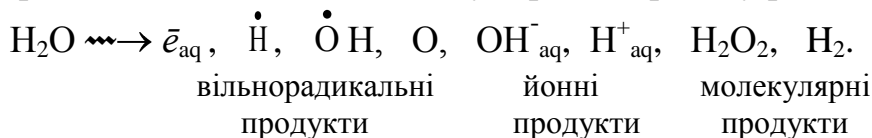
Електрони продовжують витрачати енергію до стану термалізованих (або «сухих») і гідратуються (позначка гідратованих електронів \bar{e}_{aq}).

III стадія – хімічна, тобто після дифузії частинок зі шпор вони реагують між собою і розпочинається каскад реакцій між ними і акцепторами, збудженими молекулами води, електронами. Тривалість цих процесів 10^{-13} – 10^{-11} с. Оскільки в шпорах концентрація речовини є більшою, то реакції спочатку реалізуються в них, а потім поширюються за усім об'ємом:





Зробимо висновок відносно сумарного процесу радіолізу води:

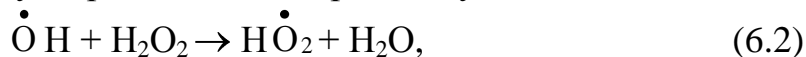


Вихід атомарного Оксигену O дуже малий і зазвичай не враховується, тоді **матеріальному балансу радіолізу** води відповідає формула:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = G_{\bar{e}_{\text{aq}}} + 2G_{\text{H}_2} + G_{\text{H}} = G_{\dot{\text{O}}\text{H}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2}, \quad (6.1)$$

для випромінювань з низькими величинами ЛПЕ.

У випадку великих значень ЛПЕ, високою є імовірність реакції між радикалом і молекулою з утворенням нового радикалу $\dot{\text{H}}\text{O}_2$:



що впливає на рівняння матеріального балансу води, і формула 6.1 перетворюється на 6.3:

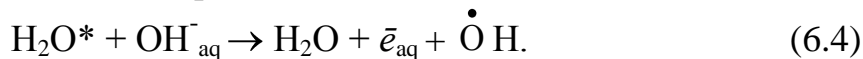
$$G_{\text{H}_2\text{O}} = G_{\bar{e}_{\text{aq}}} + 2G_{\text{H}_2} + G_{\text{H}} - G_{\dot{\text{H}}\text{O}_2} = G_{\dot{\text{O}}\text{H}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} + 2G_{\dot{\text{H}}\text{O}_2} \quad (6.3)$$

6.2. ДОСЛІДЖЕННЯ РАДІОЛІЗУ ВОДИ: ЗДОБУТКИ І ПРОБЛЕМИ

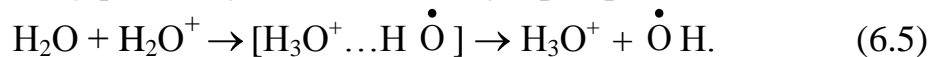
6.2.1. Теорії радіолізу води

Експериментальні дані, численні гіпотези і аналіз радіаційно-хімічних процесів у воді сприяють створенню теорій радіолізу води, які стосуються проблем радіаційно-хімічного виходу продуктів, попередників продуктів радіолізу, впливу акцепторів на розклад води і т. д.

Спираючись на метод імпульсного радіолізу, встановлено, що попередниками гідратованого електрону і гідроксильного радикала є квазівільний («сухий») електрон і «суха» дірка H_2O^+ . Однак, в науковій літературі обговорюється також теорія електронно-збуджених молекул, яка базується на передачі енергії збудженої молекули гідроксильному йону з наступним виникненням гідратованого електрона:



У пошуках доказів деструктивної дії катіонів лужних металів на воду виникла *комплексна теорія*, тобто імовірність існування комплексу йона гідроксонію та гідроксил-радикала $\text{H}_3\text{O}^+ \dots \dot{\text{O}}\text{H}$, які сполучені водневим зв'язком (позначка \dots). Можливою причиною його виникнення як проміжного продукту процесу радіолізу є йонно-молекулярна реакція:



Відкриття кластерів типу $(\text{H}_2\text{O})_n^+$, де $n = 1-30$, при бомбардуванні льоду прискореними атомами Аргону та його йонами і встановлення часу його життя (близько 10^{-6} с), призвело до створення *кластерної теорії*, яка стосується постулату, що комплекс $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \overset{\bullet}{\text{O}}\text{H}]$ перебуває в кластері молекул води і має формулу $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n \overset{\bullet}{\text{O}}\text{H}$. На користь теорії також є експериментальні докази існування кластерів типу $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{1-3} \overset{\bullet}{\text{O}}\text{H}$, які зафіксовані при йонізації пари води в присутності інертних газів.

6.2.2. Моделювання радіолізу води

Перша робота з моделювання радіолізу води за допомогою одно-радикальної моделі для визначення виходів продуктів радіолізу з'явилася в 1953 р. Її автори – американські фізики Г. Самюель і Д. Магі. Створена ними модель була максимально спрощеною, з грубими припущеннями. Однак після того, як вона витримала перевірку експериментальними даними, і при аналізі результатів для різних видів ЙВ розрахункові величини досить добре корелювали з дослідними результатами, моделювання отримало розвиток і стало перспективним напрямом у радіаційній хімії.

Для теоретичного моделювання радіолізу води існує 2 різновиди моделей. Найпоширенішою є *дифузійно-кінетична модель* (її інакше називають теорією). Головна задача дифузійно-кінетичної теорії – прогнозування радіаційно-хімічних виходів радикальних і молекулярних продуктів за відомим початковим просторовим розподілом активних частинок.

Дифузне рівняння має вигляд:

$$\delta c_i(r, t) / \delta t = \bar{D}_i \cdot \nabla^2 \cdot c_i - k_i \cdot c_i - \sum_j k_{ij} \cdot c_i \cdot c_j + \sum_j k_l \cdot c_l + \sum_{m,n} k_{mn} \cdot c_m \cdot c_n, \quad (6.6)$$

де $\delta c_i(r, t)$ – середня концентрація частинок X_i в точці r в момент часу t ; \bar{D}_i – коефіцієнт дифузії частинок X_i ; ∇^2 – тривимірний оператор Лапласа; k_i – константа швидкості реакції першого порядку зникнення частинок X_i ; $k_{i,j}$ – константа швидкості реакції другого порядку зникнення частинок X_i при взаємодії з X_j ; k_l – константа швидкості реакції першого порядку появи частинок X_i із X_l ; $k_{m,n}$ – константа швидкості реакції другого порядку появи частинок X_i в результаті взаємодії X_m з X_n ; c_i, c_j, c_m, c_n – концентрація частинок X_i, X_j, X_m, X_n , відповідно.

Наприклад, для радикалів Гідрогену у воді в реакціях:



буде справедливо рівняння

$$\delta H / \delta t = \bar{D} \cdot \nabla^2 \cdot c_H - k_2 c_H \cdot c_{OH} + k_3 c_{\bar{e}_{aq}} \cdot c_{H^+}. \quad (6.10)$$

Таким чином, початкова концентрація атомів Гідрогену залежить від ЛПЕ випромінювання, коефіцієнта дифузії, констант швидкостей різних реакцій, що відбуваються під час радіолізу, концентрації реагентів.

Ускладнення моделі цього виду по мірі її доробок наближало теоретичні розрахунки до реального радіолізу. Для розрахунків за сучасними дифузійно-кінетичними рівняннями треба знати величини різних параметрів, напр., радіуси шпор, число реагуючих частинок в ній, початкові виходи, коефіцієнти дифузії цих частинок, константи швидкостей реакцій, які мають місце в шпорах. Прогресивний розвиток радіаційної хімії робить можливим їх вимірювання, що сприяє моделюванню.

Інший різновид модельних прийомів складають *стохастичні моделі*, в яких припускається мікронаближення наявності в шпорі малого числа частинок. Найвідомішим серед них – метод Монте-Карло. Зараз багато теоретичних досліджень зі застосуванням комп'ютерного моделювання за методом Монте-Карло. Метод ґрунтується на випадковому початковому розподілі часів реакцій наступних пар частинок «радикал – радикал» і «радикал – молекула акцептора». Дійсна умова: відстані розділення існуючих пар не залежать один від одного. Можуть не братися до уваги й інші параметри або умови, напр., реакційна здатність утворених частинок або молекул, величини зарядів і т. п.

На основі такої моделі й її умов було розраховано зміну від часу кількості радикалів, які рекомбінують і реагують з акцептором при різних концентраціях останнього. До речі, використання методу Монте-Карло, незважаючи на його наближення, дає задовільні результати, а головне, метод дозволяє інтерпретувати результати досліджень в різних, дуже складних умовах, а також оцінити фізико-хімічні аспекти проблеми або процесу, які за недоступністю неможливо спостерігати або втілити в експериментальній практиці.

6.2.3. Дослідження властивостей активних частинок

Для кожного продукту радіолізу води встановлено термодинамічні і фізико-хімічні властивості. Розглянемо послідовно основні групи продуктів радіолізу: вільнорадикальні, йонні й молекулярні.

Для *вільнорадикальних продуктів* – гідратованого електрона, \dot{H} і \dot{OH} , одержано оптичні спектри поглинання (для \bar{e}_{aq} і \dot{H} також ЕПР-спектри), досліджено кінетику з визначенням констант швидкостей реакцій за їх участю, вивчено дифузійні процеси зі встановленням головних параметрів. Особливу увагу було спрямовано на реакційну здатність \bar{e}_{aq} . За останні півсторіччя найбільш інтенсивного розвитку радіаційної хімії питання кінети-

ки реакцій гідратованого електрона мали такий інтерес, що вже до 1982 р. було створено довідникову літературу з величинами встановлених констант близько 1300 реакцій за участю \bar{e}_{aq} . Реакційність \bar{e}_{aq} для різних речовин згідно даних констант швидкості, змінюється у широкому інтервалі значень у нейтральному середовищі від найшвидшої з $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($4,7 \cdot 10^{10}$ л/моль·с) до найповільнішої – з важкою водою D_2O (1,25 л/моль·с).

Реакційна здатність за даними багатьох експериментів визначалася в широкому діапазоні температур і рН, враховувалися як природа речовини, склад реагуючого йона (це особливо стосується неорганічних йонів), так і наявність замісників в органічних сполуках (оскільки \bar{e}_{aq} мають нуклеофільну природу), до того ж визначено енергії активації багатьох реакцій.

За результатами численних робіт встановлено тунельний механізм реакцій з \bar{e}_{aq} і дифузії \bar{e}_{aq} , вплив структуруючого фактора на воду і, як наслідок, на рухливість гідратованого електрона.

Встановленню фізико-хімічних характеристик \bar{e}_{aq} присвячено дуже багато досліджувань з використанням різних методів і оригінальних методик; серед найважливіших параметрів, які було встановлено експериментально, наступні: час утворення \bar{e}_{aq} (близько 10^{-12} с), середній радіус розподілу заряду \bar{e}_{aq} ($r = 0,25\text{--}0,34$ нм, тобто це досить великий йон, і за середнім значенням радіус гідратованого електрона більший за розмір іодид-іона), значення окисно-відновного потенціалу ($E^0 = -2,87$ В, положення в ряді активностей, або напруг, а саме – це початок ряду, між натрієм і лантаном, тобто це показник потужного відновника на рівні з Са – активним металом), рухливості, еквівалентної провідності та ін.

Таблиця 6.2 - Класифікація реакцій \bar{e}_{aq}

Група реакцій	Приєднання \bar{e}_{aq} до йонів	Приєднання \bar{e}_{aq} до молекул	Дисоціативне приєднання \bar{e}_{aq}
Загальний вид реакції	$\bar{e}_{\text{aq}} + \text{Kat}^{n+} \rightarrow \text{Kat}^{(n-1)+}$ $\bar{e}_{\text{aq}} + \text{An}^{n-} \rightarrow \text{An}^{(n-1)-}$	$\bar{e}_{\text{aq}} + \text{M} \rightarrow \dot{\text{M}}^-$	$\bar{e}_{\text{aq}} + \text{AB} \rightarrow \dot{\text{A}} + \text{B}^-$
Примітка	1. Найважливіша реакція: $\bar{e}_{\text{aq}} + \text{H}^+_{\text{aq}} \rightarrow \dot{\text{H}}$. 2. Відновлення йонів металів, у т.ч. до нехарактерних ступенів окиснення: $\bar{e}_{\text{aq}} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^+$ 3. Взаємодія з аніонами з утворенням аддуктів: $\bar{e}_{\text{aq}} + \text{NO}_2^- \rightarrow \dot{\text{N}}\text{O}_2^{2-}$	Продуктами є досить стабільні частинки аніон-радикали: $\bar{e}_{\text{aq}} + \text{O}_2 \rightarrow \dot{\text{O}}_2^-$	$\bar{e}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dot{\text{H}} + \text{OH}^-$ $\bar{e}_{\text{aq}} + \text{ClCH}_2\text{COO}^- \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COO}^- + \dot{\text{C}}\text{Cl}$

Відносно хімічних властивостей головної відновної частинки радіолізу води, то вивчались реакції приєднання \bar{e}_{aq} і його конкуруючі реакції з кількома парами молекул або йонів. Результати конкуруючих реакцій \bar{e}_{aq} з іншими продуктами радіолізу H^+_{aq} і H_2O_2 , O_2 і H_2O_2 , а також уведеними акцепторами NO_2^- і H_2O_2 та ін. стосуються досліджень кінетичних співвідношень, які встановлено різними методами і свідчать про залежність відношення констант швидкостей реакцій-конкурентів від йонної сили розчину.

Аналіз досліджених реакцій \bar{e}_{aq} -приєднання дозволив встановити їх класифікацію за трьома групами, див. табл. 6.1.

Радикали $\dot{\text{H}}$ і $\dot{\text{O}}\text{H}$ за своєю природою – відновник і окисник, відповідно. Фізичні властивості і найважливіші реакції цих радикалів, які відбивають їх природу, наведено в таблиці 6.2.

Табл. 6.3 - Фізичні характеристики $\dot{\text{H}}$ і $\dot{\text{O}}\text{H}$

Фізичний параметр	$\dot{\text{H}}$	$\dot{\text{O}}\text{H}$
УФ-спектр	188-250 нм	188-298 нм, <i>max</i> 235 нм
Коефіцієнт дифузії, D	$7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$	$2,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
E^0	-2,3 В	2,32 В

Хімічні властивості для їх порівняння представлено таблицею 6.3.

Табл. 6.4 - Хімічні властивості радикалів $\dot{\text{H}}$ і $\dot{\text{O}}\text{H}$

$\dot{\text{H}}$ Відновник	$\dot{\text{O}}\text{H}$ Окисник
1	2
1. Відновлення йонів металів Me^{n+} з більшим E^0 : $\dot{\text{H}} + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{(n-1)+} + \text{H}^+_{\text{aq}}$	1. Передача електрона катіону: $\dot{\text{O}}\text{H} + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}^{(n+1)+} + \text{OH}^-_{\text{aq}}$
2. Приєднання до деяких аніонів: $\dot{\text{H}} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{H}\dot{\text{N}}\text{O}_3^-$	2. Передача електрона аніону: $\dot{\text{O}}\text{H} + \text{An}^{n-} \rightarrow \text{An}^{(n-1)-} + \text{OH}^-_{\text{aq}}$
3. Рекомбінація з іншими радикалами: $\dot{\text{H}} + \text{H}\dot{\text{O}}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ або з киснем: $\dot{\text{H}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}\dot{\text{O}}_2$ гідропероксидний радикал	3. Приєднання до зв'язку $-\text{X}\equiv\text{N}$: $\dot{\text{O}}\text{H} + \text{N}\equiv\text{N}=\text{O} \rightarrow \text{HO}-\text{N}=\dot{\text{N}}=\text{O}$ нітроген (I) оксид
4. Відщеплення молекулярного водню: $\dot{\text{H}} + \text{NH}_3 \rightarrow \dot{\text{N}}\text{H}_2 + \text{H}_2$ Амоніак	4. Відщеплення атома Н: $\dot{\text{O}}\text{H} + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H}\dot{\text{N}}=\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Гідразин

1	2
5. Прояв окиснювальних властивостей з утворенням гідрид-йонів (H^-): $\dot{\text{H}} + \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrH}^{2+}$	5. Взаємодія з алканами з відщепленням від низ атомарного водню: $\dot{\text{O}} \text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$
6. Радикальне заміщення в алканах: $\dot{\text{H}} + \text{CH}_4 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{H}_2$	6. Приєднання до алкенів і алкінів: $\dot{\text{O}} \text{H} + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
7. Приєднання до алкенів і алкінів: $\dot{\text{H}} + \text{CH}_2=\text{CH-CH}_3 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	Взаємодія зі спиртами: $\dot{\text{O}} \text{H} + \text{CH}_3\text{-OH} \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-OH} + \text{H}_2\text{O}$

Сумарний результат реакцій у воді і водних системах полягає у тому, що з'являються частинки $\dot{\text{H}}$, $\dot{\text{O}} \text{H}$, e^-_{aq} , H_2O_2 . Швидкість взаємодії радикалів,

що протікає за загальною схемою: $\dot{\text{R}} + \dot{\text{R}} \xrightarrow{K_r} \text{M}$,

де K_r – константа швидкості реакції, що визначається з рівняння:

$$V = K_r [\text{R}]^2. \quad (6.11)$$

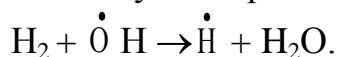
Швидкість утворення радикалів при радіаційно-хімічних процесах залежить від радіаційно-хімічного виходу (G), потужності випромінювання (P) і щільності середовища (ρ):

$$V_{\text{утворювання}} = \frac{G \cdot P \cdot \rho}{N_0}. \quad (6.12)$$

У стаціонарному стані швидкість зникнення радикалів дорівнює швидкості їхнього утворення, тобто:

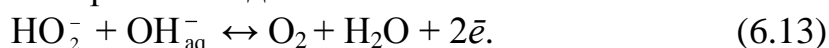
$$K_r [\text{R}]^2 = \frac{G \cdot P \cdot \rho}{N_0}.$$

Стосовно **молекулярних продуктів** (H_2 , H_2O_2 , O_2) радіолізу, то їх можна описати стисло: водень зазвичай не реагує з розчиненими речовинами, однак як відновник він вступає в реакцію з окисником – радикалом $\dot{\text{O}} \text{H}$, за рівнянням:

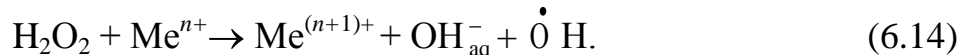


На відміну від типових відновника H_2 і окисника O_2 , пероксид в залежності від природи реагенту і умов процесу виявляє окисні або відновні властивості. Так, у лужному середовищі спостерігається розпад на йони: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$, який за умов високих рН ще більш поглиблюється.

Такі умови сприяють проявові відновних властивостей:



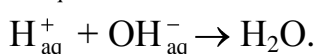
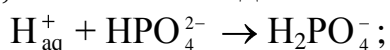
При наявності йонів металів H_2O_2 у розчині поводить себе як окисник:



Для пероксиду також досліджували численні реакції з органічними речовинами, неорганічними йонами, радикальними продуктами радіолізу. Як встановлено, його характерною особливістю є утворення пероксокомплексів з йонами важких металів, напр., VO_2^- .

Наявність **йонних продуктів** радіолізу, H_{aq}^+ і OH_{aq}^- , було доведено багатьма методами, серед яких імпульсний радіоліз; вимірювання електропровідності, що є наведеною дією ЙВ; одержання оптичних спектрів з використанням індикаторів при миттєвому електронному імпульсі. Зараз визнано гідратовану форму існування H_{aq}^+ у вигляді H_9O_4^+ або $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Серед хімічних реакцій H_{aq}^+ найбільш характерними є протонування і нейтралізація, відповідно, з властивими для них великими швидкостями:



Особливістю йонів OH_{aq}^- є гідроксикомплексоутворення, тобто приєднання їх до йонів металів: $\text{Al}^{3+} + 6\text{OH}_{\text{aq}}^- \rightarrow [\text{Al}(\text{OH}_{\text{aq}})_6]^{3-}$, а також до катіон-радикалів.

Високі енергії утворення йонів H^+ , O^+ , OH^+ і конкурентні радикальні реакції призводять до низького виходу цих йонів.

6.2.4. Дослідження залежності виходу продуктів радіолізу води від параметрів стану

Параметрами стану системи, як відомо, називаються фізичні величини, які мають об'єктивну міру і характеризують макростан системи; це тиск, температура, концентрація, густина, водневий показник та ін., а для випадків вивчення радіолітичних процесів це також потужність дози опромінювання, величина ЛПЕ, джерела випромінювання (див. табл. 6.4).

Природно, що на вихід (G) продуктів радіолізу H_2O при високих потужностях дози впливають конкуруючі радикальні реакції розчинених речовин, що ускладнює розгляд процесу за рахунок різноманітних реакцій.

Як доповнення до відомостей табл. 6.3 також належить відзначити, що при досить великих величинах ЛПЕ рівняння **матеріального балансу радіолізу** води, див. 6.1 і 6.3 трансформуються на наступні 6.15 і 6.16, відповідно:

$$G_{-\text{H}_2\text{O}} = G_{\dot{\bar{e}}_{\text{aq}}} + G_{\text{H}} = G_{\dot{\text{O}}_{\text{H}}} = 0 \quad (6.15)$$

$$G_{-\text{H}_2\text{O}} = 2G_{\text{H}_2} - G_{\text{HO}_2} = 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} + 2G_{\text{HO}_2} \quad (6.16)$$

Таблиця 6.5 - Дані залежності виходу продуктів радіолізу води від умов опромінення

Параметр	Вплив на вихід (G) продуктів радіолізу H_2O
Температура	Не впливає або впливає незначно, що пояснюється зростанням швидкості радикальної дифузії і одночасно рекомбінації радикалів, що в цілому не дає ефекту або підвищення виходу продуктів невелике.
Концентрація акцептора S	Підвищення концентрації акцептора сприяє виходу радикальних продуктів, але знижує вихід молекулярних, за формулою: $G_{R_2}' = G_{R_2} - A[S]^{1/3},$ де G_{R_2}' – вихід R_2 при концентрації акцептора S ; G_{R_2} – вихід при $[S] = 0$; A – параметр співударяння частинок.
Реакційна здатність акцептору	Параметр описується добутком концентрації акцептора $[S]$ і константи швидкості реакції акцептора та радикала $k_{R+S} \cdot [S]$, з його зростанням вихід молекулярних продуктів збільшується: $G_{R_2} \sim k_{R+S} \cdot [S]$, де G_{R_2} – вихід молекулярних продуктів.
рН	Практично величина рН не впливає на вихід молекулярних і радикальних продуктів в інтервалі 3–13; при рН < 3 вихід \bar{e}_{aq} і \dot{H} трохи зростає, але на виході $\dot{O}H$, H_2 і H_2O_2 не позначається.
Потужність дози	При використанні потужностей дози сучасних лінійних електронних прискорювачів вихід продуктів радіолізу води не змінюється, однак за умов дуже високих потужностей доз $G(H_2 \text{ і } H_2O_2)$ зростає, а $G(\bar{e}_{aq}, \dot{H}, \dot{O}H)$ спадає.
ЛПЕ	Зростання ЛПЕ веде до зниження G радикальних продуктів \bar{e}_{aq} , \dot{H} і $\dot{O}H$ і росту G молекулярних продуктів H_2 і H_2O_2 ; за екстремальних умов опромінення з дуже високими величинами ЛПЕ $G(\bar{e}_{aq}, \dot{H}, \dot{O}H) \rightarrow 0$; $G(H_2 \text{ і } H_2O_2)$ підвищується, виникають радикали $\dot{H}O_2$, вихід яких зростає.

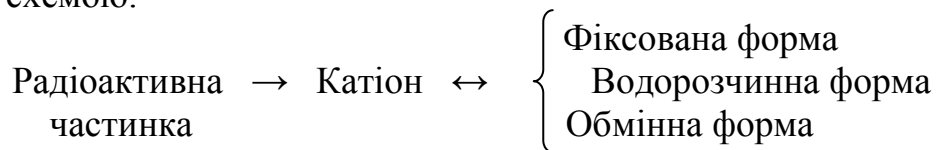
6.3. РАДІОЛІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Радіоліз водних розчинів викликає особливий науковий інтерес, тому що усі природні стихії (повітря, морська, річкова і підземна вода) і живі системи (клітина, рослинна біомаса, кров, лімфа і ін.) являють собою розчини з найпоширенішим на Землі розчинником – водою. У випадку повітря водяна пара завжди є його складовим компонентом завдяки безперервному випаровуванню з поверхні водойм і участі у загальному біогеохімічному кругообігові. При забрудненні повітря SO_2 , HCl , нітроген оксидами N_xO_y і радіонуклідами утворюються небезпечні аерозолі та розчини, які з дощами повертаються на поверхню Землі у вигляді кислотних і радіоактивних опадів. Останні виникають на великих територіях навіть при локальних, а саме, аварійних викидах радіоізотопів і речовин. Також значимим поставальником радіоактивного забруднення є паливно-енергетичний комплекс.

В природі радіонукліди мігрують також за рахунок переходу в рухливі форми, тобто розчини, й інтенсивно виносяться з поверхневим стоком шляхом прямого змиву у водойми та можуть акумулюватися на шельфах і мулах. Важливу роль у міграції радіонуклідів в екосистемах відіграють підземні води. У надрах вони утворюють водоносні горизонти, куди радіонукліди попадають при фільтрації забруднених вод (стічних і дощових), а також через наявність підземних родовищ радіоактивного урану.

Якщо радіонукліди потрапляють до екосистеми, потенційними їх носіями становляться кожний з її елементів: ґрунт, поверхневі води, аерозолі, підземні води, роса, туман, мули, зависі та біота, причому кожний з них є природною водовмісною системою та може розглядатися як водний розчин.

Модель трансформації у природі будь-якого радіонукліда можна зобразити схемою:



Таким чином, для сучасного екологічного стану біосфери розгляд водних розчинів радіонуклідів або дії ЙВ на природні водні системи, які можуть розглядатися як розчини різноманітних речовин, є своєчасним і важливим.

Радіоліз водних розчинів будь-яких речовин відрізняється від радіолізу їх розчинника; більш того, розведені розчини мають інший механізм розпаду, ніж концентровані, радіоліз розчинів органічних речовин має свої особливості у порівнянні з радіаційно-хімічними процесами розчинів неорганічних речовин.

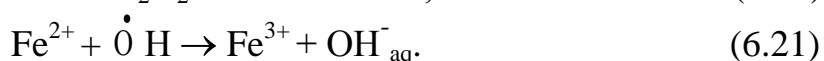
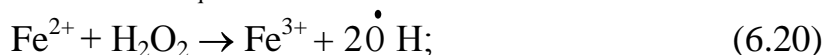
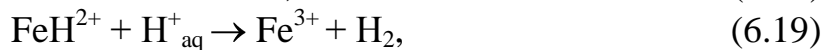
Крім того, у розчинів речовин однієї природи теж є будь-які відхилення від загальноприйнятого маршруту радіаційного розпаду речовин да-

ного класу, напр., у розчинів неорганічних речовин класу солей радіоліз йде суворе індивідуально (можливість окиснювально-відновних реакцій, осадження, стану кислотно-лужних рівноваг, газоутворення).

6.3.1. Розведені водні розчини

Зупинимось на найбільш важливих з вивчених радіаційно-хімічних змін – перетворень розведених розчинів, прийнявши припущення, що при дуже низьких концентраціях розчиненої речовини взаємодією між нею і ЙВ можна знехтувати.

Механізм радіолізу розчинів Fe^{2+} (у відсутності O_2 , тобто після деаерації розчину):

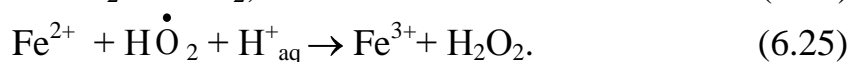


Висновки відносно продуктів радіолізу підіб'ємо складанням рівнянь матеріального балансу радіолізу водного розчину йонів Fe^{2+} :

$$G(Fe^{3+}_{деаер.}) = G_{\bar{e}_{aq}} + 2G_{H_2} + G_H + 2G_{H_2O_2}, \quad G(Fe^{3+}) = 8,2 \text{ йон}/100\text{еВ}; \quad (6.22)$$

$$G(H_2_{деаер.}) = G_{\bar{e}_{aq}} + G_{H_2} + G_H. \quad (6.23)$$

Механізм радіолізу розчинів Fe^{2+} , які містять кисень. Системи з розчиненим повітрям, які містять кисень, поширені в природі, оскільки деаерація – штучний процес; а увага до розчинів, які містять Fe^{2+} , обумовлена їх використанням в дозиметрії як найбільш досліджуваних систем. Основні рівняння радіолізу повторюють перетворення 6.17, 6.18 і 6.21, а також включають наступні реакції:



При складанні рівняння балансу врахуємо, що за схемою 6.21 співвідношення реагуючих компонентів $Fe^{2+}:\dot{O}H = 1:1$; за реакціями 6.20 і 6.21 відношення $Fe^{2+}:H_2O_2 = 2:1$, а $Fe^{2+}:(\bar{e}_{aq} + \dot{H}) = 3:1$, враховуючи реакції 6.17, 6.20 і 6.21, а також 6.25, яка є можливою через утворення $\dot{H}O_2$ за схемою 6.24:

$$G(Fe^{3+}) = 3(G_{\bar{e}_{aq}} + G_H) + G_{\dot{O}H} + 2G_{H_2O_2}; \quad (6.26)$$

$$G(H_2) = G_{H_2}. \quad (6.27)$$

При γ -опромінюванні насиченого повітрям водного розчину Fe^{2+} , $c = 0,001$ моль/л, встановлено, що $G(\text{Fe}^{3+}) = 15,5$ йон/100eВ, що майже вдвічі перевищує вихід Fe^{3+} деаерованих розчинів.

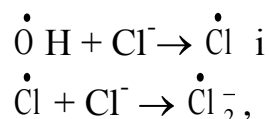
Також експериментально доведено, що $G(\text{Fe}^{3+})$ знижується з підвищенням рН розчинів.

Таким чином, на прикладі розведених водних розчинів неорганічної солі показано, що їх радіоліз у першому наближенні йде за принципом безпосередньо водного, а перетворення розчинених речовин (на прикладі Fe^{2+}) – за опосередкованим механізмом дії ЙВ.

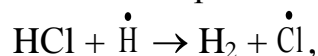
6.3.2. Концентровані водні розчини

У межах радіаційної хімії під концентрованими розчинами розуміють розчини з $c = 1$ моль/л і вище, а окремий їх розгляд пояснюється низкою властивих їм особливостей, через які не можна їх розглядати з позицій розведених систем.

По-перше, фізичні властивості (електролітична дисоціація розчинених речовин і коефіцієнти активностей, в'язкість і т. ін.) концентрованих розчинів відрізняються від розведених, що відбивається на кінетиці радіолізу: швидкості радіолітичних водних реакцій зменшуються, вони стають більш уповільненими, зменшуються константи реакцій розчинених речовин з продуктами радіолізу води, змінюється й їхня реакційна здатність. Також спостерігають появу нових продуктів і додаткові реакції, які впливають на вихід. Так, у дослідженнях О.К. Пікаєва зі спів. встановлено, що в розведених розчинах HCl аніон-радикал $\dot{\text{Cl}}_2^-$ утворюється при двостадійному процесі:



а в концентрованому – додатково виникає радикал хлору через нову реакцію:



який потім теж перетворюється на аніон-радикал $\dot{\text{Cl}}_2^-$, збільшуючи вихід останнього.

По-друге, в розчинах, де вміст розчинених часток досить великий, відбувається їх взаємодія з ЙВ за рахунок відомих видів: збудження, йонізації, комптонівського розсіювання і т. д. При цьому вихід продукту радіолізу складатиметься зі сум продуктів реакції опосередкованого одержання і безпосереднього перетворення за рахунок прямої дії ЙВ на розчинену речовину. Цьому положенню відповідає рівняння:

$$G(\text{Pr}) = G(\text{Pr})_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{H}_2\text{O}} + G(\text{Pr})_s f_s, \quad (6.28)$$

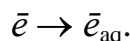
де $G(\text{Пр})_{\text{H}_2\text{O}}$ – вихід продукту при взаємодії розчиненої речовини S з радикальними продуктами радіолізу води; $f_{\text{H}_2\text{O}}$ – електронна частка води, $G(\text{Пр})_{\text{S}}$ – вихід продукту при дії ЙВ на S; f_{S} – електронна частка S.

По-третє, при вивченні кінетики радіолізу концентрованих водних розчинів встановлено, що константи швидкості реакцій акцепторів (S) з гідратованим електроном залежать від концентрації S згідно з рівнянням:

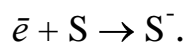
$$k_t = k_\infty \left[1 + \frac{10^3 k_\infty}{4\pi D N_A \sqrt{\pi D t}} \right], \quad (6.29)$$

де k_t і k_∞ – константи швидкостей при малому і великому часі, D – сума коефіцієнтів дифузії \bar{e}_{aq} і S; N_A – число Авогадро.

По-четверте, в умовах концентрованого розчину вплив на радіоліз створюється за рахунок попередників \bar{e}_{aq} і $\dot{\text{O}}\text{H}$ – «сухих» електронів та дірок, відповідно, а також \bar{e} і H_2O^+ , наявність яких обумовлює їх взаємодію з перетворенням вільного електрона у гідратований:



Відомо, що в концентрованих розчинах електронних акцепторів (крім H_{aq}^+) початковий вихід \bar{e}_{aq} сильно зменшується. Це можна пояснити конкурентними реакціями «сухих» електронів як попередників гідратованих електронів, з акцептором S:



Що стосується ролі дірок H_2O^+ , то експериментально одержано докази, які добре корелюють з розрахунковим моделюванням ситуації, що H_2O^+ у вигляді комплексу $\text{H}_3\text{O}^+ \dots \text{H}\dot{\text{O}}$ (див. 6.2.1) бере участь у радіолізних реакціях зі субстратом з виникненням додаткових продуктів радіолізу концентрованих розчинів.

До особливостей, які виявляють концентровані розчини при опроміюванні, також відносяться:

- участь збуджених молекул води в реакціях з акцептором;
- вплив йонної сили розчину на швидкість реакцій \bar{e}_{aq} з йонами;
- ефект зменшення заряду акцепторного йона через утворення йонних пар;
- можливість заміщення первинних продуктів радіолізу води в шпорах на частинки, які є продуктами реакцій активних акцепторів з цими частинками;
- випадки різних за радикальним складом продуктів радіолізу реакцій прямого й опосередкованого маршруту дії ЙВ.

Ці проблеми та багато інших, описаних в наукових виданнях, а також ті, що перебувають на стадії вивчення, потребують наступних досліджень і глибшого аналізу.

6.4. ПРИКЛАДИ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 6.1. Розрахувати концентрацію радикалів при опромінюванні води, якщо константа рекомбінації дорівнює $3 \cdot 10^{12}$ см³/моль·с, а швидкість радикальної реакції: $\dot{\text{H}} + \dot{\text{O}} \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ становить $2,07 \cdot 10^{-8}$ моль/см³·с.

Рішення: 1. Нехай концентрації радикалів Гідрогену і гідроксилу, оскільки вони є рівними за рівнянням реакції, будуть позначені як [R].

2. Кінетика радикальної рекомбінації відповідає рівн. 6.11, тоді концентрація радикалів визначається за формулою:

$$[\text{R}]^2 = V/K_r \text{ або } [\text{R}] = \sqrt{V/K_r}.$$

Після підстановки числових значень і розрахунків одержимо наступний результат:

$$[\text{R}] = \sqrt{2,07 \cdot 10^{-8} / 3 \cdot 10^{12}} = 0,83 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Запитання до розділу 6 і задачі для самостійного вирішення

6.1. Розташуйте радіаційно-хімічні виходи продуктів радіолізу наступних вод у порядку зменшення: а) річкова вода; б) дистильована вода; в) морська вода; г) водопровідна вода; д) бідистильована вода.

6.2. Напишіть рівняння матеріального балансу радіолізу води.

6.3. Які фактори впливають на радіоліз води?

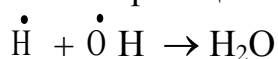
6.4. За даними мас-спектра води скласти можливі реакції утворення продуктів її радіолізу під впливом електронного удару: H_2O^+ , OH^+ , H^+ , O^+ , O^- , H^- .

6.5. Розрахувати швидкість утворення радикалів у воді при опроміненні води. Потужність дози – 10^3 рад/с радіаційно-хімічний вихід дорівнює 10.

6.6. Розрахувати швидкість рекомбінації радикалів, що утворюються в результаті радіолізу води, якщо їх концентрація $9,25 \cdot 10^{-8}$ моль/л, а константа швидкості реакції – 10^{10} л/моль·с.

6.7. Які реакції є характерними для гідратованих електронів при радіолізі води?

6.8. Швидкість радикал-радикальних реакцій при радіолізі води:



складає $5 \cdot 10^{-7}$ моль/см³·с. Розрахувати концентрацію радикалів при опромінюванні води, якщо константа рекомбінації дорівнює $7 \cdot 10^{11}$ см³/моль·с.

6.9. Яка концентрація радикалів $\dot{\text{O}} \text{H}$ ($G = 2,95$) у 4 см³ води, якщо цей об'єм опромінений імпульсом з енергією 3 МеВ протягом 0,4 мкс при силі струму 10 мА. Допускається, що під час імпульсу радикальні реакції не йдуть.

6.10. Які прийоми моделювання води вам відомі? Назвіть вчених які вперше використовували модельні уявлення для вивчення радіолізу води.

6.11. Запропонуйте схеми радіаційно-хімічних процесів, що відбуваються при опроміненні розведеного розчину пропанолу, насиченого киснем.

6.12. Які окиснювально-відновні властивості мають радикали $\dot{\text{H}}$ і $\dot{\text{O}}\text{H}$? Наведіть приклади відповідних реакцій.

6.13. Якої довжини слід має α -частинка в бульбашковій камері з перегрітою водою (у рідкому стані), якщо відомо, що у повітрі при 25 °С вона утворює трек, довжиною 3 см і якщо пропонувати, що проникнена здатність α -випромінювання в розрахунку на 1 молекулу води однакова в обох середовищах, а густина перегрітої води становить 0,95 г/мл.

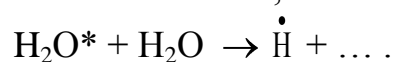
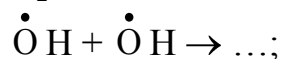
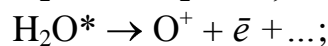
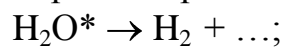
6.14. Як ви розумієте явище, яке виникає при радіолізі деяких рідких речовин і води в т. ч., і має в радіаційній хімії термін ефект «клітки»? Які частинки можуть бути в «клітці» при радіолізі води?

6.15 Чи впливає рН середовища на вихід продуктів радіолізу при опромінюванні розведених розчинів солей?

6.16. Як і чому відрізняються процеси радіолізу чистої води, розведених і концентрованих розчинів?

6.17. Напишіть рівняння матеріального балансу радіолізу води. Як на нього впливає величина ЛПЕ?

6.18. Закінчіть рівняння деяких реакцій радіолізу води:



6.19. Наведіть дифузне рівняння, що полягає в основі дифузійно-кінетичної моделі. Яку ціль дбає створення теоретичних моделей радіолізу взагалі? Як дифузійно-кінетична модель застосовується безпосередньо для радіолізу води?

6.20. Як впливають домішки повітря на радіоліз води? Поясніть за допомогою рівнянь реакцій.

6.21. Визначення поняття концентрованих розчинів в хімії та радіаційної хімії є однаковими чи відрізняються?

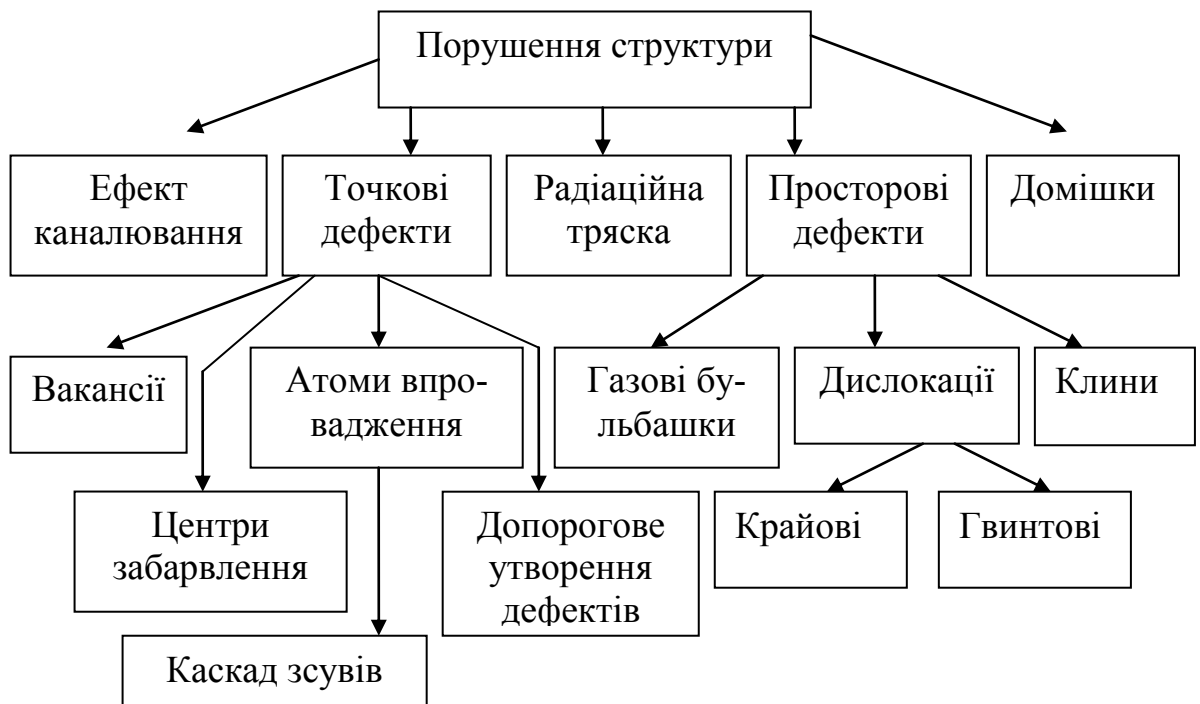
6.22. Яка існує залежність концентрації продуктів радіолізу при випромінюванні води від її насичення киснем?

*Енергія кохає матерію, але
зраджує їй з простором і часом.
С. Врублевський*

7. РАДІАЦІЙНА ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Первинний процес опромінення у випадку твердого агрегатного стану речовини також розпочинається зі збудження та йонізації молекул. Однак досконалість структури (її впорядкованість, наявність кристалічної ґратки) твердого тіла веде до ускладнення взаємодії між ним і ЙВ. До цих ускладнень відносяться порушення структури, які поділяються на кілька видів. Їх класифікації і докладному розгляді відносно різних типів кристалічних структур і аморфного стану присвячено цей розділ.

7.1. КЛАСИФІКАЦІЯ СТРУКТУРНИХ ПОРУШЕНЬ ТВЕРДОГО ТІЛА



Всі порушення твердої структури поділяються на наступні різновиди: *точкові і просторові дефекти, ефект каналювання, радіаційна тряска і домішки.*

До *точкових дефектів* відносяться *вакансії, атоми впровадження, допорогове утворення дефектів, центри забарвлення.*

Просторові дефекти – це дислокації, клини і газові бульбашки.

В свою чергу, при русі *атомів впровадження* виникає *каскад зсувів*, а *дислокації* поділяються на *крайові та гвинтові.*

Розпочнемо послідовний розгляд відомих дефектів руйнування речовин у твердому агрегатному стані.

7.1.1. Точкові дефекти, ефект каналювання, домішки

Ефект каналювання – це рух заряджених частинок вздовж паралельних рядів атомів чи йонів, які називаються «канали», рис. 7.1. Під час руху частинки зазнають сутички з атомами протилежних рядів, тобто «стан бутерброда». Довжини їх пробігу в каналах досить великі і, в порівнянні з рухом в кристалі, значно більше через меншу електронну густину в каналах.

Вакансії – це порожнини, які виникають при відриві катіона або аніона з вузла кристалічної ґратки, при цьому виникають, відповідно, катіонна і аніонна вакансії.

Схематично вакансію зображено на рис. 7.2, *a*. Пари вакансій протилежного знака називаються «**дефектами Шотткі**». Цю назву порушення одержали за ім'ям свого першовідкривача, німецького фізика В. Шотткі (1886–1976), який за своє довге життя і плідну працю відомий також наступними відкриттями «емісії Шотткі», «діодів Шотткі», «транзистора Шотткі» та ефекту Шотткі – явища зростання електронного току насичення під дією зовнішнього прискорюючого електричного поля, внаслідок зменшення роботи виходу електрона з твердого тіла. Він також автор теорії явищ в йонізованому газі.

Вакансії не існують у застиглому стані, вони постійно утворюються і зникають під впливом теплового руху атомів, тобто знаходяться в безперервному русі.

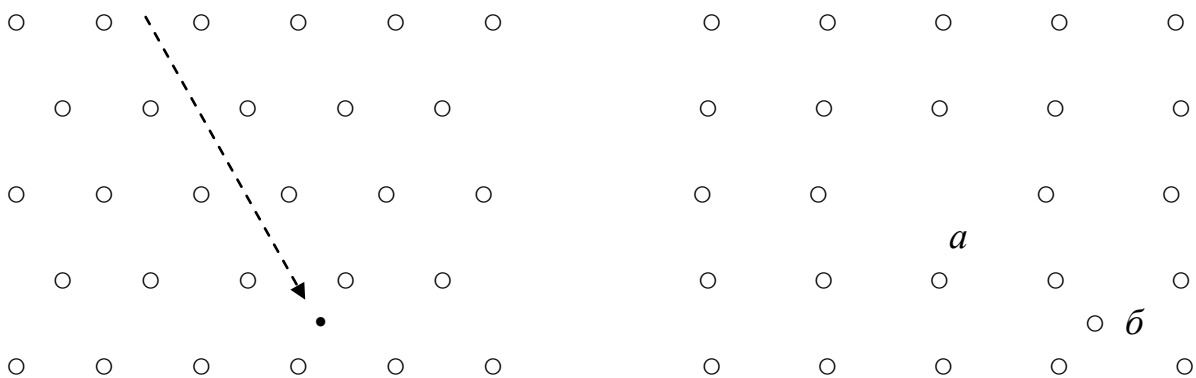


Рис. 7.1. Виникнення ефекту каналювання при русі йонізуючої частинки в кристалі

- – йонізуюча частинка;
- – атом речовини

Рис. 7.2. Вакансії (*a*) і атоми впровадження (*b*) у кристалічній структурі твердого тіла

Їхній рух обумовлює дифузію атомів в кристалах, зменшує густину, збільшує електропровідність, впливає на міграцію певних йонів, регулюючи поверхневий заряд за рахунок вирівнювання вакансій протилежного знака в умовах браку зовнішніх сил.

При нейтронному опромінюванні металів і їх сплавів характерно утворення т. зв. **вакансійних пор** – накопичення порівняно великого числа вакансій, які більш стабільні, ніж їх окремі аналоги.

Атоми впровадження – це атоми, які відірвались зі своїх місць і не зайняли місця в інших вузлах кристалічної ґратки, тобто знаходяться в зоні міжвузля, рис. 7.2, б. У сучасній літературі для атомів впровадження також застосовують термін «міжвузельний».

Цей дефект може бути як атомом *основної* речовини, так і атомом *сторонній* речовини, що присутня як домішка. Тоді йдеться про *власний* міжвузельний дефект або *невласний* міжвузельний дефект, відповідно.

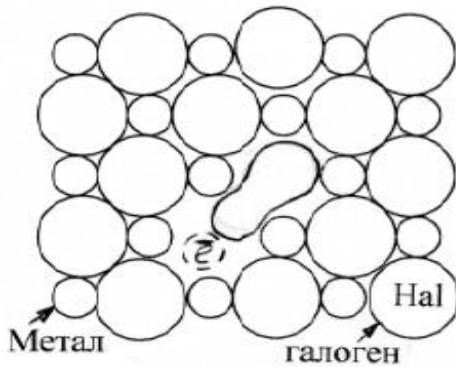


Рис. 7.3. Пара Френкеля (дефект за Френкелем, Hal_2^-) екситонного походження

Пари – «атом впровадження – вакансія», які є нероздільні один від одного, оскільки після опромінювання одночасно з появою міжвузельного атома виникає вакансія, мають назву «**дефекти за Френкелем**», рис. 7.3.

Я.І. Френкель (1894 – 1952 р.р.) – російський фізик-теоретик, вперше висунув теорію руху атомів і йонів в кристалах і запропонував теорію екситонів, увів поняття дефектів, які отримали його ім'я (за Френкелем), та рухливих дірок (т. зв. діркова провідність).

Атоми впровадження виникають при дії на атом у ґратці твердої речовини важких заряджених частинок (α -частинок, нейтронів, уламків ділення атомів, прискорених багатозарядних йонів). Зсув атомів дуже швидкий, їх енергії знаходяться в діапазоні $n10 - n100$ кеВ, і при русі вони стають прискореними, збуджують і йонізують інші атоми, які зустрічають на своєму шляху, кожен з яких теж зсувається.

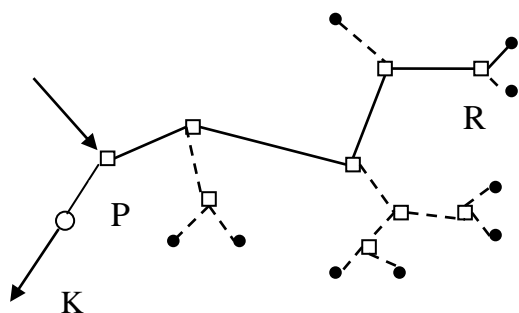
Такий рух атомів впровадження зі множинними зсувами та співударяннями має назву **каскад зсувів**; його наочно зображає схема на рис. 7.4. Якщо в початковому положенні атома в точці *P* на нього діє йонізуюча зовнішня частинка, напрям дії якої відмічено стрілкою, то спостерігається первинний зсув атома з положення *P* і утворення первинної вакансії. В той самий час йонізуюча частинка, що зображено кулькою, після сутички продовжує рух вздовж траєкторії *PK*. Наступні зсуви атомів народжують низку вакансій (суцільна лінія) траєкторія утворення яких закінчується кінцевою точкою зупинення зсувів *R*, тобто точкою зупинки первинно зсу-

нутого атома. Навіть одиничний поштовх у точці P також призводить до подальших зсувів атомів кристалічної ґратки (на схемі це – чорні кульки зі зсувами, які показано пунктирними штрихами) з утворенням додаткових бічних вакансій. Кількість вакансій співпадає з кількістю усунутих атомів.

Зсув атомів при пружних сутичках йде за рахунок ударного механізму, який передбачає існування мінімальної **порогової енергії атома**, позначка E_{min} , яка при передачі є достатньою для зсуву атома з вузла, і тому має назву **енергії зсуву**.

Гранична енергія ($E_{\text{ЙВ}}$) частинки ЙВ, яка вдаряє по атому, при своєму мінімальному значенні забезпечує атом **енергією зсуву** E_{min} .

Виникнення зміщених атомів можливе і при енергіях, менших за $E_{\text{ЙВ}}$. Це явище класифікують як **допорогове утворення дефектів** і пояснюють механізмом Варлі і розпадом електронних збуджених станів.



7.4. Схема каскаду зсувів

● – зсунуті атоми ґратки; ○ – йонізуюча частинка; □ – вакансія

Механізм Варлі складніший і передбачає, що у внутрішній йонізованій оболонці кристала відбуваються Оже-переходи і перезарядження йона, який через електростатичну нестабільність, теплові коливання та кулонівську взаємодію виштовхується поза межі вузла.

Центри забарвлення – це дефекти кристалічної ґратки, що поглинають світло в області спектра, в якій відсутнє власне поглинання кристала. Вони є характерними для солей галогеноводневих кислот лужних металів (KCl, LiF, KBr, NaI, RbBr, CsCl і т. п.).

Під дією ЙВ окремі ділянки неорганічних сполук забарвлюється, при цьому можливі випадки, які пояснюють це явище: а) забарвлення виникає з утворенням нових стабільних сполук або порівняно стабільних радикалів, які поглинають світло; б) воно може бути пов'язано зі створенням йонів; в) забарвлення можуть обумовлювати сольватовані електрони.

Центри забарвлення поділяються на *електронні*, тобто такі, в яких електрони беруть участь в їх утворенні, і *діркові*, які виникають за участю дірок. Щодо електронних, то якщо аніонна вакансія захоплює електрон, утворюється т. зв. *F-центр* (від німецьк. *Farbenzentren* – центри забарвлення); при захопленні двох електронів (що є можливим при низькотем-

пературному опромінюванні кристала з F -центрами в смугі їх поглинання), виникає F' -центр, рис. 7.5.

У галогенідах лужних металів також виникають **діркові** центри забарвлення, які обумовлені локалізацією дірок на аніонах. В ідеальній кристалічній ґратці утворюються первинні діркові центри, а при їх взаємодії з домішками або дефектами структури йде поглиблення пошкодження з утворенням вторинних центрів, а також складних дефектів – комплексів, які містять вакансії і атоми впровадження.

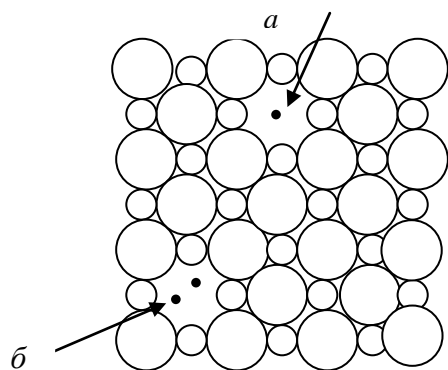


Рис. 7.5. Електронні F - (a) і F' - ($б$) центри забарвлення в кристалі галогеніду лужного металу

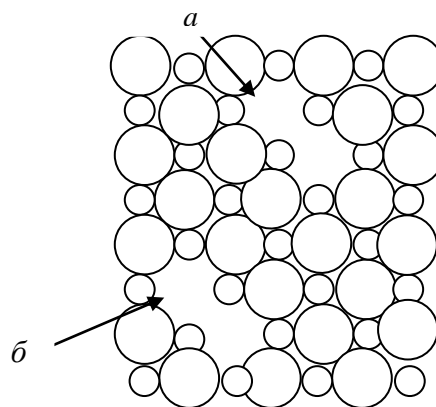


Рис. 7.6. Діркові H - (a) і V_K - ($б$) центри забарвлення в кристалі галогеніду лужного металу

Розрізняють H - і V_K -діркові центри забарвлення. H -центр являє собою еквівалент аніону, який перейшов у міжвузля, оскільки він утворюється одночасно з F -центром. Таким чином, на аніонному вузлі кристалічної ґратки розташовується молекулярний аніон (напр., Hal_2^-), який перебуває у стані тісного контакту з двома сусідніми аніонами Hal^- , настільки сильного, що утворюється подовжена частинка Hal_4^{3-} за схемою:



де молекулярний галогенід-аніон має позначку Hal_2^- , рис. 7.6, a .

Якщо дірка локалізується на двох сусідніх аніонних вузлах і відстань між ними стає меншою (на $\approx 40\%$), ніж відповідна відстань в ідеальному кристалі, то утворюється дірковий V_K -центр забарвлення – частинка типу Hal_2^- , рис. 7.7, $б$.

Домішки. Деякі автори розглядають їх як один з видів точкових дефектів. Однак поширене використання атомів домішок на практиці для впливу на електрофізичні властивості напівпровідників при їх легуванні, дозволяє виділити домішки в окрему групу для дослідження їхніх особливостей. Цей вид порушення структури твердого агрегатного стану речовин має кілька джерел утворення. Наприклад, під дією радіації в кристалах

NaNO₃ спостерігали появу нітрит-іонів і Оксигену. Домішки виникають в результаті ділення ядер атомів та інших ядерних реакцій, а також при уповільненні бомбардувальних частинок в твердих речовинах.

Слід відзначити, що атоми домішок можуть взаємодіяти з точковими дефектами будь-яких видів з утворенням *складних дефектів*, або *комплексів дефектів*. Це вже новий рівень порушень структури з іншими типами класифікації, з певними встановленими центрами порушень, де має місце комбінування дефектів, напр., у Силіції Si *p*-типу переважаючим дефектом є К-центр – комплекс «дивакансія + С + О₂».

7.1.2. Просторові дефекти і радіаційна тряска

Якщо дефект виходить за рамки атомних радіусів і має певну протяжність на кілька міжатомних відстаней або певний об'єм простору, то його відносять до просторових, або протяжних дефектів.

Дислокації – об'ємні або лінійні дефекти порушення ідеальної ґратки кристала в просторі – на лінії атомів або в їхньому об'ємі.

Поняття дислокації було введено для пояснення пластичної деформації, пізніше було встановлено необхідність цього поняття для опису процесів росту кристалів і пояснення його деяких властивостей, напр., електропровідності. Дислокації поділяють на *крайові* та *гвинтові*.

Крайові дислокації – це такий вид порушення, коли в кристалі на лінії атомів кожний з атомів утворює на один зв'язок менше з сусідніми атомами, ніж в ідеальному кристалі. Тобто при відсутності зв'язку на цієї лінії всередині кристала обривається край однієї площини і утворюється дефект у ґратці.

Гвинтові дислокації – це більш складний вид порушень, в якому атоми в упорядкованій лінії кристала починають утворювати лінії з порушенням кута координації, тобто відбувається гвинтовий зсув дефекту.

Також до просторових порушень структури твердого тіла відносять *кліни*, які поділяють на *теплові кліни* і *кліни зсуву*.

Кліни – це специфічні порушення, які виникають за умов одержання енергії зсунути атомом, за величиною, набагато більшою за порогову енергію зсуву атома у міжвузельний простір.

Тепловий клин утворюється наступним чином. При передачі надлишкової енергії сусіднім атомам за рахунок непружних сутичок в малому об'ємі відбувається основна втрата енергії, і тому на створення дефектів залишається незначна її кількість, яка витрачається на зростання коливальної енергії ґратки; в результаті відбувається нагрівання ґратки, і виникають дефекти структури речовини.

Клин зсуву має дещо інший механізм утворення: наприкінці пробігу атома відбуваються тільки пружні співударення з атомним угрупованням цієї зони, які супроводжуються значним виділенням енергії в невели-

кому просторі. Останнє спричиняє нагрівання цієї зони з великою швидкістю до високої температури і, як наслідок, в розтопленій області після охолодження й одночасної кристалізації спостерігаються зсуви всіх атомів зони і порушення кристалічності структури через появу неупорядкованого розташування атомів.

Газові бульбашки – це просторові порушення структури через утворення порожнин усередині кристала, які заповнені газом.

Причиною їх появи є ядерні реакції ЙВ з речовиною з виділенням газуватих продуктів реакції. Зазвичай такими газами – наповнювачами бульбашок, є дейтерій, тритій, інертні гази (криптон, неон, ксенон, аргон). Ці дефекти відносять до дуже серйозних пошкоджень кристалічної ґратки, оскільки вони впливають на властивості матеріалу, зокрема, на механічну міцність, призводять до значного посилення крихкості металів та їх стопів, а також до цікавого явища – т. зв. «розпухання» металів, у т. ч. ядерного палива, що знижує його якість і призводить до зростання об'єму металу і стопів.

«Розпухання» спричиняє зменшення густини, змінює форму зразків. Для урану це явище обмежує його використання в *твелах*.

Твели (походження терміну див. с. 148) – назва спеціалізованих елементів ядерних реакторів, які виділяють тепло, а точніше – це найважливіші вузли ядерного реактора – за формою пластини або циліндри з твердим паливом, тобто виготовлені з речовини, що ділиться, зазвичай з металевого урану, його стопів (напр., стоп з алюмінієм) або уран (IV) оксиду. Також твели забезпечують відвід тепла від палива до теплоносія. Поширеним типом твелів також є бруски з природного або збагаченого урану. У будь-якому випадку для захисту урану від корозії й окиснення твели закривають захисною металевою оболонкою, яка виготовляється з алюмінію або магнію. Для поліпшення теплового контакту між твелом і оболонкою вводять рідкий метал, напр., Na.

Радіаційна тряска – це окремий вид порушень структури, який, хоча і утворює розпорядкування у просторовому об'ємі структури, але за механізмом виникнення відрізняється від протяжних (просторових) видів.

Радіаційна тряска пов'язана з виникненням потужних пружних хвиль в процесі дефектоутворення в кристалічній ґратці. В літературі з радіаційної хімії відзначається особлива роль процесів каскаду зсуву у зародженні цих хвиль. За рахунок коливання ці хвилі можуть перекинути атоми, які знаходяться в міжвузельному просторі, на кілька міжатомних відстаней.

Сила хвиль при радіаційній трясці, яка розхитує ці атоми, є настільки великою, що спричиняє появу небажаних явищ, дуже шкідливих для технічного матеріалознавства. Мова йде про зростання *радіаційної повзучості* і радіаційно-стимульованої *дифузії*. На прикладі виробів з урану встановлено, що повзучість викликає деформацію твелів, а створені дефекти

порушують стабільність кристалічної структури і спричиняють інтенсифікацію дифузійної рухливості, що прискорює стан рівноваги в металах та їх стопах.

7.2. РАДІОЛІЗ МЕТАЛІВ І МЕТАЛЕВИХ СТОПІВ

Виходячи з основних типів кристалічних структур, будова металів та їх стопів відноситься до металевої структури. Цей вид структур відрізняється достатньою складністю через металевий зв'язок, що діє між атомами і катіонами, які розташовані у вузлах кристалічної ґратки, а також вільними міжвузловими електронами. Первинні явища, які виникають при опромінюванні речовин – йонізація і збудження – для металів не спричиняють жодної дії, тому що йони й електрони як продукти йонізації первісно присутні в системі. Вплив ЙВ на фізико-хімічні властивості металів (висока електро- і теплопровідність, пластичність та інші механічні властивості) відбувається за рахунок дефектів, які виникають при опромінюванні.

Якщо опромінювання електронами і γ -квантами слабо впливає на стан і властивості металів, то важкі частинки спричиняють тяжкі пошкодження при взаємодії з атомами металу кристалічної ґратки: їхня дія розпочинається з вибивання атомів з вузлів у міжвузля. Порушення кристалічної ґратки металу відбивається у зменшенні його густини.

Електропровідність металів в результаті дії ЙВ зменшується. Це можна пояснити виникненням дефектів в металах, які створюють перешкоди за рахунок розсіювання спрямованого потоку електронів. Найнебезпечнішими є точкові дефектні вклучення, особливо у своєму стабільному стані при низьких температурах. Поблизу точкових дефектів відбувається зміна електричного потенціалу, і тому точкові дефекти являють собою центри розсіювання електронів, збільшуючи електричний опір. Наслідком цього ефекту є зменшення електропровідності.

Теплопровідність металів після їх радіаційної обробки майже не змінюється, що обумовлено незначним впливом дефектів структури на рух електронів провідності та їх розсіювання.

Механічні властивості дуже сильно схильні до дії ЙВ. Після опромінювання дуже погіршується **пластичність** металів і їх стопів, зменшується їх **крихкість і пружність**. Але відмічено зростання **твердості та міцності** металів (точніше межі міцності на розрив і розтягування).

Після опромінювання (у низькотемпературному діапазоні) встановлено підвищення температури переходу від стану в'язкого порушення до крихкого, позначка T_K , що викликано зменшенням пластичності і збільшенням міцності. При подальшому зростанні температури понад 750 К зміна T_K зменшується, і ефект досягнення крихкості зникає. Навпаки, після опромінення у високотемпературному діапазоні ($> 0,5 T_{\text{топл.}}$) радіаційні де-

фекти, в т.ч. радіаційне окрихчення, мають високу термічну стабільність і незворотність.

Радіаційні пошкодження кристалічних ґраток викликають зростання **межі текучості** – це навантаження, при якому починається пластична деформація. Це пояснюється відокремленням точкових дефектів навколо дислокацій, що викликає їх закріплення, створення скупчення дефектів і збільшення опору ґратки рухові дислокацій.

Однак при цьому прискорюється **повзучість** – безперервна пластична деформація матеріалів під дією постійного навантаження. Особливий ефект має місце у випадку урану – зростання повзучості після дії ЙВ у 50–100 разів.

Специфічні ефекти металів на дію ЙВ – це **розпухання металів і радіаційний ріст**.

Розпухання металів під дією газових бульбашок було розглянуто (див. 7.1.2), однак цей ефект має місце при температурі опромінювання металів $0,22-0,55T_{\text{топл.}}$ К і досягає збільшення об'єму метала або стопу до 20 %. У цьому випадку розпухання пояснюється іншою природою дефектів, а саме – утворенням вакансійних пор, тобто явища об'єднання вакансій у більші порожнини – пори, які виникають після взаємодії дислокацій з міжвузельними атомами.

Радіаційний ріст виявляється зміною форми і зростанням розмірів металевих зразків.

Відомо, що для кристалів характерною є анізотропія – неоднаковість за напрямом векторних властивостей (міцність, тепло- і електропровідність) та ізотропія – незалежність скалярних властивостей (густина, енергія ґратки) від напрямку. Радіаційний ріст є анізотропним і відбувається при $T < 730$ К.

Явище радіаційного зростання розмірів пояснюється переходом атомів з однієї площини в іншу при атомних зсувах під дією ЙВ.

Експериментально встановлено, що швидкість радіаційного росту збільшується з температурою і сягає максимальної величини при 474 К, а потім спостерігається її зменшення.

Стопи виявляють ті ж зміни фізичних властивостей, що й чисті метали, навіть у більшому ступені. Зі специфічних властивостей слід відзначити фазові перетворення стопів. Для цього явища характерними є два протилежних процеси: 1) атомні зсуви при опромінюванні з утворенням дефектів структури порушують стабільність кристалічної структури і переводять її у метастабільний стан; 2) одночасно дефекти, що утворились, сприяють інтенсифікації дифузійної рухливості атомів і становленню рівноваги, тобто переводять метастабільний стан у більш сталий.

Умови опромінювання, природа і вихідний стан стопів впливають на переважання одного з цих процесів.

Таким чином, вивчення радіолізу металів і їх стопів відкриває нову епоху розвитку сучасних технологій металургії, реакторного металознавства та ракетобудівництва, тобто тих галузей, які пов'язані з одержанням радіаційно стійких матеріалів.

7.3. РАДІОЛІЗ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Напівпровідники – це речовини, які мають атомну (ковалентну) структуру, тобто у вузлах їх кристалічної ґратки розташовані атоми елементів, що пов'язані між собою ковалентними зв'язками. Серед земних хімічних елементів і сполук напівпровідників небагато, це В, Si, С, Ge, Те, Se, оксиди, карбіди, фосфіди, сульфідиди і телуриди важких металів. Для них характерні величини питомої електропровідності, які є проміжними між значеннями для металів і діелектриків. Розглянемо поведінку і найважливіші властивості напівпровідників при опромінюванні.

Електроопір напівпровідників при радіолізі у випадку графіту зростає. Причиною цього ефекту є точкові дефекти, які активно сприяють розсіюванню електронів, збільшуючи опір матеріалу.

Електропровідність, як відомо, обумовлена наявністю електронів, причому для напівпровідників це можуть бути як власні електрони, так і електрони атомів-домішок.

З одного боку, атоми-домішки і різні дефекти можуть бути донорами електронів, створюючи їх надлишок і, як наслідок, електронну провідність (позначається літерною позначкою *n*-, від англ. *negative* – негативний, напр., *n*-Ge), з іншого боку – акцепторами електронів, тобто захоплювачами валентних електронів атомів основної речовини, в результаті чого утворюються дірки і виникає діркова провідність (позначається літерною позначкою *p*-, від англ. *positive* – позитивний, напр., *p*-Ge).

Опромінювання напівпровідників обумовлює точкові і комплексні дефекти в результаті чого електропровідність (у випадку Германію) змінюється: діркова провідність (*p*-Ge) зі зростанням флюенсу випромінювання поступово зменшується, сягаючи постійної величини (див. рис. 7.7, крива 1), а електронна (*n*-Ge) – за тих же умов спочатку знижується до власної електропровідності, а потім асимптотично зростає (див. рис. 7.7, крива 2).

Нагадаємо, що флюенс (від англ. *fluence* – потік, густина потоку) – фізична величина в радіаційній хімії, що дорівнює відношенню *інтегрального потоку* випромінювання, що спрямований на поверхню, розташовану перпендикулярно напрямку поширення йонізуючого випромінювання, до площі цієї поверхні. Одиниці вимірювання флюенсу – кількість частинок, що випромінюються, на квадратний метр, n/m^2 . Фактично терміни флюенс і потік частинок або густина потоку частинок характеризують поле йонізуючих частинок.: $\Phi = dN/dS$.

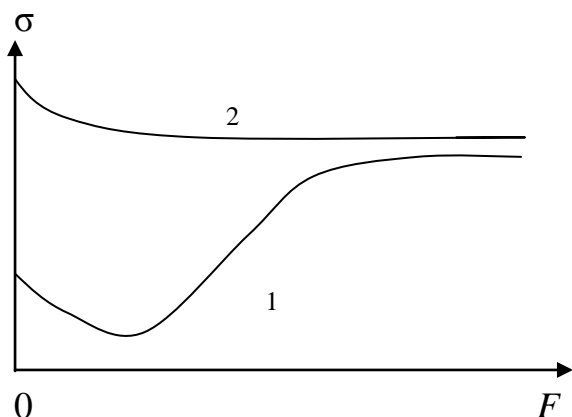


Рис. 7.7. Залежність n - і p -електро-
провідності (σ) Германію від
флюєнсу (F) швидких електронів:
1 – n -Ge; 2 – p -Ge

Спостережуване явище має назву *конверсії електропровідності* та пояснюється виникненням в процесі радіолізу нових дефектів, які є акцепторами електронів. Після їх захоплення збільшується кількість дірок, що викликає зростання електропровідності.

Теплопровідність напівпровідників суттєво зменшується після опромінювання. Так, відмічено зниження теплопровідності для Карбону при 370–420 К у 50 разів. Цей ефект можна пояснити активним розсіюванням **фононів** на мультиточкових дефектах. (Нагадаємо: **фонон** – квазічастинка, квант пружних коливань середовища, у випадку металів фонони відповідають коливанням атомів кристалічної ґратки; їх можна уявити як сукупність хвиль, які поширюються в кристалічній ґратці. Фонони відповідальні за рух теплової енергії. Кристалічна ґратка за тепловими властивостями є аналогічною газу фононів).

Конкретний приклад запасання теплової енергії у вигляді дефектів кристалічної ґратки, це – виникнення дефектів у графітових уповільнювачах ядерних реакторів. Раптове виділення величезного запасу енергії призводить до масштабних катастроф на АЕС (аварії реакторів в Уіндскейлі у Великобританії, у Чорнобилі в Україні).

Механічні властивості напівпровідників суттєво змінюються після опромінювання в залежності від їх природи.

Радіаційна зміна розмірів є характерною для напівпровідників і у випадку графіту залежить від його структури: зразки кристалічної структури зростають в розмірах після опромінювання, а зразки графіту, структура яких містить аморфні включення, – зменшуються.

Крихкість після нейтронного опромінювання у випадку CdS збільшується, зразки швидко і без зусиль руйнуються.

Твердість напівпровідників у випадку графіту зростає.

Пружність (за модулем пружності) після опромінювання, напр., графіту зростає.

Радіаційно-хімічні перетворення напівпровідників також перебувають у залежності від їхньої природи. Існують радіаційно стійкі напівпро-

відники, напр., графіт, який завдяки цієї властивості використовується як уповільнювач нейтронів в ядерних реакторах і поглинач у калориметрах.

У той же час, кадмій сульфід терпить радіаційний розпад на Cd і S, а при нагріванні на повітрі радіоліз йде далі і закінчується утворенням SO₂, тобто радіоліз сприяє розкладанню складної речовини напівпровідників і посилює окиснення простої речовини, у даному випадку – сірки.

Таким чином, властивості напівпровідників після дії ЙВ змінюються, що використовують в їх технології, напр., для легування – введення йонів, стабільних ізотопів неметалів. Стабільність радіаційних дефектів у напівпровідниках також залежить від їхньої природи: у Si вони досить стабільні, а в індій (III) стибіді (InSb) – зворотні вже при підвищенні температури.

7.4. РАДІОЛІЗ НЕОРГАНІЧНИХ ЙОННИХ СПОЛУК

Ця область радіаційної хімії ретельно досліджувалася за кількома напрямками, однак виявлені цікаві радіаційні ефекти ще потребують уваги і наступного вивчення.

Як відомо, неорганічні йонні сполуки мають йонну структуру, яка являє собою кристалічну ґратку з розташованими у вузлах протилежно зарядженими йонами, що зв'язані між собою йонним зв'язком. Така структура належить більшості солей (NaCl, KBr та ін.), лугів (LiOH, KOH і т.д.) і деяких оксидів (K₂O, Na₂O).

За властивостями речовини йонної структури хоча й є крихкими, мають дещо нижчу твердість, міцність, температуру топлення, ніж речовини з атомною структурою, вони добре розчинні у воді, і як електроліти їх розтопи і розчини проводять електричний струм.

Розглянемо, як впливає обробка ЙВ зразків йонної структури на їх властивості. Відзначимо, що при нагріванні накопичені дефекти опромінюваних зразків частково або повністю *відпалюються*, що супроводжується свіченням.

Відпалом називається процес високотемпературного нагрівання зразка (металів, напівпровідників, скло, неорганічних речовин), його витримки і повільного охолодження з метою повернення первісного стану речовини, тобто визволення від дефектів і поліпшення структури.

Механічні властивості змінюються в залежності від виду ЙВ, умов опромінювання, природи речовини, та ін., напр., радіаційне опромінювання викликає **руйнування зразків** більшості солей, їх покриття; хоча, наприклад, LiF за цих умов збільшує **твердість**. До речі, свічення при відпалюванні LiF є особливо ефектним, і тому його використовують у дозиметрії.

Під впливом радіації спостерігають загальне порушення сил кристалічного поля і збільшення параметра кристалічної ґратки, що зменшує **густину** зразка; радіоліз також супроводжується зміною ІЧ спектрів.

Як й у випадку металів, опромінювання сприяє зростанню **межі текучості** йонних структур і змінює дифракційну картину.

Електричні властивості йонних кристалів обумовлені їхньою діелектричною природою. Радіоліз галогенідів лужних металів при невеликих дозах опромінювання спричиняє накопичення заряду в усьому об'ємі кристала рівномірно, але високі дози порушують лінійність накопичення, й відбувається різке зростання електропровідності діелектрика в електричному полі, напруженість якого перевищує певну величину. Виникає пробій зі вивільненням заряду. При цьому можливе руйнування кристала.

Спектральні властивості. При рентгеноструктурному аналізі неорганічних кристалів спостерігали поширення ліній дифракції. В ІЧ спектрах виявлено поширення основних смуг і поява побічних максимумів, що очевидно, пов'язано з загальними перекрученнями взаємних орієнтацій площин кристалічної ґратки.

При вивченні **центрів забарвлення**, в залежності від природи кристалів, зафіксовано смуги оптичного поглинання в УФ, ІЧ і видимій областях спектра. Підвищення температури сприяє їх зсуву у довгохвильову область.

Загальна картина радіолізу. При опромінюванні галогенідів лужних металів експериментально встановлено утворення дефектів за Френкелем, вакансій, газових мікробульбашок, дислокацій; зсувів йонів у міжвузльний простір і радіаційно-хімічні перетворення з одержанням газоватих продуктів радіолізу і навіть змішаних кристалів. Але найхарактернішими дефектами для цих речовин є центри забарвлення.

Виникнення всіх перелічених видів дефектів у кристалі створює всередині дуже високий тиск, газуваті продукти радіолізу вихоплюються з об'єму кристала вздовж дислокацій і мікротріщин.

При радіолізі на повітрі йдуть процеси окиснення поверхні кристала, а також можливі процеси утворення карбонатів і сполук Нітрогену. Кінцевими продуктами радіолізу при великих дозах є лужний метал у колоїдній формі і молекулярний галоген. Виходи – дуже малі.

Таким чином, радіоліз твердих неорганічних кристалів, окрім хімічного розкладу, призводить до інтенсивного руйнування кристалічної ґратки, що змінює умови для процесі дифузії та передачі енергії.

До особливостей радіаційно-хімічних реакцій неорганічних сполук слід віднести також «ефект клітки» – стан, коли продукти розпаду в кристалі не можуть легко залишити місце виникнення, як це відбувається в рідині, до того ж «клітка» сприяє різноманітним процесам рекомбінації.

Серед твердих неорганічних йонних речовин вивчено радіоліз галогенідів лужних металів. нітратів, перхлоратів, сульфатів та ін.

7.5. РАДІАЦІЙНІ ЕФЕКТИ У ТВЕРДИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИНАХ

Радіоліз твердих органічних кристалів розпочинається з процесів йонізації і збудження так само, як і при опромінюванні органічних речовин в інших агрегатних станах. Механізм радіолізу – радикальний, тобто аналогічний вивченим раніше видам радіолізу органічних газів і рідин. Виходи – досить високі.

Таким чином, у порівнянні з кристалічними неорганічними речовинами, металами і напівпровідниками, радіоліз органічних речовин в твердому стані відрізняється і механізмом, і виходами.

Зазвичай радіоліз органічних речовин призводить до стабільних продуктів, в деяких же випадках спостерігається радіолітичне розкладання речовини. До найбільш цікавих ефектів радіолізу відносять наступні дані, які одержано на основі фізико-хімічних методів аналізу – ЕПР, ЯМР, рентгєнівської дифракції, оптичної та ІЧ спектроскопії.

1. Опромінювання органічних речовин у твердому стані супроводжуються появою радикалів, електронів, аніон- і катіон-радикалів, дірок, атомів упродовження, екситонів, збуджених і нових стабільних молекул.

2. Концентрація радикалів зі зростанням дози випромінювання має здатність до насичення. Концентрація насичення залежить від температури.

3. Після опромінювання сполук зі спряженими зв'язками вихід вільних радикалів значно нижчий, ніж у сполук з простими зв'язками.

4. При радіолізі монокристалів низки органічних речовин (вуглеводів, параформальдегіду, холінхлориду, холінбромиду) спостерігається цікаве явище – **радіаційно-хімічне розкладання** за ланцюговим механізмом. Вражають цифри виходу розкладання, напр., – $55 \cdot 10^3$ молек./100 еВ для холінхлориду.

5. Виходи радіаційно-хімічного розкладання залежать від потужності дози, виду випромінювання, температури.

7.6. РАДІОЛІЗ СТЕКОЛ

Інтерес до радіаційних ефектів аморфних речовин диктується практичними потребами, оскільки вироби з аморфних речовин використовують для фіксації радіонуклідів у джерелах β -променів, а також як середовище для отвердіння радіоактивних відходів. Зрозуміло, що для таких цілей потрібні радіаційно стійкі речовини.

Під стеклами розуміють аморфні речовини природного (кварц, природні смоли) і штучного (боросилікатне скло, пластмаси) походження. Нагадаємо, що аморфний стан речовини – це конденсований стан, для якого характерною є ізотропія фізичних властивостей, яка обумовлюється неупорядкованим розташуванням атомів і молекул.

Розглянемо ефекти і особливості радіолізу речовин даного стану.

Радіаційне забарвлення. Однією з перших змін, яку спостерігали під дією випромінювання, було потемніння скла. Зміна забарвлення під дією радіації отримала назву *радіаційного забарвлення*. Скло часто містить Ферум, Манган та інші хімічні елементи (зазвичай метали), які мають кілька станів окиснення з різним забарвленням. При зміні ступеня окиснення в процесі опромінювання змінюється колір скла. Дислокації й вільні електрони також сприяють забарвленню.

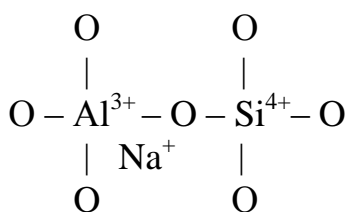
Зазвичай при опромінюванні забарвлення посилюється, але на наступному етапі відбувається «насичення забарвлення», і інтенсивність кольору зменшується. Таке явище має назву *радіаційного знебарвлення*. Цей процес прискорюється під дією світла або нагрівання.

Таким чином, забарвлення стекел – головна особливість дії на них ЙВ, воно має складний характер і залежить від складу скла та природи його домішок.

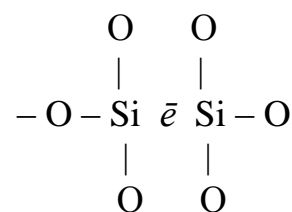
Спектральні характеристики. В оптичних спектрах кварцового скла, природного і синтетичного кварцу (основний компонент – SiO_2) після опромінювання спостерігають додаткові смуги в УФ і видимій частинах спектра. Поява додаткових смуг і їх інтенсивність пояснюються видом ЙВ, наявністю домішок в склі, умовами їх одержання і сортом. Природа цього явища є добре вивченою. Додаткові смуги поділяють на типи у визначених областях спектру: А, В, С.

У залежності від їх наявності в спектрах скла теж поділяють на 3 групи: I-а група стекел в спектрі має усі види смуг; до II-ої групи входять стекла, в спектрах яких при опромінюванні з'являються дві смуги (В і С); III-я група – стекла з мінімумом домішок, що відбиваються у вигляді єдиної додаткової смуги у спектрі.

Природа домішок пов'язана з появою додаткових максимумів: йони Al^{3+} , які здатні замінити Si у склі, викликають А- і В-максимуми (угруповання Al^{3+}), а смуга С пов'язана з центром захоплення електрона вакансією місткового Оксигену (угруповання \bar{e}):



Угруповання Al^{3+}



Угруповання \bar{e}

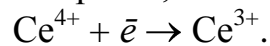
Роль Na^+ в угрупованні Al^{3+} полягає у компенсації надлишкового негативного заряду тетрадричного алюмооксигенового витвору радіації. При подальшому опромінюванні з атома О цього тетраедра відривається \bar{e} ,

і йон натрію має можливість звільнитися, а новий центр – $[AlO_4]^0$ – матиме діркову природу.

Усунення радіаційного забарвлення. При хімічних і металургійних роботах для спостереження за ходом експериментальних робіт необхідне скляне віконце або прозорі бокси; при зберіганні активних речовин також використовують скляні ампули, різні види посуду і контейнери. Зрозуміло, що в будь-якому випадку радіаційне забарвлення – це небажаний процес.

Крім того, використання стекел для виготовлення ампул для ЕПР-вимірювань стає неможливим через появу при опромінюванні інтенсивного сигналу в ЕПР-спектрах, що пояснюється утворенням парамагнітних центрів у склі.

Для усунення цих недоліків при виробництві скла до нього додають речовину, яка відіграє роль пастки електронів, напр., SeO_2 . Додаток церій (IV) оксиду ґрунтується на здатності церію легко змінювати ступінь окиснення за рахунок захоплення електронів, за схемою:



Після опромінювання дозою 10^6 рад церієве скло майже на 90 % зберігає свою головну властивість – прозорість; для порівняння, звичайне скло – тільки на 56 %. Також в церієвих стеклах не спостерігається ЕПР-сигнал, який заважає зйомці спектрів.

Інші ефекти радіолізу стекел. До інших фізико-хімічних властивостей стекел, які відбивають дію ЙВ, відноситься їхня здатність як діелектриків у процесі радіолізу збільшувати електропровідність при накопиченні заряду аж до пробою, а також змінювати теплопровідність, діелектричну проникність, механічну міцність, густину, фазовий склад.

До речі, всі ці зміни, окрім пробою, є оборотними, і первісні властивості стекел можуть відновлюватися при нагріванні. Виняток становлять випадки, коли спостерігають велике накопичення атомів-домішок, які виникли в результаті ядерних реакцій за типом (n, α) . Температура при нагріванні, тобто відпал з метою відновлення властивостей скла, має бути вищою за температуру знебарвлення стекел. Скло відрізняється дуже високою стійкістю до руйнівної дії ЙВ завдяки своїй некристалічній структурі «твердої рідини». Тому дислокація, що виникає в такій серединній структурі, практично поглинається.

Гази, які утворюються в результаті ядерних реакцій, розчиняються в склі без утворення бульбашок. Таке саморуйнування дефектів є причиною стабільності аморфних систем та їх відновлення після радіаційного навантаження. Ці обставини дозволяють використати скло як матрицю для фіксації високоактивних відходів.

Навіть великі дози (10^9 Гр) створюють лише незначні пошкодження в стеклах. Енергія, яку запасав скло при таких високих дозах, сягає близько 5 Дж/г, але дуже повільно виділяється при відпалі.

7.7. ПРИКЛАДИ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ

Вплив радіації на тверді тіла зводиться до порушень структури внаслідок виникнення дефектів, зв'язаних із зсувом атомів у вузлах кристалічної ґратки та зміною електронних конфігурацій. Число точкових дефектів, або дефектів Шоттки, визначають за формулою:

$$n = N \cdot e^{-\frac{G_p}{KT}} \quad (7.1)$$

де T – температура, К; G_p – вільна енергія Гіббса; N – кількість атомів у кристалі; K – константа Больцмана, що дорівнює $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Середнє число зсувів N , що викликається за рахунок опромінювання потоком нейтронів у твердих тілах визначають за формулою:

$$N \approx \frac{E}{4T_m} [0,108 - 0,561 \cdot \ln \frac{E_T}{E}] [1 + \frac{E_T}{E}]^{-1} \quad (7.2)$$

де E – енергія нейтронів; E_T – енергія, що витрачається на атомний зсув ≈ 10 eВ; T_m – максимальна енергія первинного зсуву атома, яку розраховують за формулою:

$$T_m = \frac{4EMm}{(M + m)^2} \quad (7.3)$$

де M – середня маса вибитого атома, m – маса нейтрона.

Приклад 7.1. Число зсувів атомів при нейтронному опромінюванні 2 МеВ дорівнює 4 (з розрахунку за 1 секунду). Чому дорівнює максимальна енергія одного зсуву?

Рішення:

$$1. \text{ За формулою 7.2: } T_m = \frac{E \cdot (0,108 - 0,561 \ln \frac{E_T}{E})}{4N(1 + \frac{E_T}{E})}$$

Після підстановки в формулу максимальної енергії одного зсуву числових значень для енергії нейтронного опромінювання E і кількості зсувів N , одержуємо:

$$T_m = \frac{2 \cdot 10^6 \cdot (0,108 - 0,561 \cdot 2,3 \lg \frac{10}{2 \cdot 10^6})}{4 \cdot 4(1 + 2,3 \frac{10}{2 \cdot 10^6})} = 0,867 \cdot 10^6 \text{ eВ} = 0,867 \text{ МеВ.}$$

Запитання до розділу 7 і задачі для самостійного вирішення

- 7.1. Що є спільного між вакансією й атомом впровадження? Яку назву отримала ця пара?
- 7.2. Які дефекти кристалічної ґратки входять до складу точкових?
- 7.3. Що уявляє собою каскад зсувів? Дайте графічне зображення.
- 7.4. Що таке домішки? Найдіть правильну відповідь: а) зовнішні забруднення; б) речовина, яку містить досліджуваний кристал; в) дефект кристалічної ґратки; г) окремий вид дефектів серед відомих порушень структури.
- 7.5. Яка первинна енергія вибитого атома в кристалі KCl, якщо він опромінений потоком нейтронів з енергією 3 MeV?
- 7.6. Розрахуйте число дефектів у кристалі KCl при $t = 781^\circ\text{C}$, якщо енергія, яка є необхідною для утворення пари вакансій, дорівнює 2 MeV ($\rho_{\text{KCl}} = 1,984 \text{ г/см}^3$).
- 7.7. Чим відрізняються просторові дефекти від точкових? Які їх види ви знаєте?
- 7.8. Назвіть головні ефекти радіолізу стекл.
- 7.9. Знайдіть пари дефектів, які відносяться до одного виду: а) V_{K} -центр забарвлення; б) F' -центр забарвлення; в) гвинти; г) клин тепловий; д) H -центр забарвлення; е) крайові дислокації; є) F -центр забарвлення; ж) клин зміщення.
- 7.10. Чому дорівнює число дефектів Шотткі при опроміненні кристалічного зразка NaBr при 927°C потоком електронів з енергією 5 MeV. Щільність NaBr прийняти 2 г/см^3 .
- 7.11. При дії потоку нейтронів на кристалічний зразок із середньою атомною масою 11 а. о. м. енергія, що затрачається на зсув атома, відповідає $5 \cdot 10^5 \text{ eV}$. Визначити величину енергії потоку швидких нейтронів.
- 7.12. Розрахуйте число зсувів атомів у зразку KNO_3 при опроміненні потоком швидких нейтронів із середньою енергією 1.5 MeV при щільності потоку – $10^{14} \text{ нейтр./см}^3 \cdot \text{с}$ протягом 1 доби.
- 7.13. Яким чином змінюються механічні властивості неорганічних йонних сполук після опромінення?
- 7.14. Якщо загальне число атомних зсувів у зразку NaNO_3 при опроміненні нейтронами протягом 2-х діб складає 10^{18} зсувів, то яка величина енергії нейтронного випромінювання при щільності потоку $10^{13} \text{ нейтр./см}^2 \cdot \text{с}$?
- 7.15. Який механізм радіолізу кристалічних органічних речовин?
- 7.16. Як впливає ЙВ на електропровідність напівпровідників? Відповісти графічною. Поясніть причину спостережуваної залежності.
- 7.17. Які речовини можуть мати після опромінення наступні дефекти і як вони виявляються: а) радіаційне розпухання; б) радіаційна тряска; в) радіаційний ріст?

ДОДАТКИ

Додаток №1

ВЛАСТИВОСТІ ДЕЯКИХ РАДІОАКТИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Протонне число	Ізотоп	Масове число	Період напіврозпаду	Тип розпаду	Енергія випромінювання, MeV
1	2	3	4	5	6
1	^3T	3,016	12,26 років	β^-	0,018
6	^{14}C	14,003	5470 років	β^-	0.155
53	^{131}I	130,906	8,14 дні	β^-	0,815 (0.7%); 0,608 (87,2); 0,335 (9,3%); 0,250 (2,5%); 0,080; 0,28; 0,36
84	^{210}Po	209,983	138 днів	α	5,297
				β^+	3,3
				γ	0,8
86	^{222}Rn	-	3,825 дні	α	5,486
				γ	0,510
88	^{226}Ra	226,025	1617 років	α	4,793
90	^{212}Th	232,038	$1,39 \cdot 10^{10}$ років	α	0,398
				β^-	0,070
				γ	0,059

Продовження додатка № 1

1	2	3	5	6	7
92	^{234}U	234,041	$2,48 \cdot 10^5$ років	α	4,763
	^{235}U	235,044	$7,13 \cdot 10^8$ років	γ	0,118
	^{238}U	238,051	$4,5 \cdot 10^9$ років	α	4,53
93	^{239}Np	239,053	2,33 дні	γ	0,382
	^{238}Pu	238,050	89,62 роки	α	4,180
	^{239}Pu	239,052	$2,411 \cdot 10^4$ років	β^-	0,045
94	^{241}Cm	241,058	35 днів	γ	0,112
				β^-	0,705
				γ	0,286
96				α	5,493
				γ	0,150
				α	5,238

НАЙВАЖЛИВІШІ СТАЛІ

Заряд електрона	E	$(1,601864 \pm 0,000086) \cdot 10^{-19}$	$Kл$
Маса електрона, що не рухається	m_e	$9,108 \cdot 10^{-31}$	$кг$
Маса протона, що не рухається	m_p	$1,6724 \cdot 10^{-27}$	$кг$
Маса нейтрона, що не рухається	m_n	$1,6747 \cdot 10^{-27}$	$кг$
Маса α -частинки	m_α	$6,6444 \cdot 10^{-27}$	$кг$
Атомна маса електрона	A_e	$5,4847 \cdot 10^{-4}$	а. о. м.
Атомна маса протона	A_p	1,0079995	а. о. м.
Стала Авогадро	N_A	$(6,02380 \pm 0,00016) \cdot 10^{23}$	$моль^{-1}$
Стала Планка	h	$(6,62377 \pm 0,00027) \cdot 10^{-34}$	$Дж \cdot с$
Стала Больцмана	K	$(1,380157 \pm 0,00067) \cdot 10^{-23}$	$\frac{Дж}{К}$
Універсальна газова стала	R	$8,31439 \pm 0,00034$	$\frac{Дж}{моль \cdot К}$
Стала Рідберга	R_∞	$1,097 \cdot 10^7$	$м^{-1}$

Список рекомендованой литературы

1. Аллен А.О. Радиационная химия воды и водных растворов. – М.: Атомиздат, 1963. – 204 с.
2. Бенсассон Р. Флеш-фотолиз и импульсный радиолиз. Применение в биохимии и медицинской химии. – Москва: Мир, 1987. – 398 с.
3. Верещинский И.В., Пикаев А.К. Введение в радиационную химию. М.: Изд-во: АН СССР, 1963. – 408 с.
4. Константинов М.П., Журбенко О.А. Радіаційна безпека. – Суми: ВТД «Університетська книга», 2003. – 151 с.
5. Котов А.Г., Громов В.В. Радиационная физика и химия гетерогенных систем. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 231 с.
6. Кутлахмедов Ю.О., Корогодін В.І., Кольтовер В.К. Основы радио-экології. – Київ: Вища школа, 2003. – 319 с.
7. Максимов М.Т., Оджагов Г.О. Радиоактивные загрязнения и их измерение. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 224 с.
8. Мелешевич А.П. Радиационная химия эпоксидных соединений. – Киев: Наукова думка, 1989. – 248 с.
9. Несмеянов Ан. Н. Радиохимия. – М.: Химия, 1972. – 592 с.
10. Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е., Ершов Б.Г. Импульсный радиолиз и его применение. М.: Атомиздат, 1980. – 280 с.
11. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. – М.: Наука, 1985. – 375 с.
12. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. – М.: Наука, 1986. – 440 с.
13. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. – М.: Наука, 1987. – 448 с.
14. Радиационная биохимия /Под. ред. Е.Ф. Романцева. М.: Атомиздат, 1975. – 286 с.
15. Радиационно-плазмохимические методы в экологии: Научно-технический сборник. Москва: Мир, 1989. – 100 с.
16. Радиационно-стимулированные явления в кислородсодержащих кристаллах и стеклах /Сб. статей Института ядерной физики АН Узб. ССР, под ред. Ш.А. Вахидова. – Ташкент: ФАН, 1978. – 263 с.
17. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства /А.В. Ванников, В.К. Матвеев, В.П. Сичкарь, А.Г. Тютнев. – Москва: Наука, 1982. – 271 с.
18. Радиация. Дозы, эффекты, риск. – Москва: Мир, 1988. – 77 с.
19. Сараева В.В. Окисление органических соединений под действием ионизирующих излучений. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 396 с.
20. Слейбо У., Персонс Т. Общая химия. – Москва: Мир, 1979. – 550 с.

21. Геохимия техногенных радионуклидов./Э.В. Соботович, Г.Н. Бондаренко, Л.В. Кононенко и др. – Киев: Наукова думка, 2002. – 332 с.
22. Сядро В.В., Иовлева Т.В., Очкурова О.Ю. 100 знаменитых загадок природы. – Харьков: Фолио, 2006. – 510 с.
23. Фельдман Г.А. Радиационная химия углеводородов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 304 с.
24. Хенли Э., Джонсон Э. Радиационная химия. – М.: Атомиздат, 1974. – 416 с.
25. Чоппин Г., Ридберг Я. Ядерная химия. Основы теории и применение. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 304 с.
26. Эллис Р.Х. Ядерная техника для инженеров. М.: Госатомиздат, 1961. – 252 с.

Предметний покажчик

- Автоіонізація 76
Адрони 28
адронний колайдер 16
Азот, радіоліз 100
Активність радіонукліду 21
одиниці виміру 21
питома 21
Акцептор 74, 113
акцептування реакція 74
вплив на радіоліз вуглеводнів 113
метод конкуруючих акцепторів 83, 94
Аліл-радикал 65
Алкани, радіоліз 108
Альдегіди, радіоліз 131
Альфа-випромінювання 21
альфа-розпад 20
Амінокислоти 140
Амоніак, радіоліз 101
Аналіз
радіоактиваційний 90
Анігіляція 50
метод анігіляції позитронів 95
Аніон-радикал 65
Аніони 75
реакції 80
утворення 75
Антикварки 29
Антилептони 27
Антиоксиданти 123, 138
Античастинки 27, 38, 31
Ароматичні вуглеводні, радіоліз 108
Асоціація йонна 98
Атоми
впровадження 164
нестабільні 18
стабільні 17, 18
Ацетилен, радіоліз 114

Баріони 28, 30
Барн 60
Безвипромінювальний перехід 61
Бекерель 21
Бензил-радикал 65
Бензол 108
Бер 23
Бета-випромінювання 18, 19
Бетатрон 38, 90

Бете формула 49
Білки, радіоліз 140
Бімолекулярні реакції 68
Біосфера
радіаційно-хімічні процеси 9, 125
Бірадикали 68
Блоби 105
Бульбашки газові 164, 170
Бутан 107, також див. Вуглеводні

Вакансії сл. 164, 165
Вакансійні пори 166
Взаємодія
важких частинок з речовиною 48
електронів з речовиною 49
нейтронів з речовиною 56
слабка 27
фотонів з речовиною 51
Вибухове руйнування полімерів 124, 125
Випромінювання Черенкова-Вавілова 49
Відпал 175
Внутрішня конверсія 64, 66
Вода 121
дифузійно-кінетична модель 151
йонні продукти 156
матеріальний баланс радіолізу 156
модель Монте-Карло 152
молекулярні продукти радіолізу 155
радикальні продукти радіолізу 152
Водень, радіоліз 100
Водні розчини 158
Водяна пара, радіоліз 101
Вуглеводи 139
Вуглеводні 98, 104
алкани 104, 110
алкени 104, 105, 109
алкіни 114
арени 108, 109
кінетика 108
радіоліз 104
стійкість радіаційна, див. відповідно
функціональні похідні 128
циклоалкани 102, 104, 105

Гази 98
історія дослідження 98
механізм радіолізу 99

Гази, продовження
 особливості радіаційних реакцій 99
 продукти радіолізу 100
 теорії радіолізу 98
 Газові бульбашки 164, 170
 Гальмове випромінювання 51
 Гамма-випромінювання 22
 Гвинтові дислокації 164, 169
 Геліон 22, 23
 Геохронологія 45
 Германій 173
 Гідратований електрон 65
 Гідрогенсульфур, радіоліз 101
 Гідропероксид 123, 126, 129, 131
 Гіперони 31
 Глюкоза, радіоліз 139
 Гравітон 29
 Грей 25
 Густина потоку енергії 25
 потоку часток 25

Дейтерій 17
 Дейтрон 23
 Декремент 57
 Денатурація 141
 Деполімеризація 121
 Деструкція
 алкільних радикалів 110
 вуглеводнів 113
 полімерів 121
 поліпептидних зв'язків 141
 Детектори 89
 Дефект маси 23
 Дефекти
 за *Френкелем* 166
 комплексні 168, 169
 просторові 164
 структури 164
 точкові 164
 Шоттки 165
 Джерела ЙВ 37
 Дивні частинки 28
 Димеризація 99, 104, 114
 Дислокації сл. 164, 169
 гвинтові сл. 164, 169
 краєві сл. 164, 169
 Дисоціація 67, 86
 вільних радикалів 74
 реакції 70

Диспропорціонування 75
 Дифузійно-кінетична теорія 151
 Ділення реакція 59, 60
 Дірки 89, 104, 173
 Діркові центри 168
 ДНК 143
 Доза
 еквівалентна 23
 експозиційна 24
 потужність експозиційної дози 24
 поглинена 23, 25
 потужність 25, 116
 Домішки 164, 168
 Допорогове утворення дефектів 164, 167

Ексімер 65
 Ексіплекс 65
 Екситон 65
 міграція 67
 Електрон 18
 гідратований 65
 захоплення 20, 106
 комптонівський 54, 55
 Оже 53
 передача, див. Реакції
 реакції 102
 слабкозбуджений 65
 сольватований 65
 «сухий» 161
 Електронна спектроскопія 91
 Електронна спінова луна 84, 85
 Електронний парамагнітний резонанс 84
 Електронний удар 86
 Електронно-позитронні пари 55
 Елементарні частинки 27, 30, 31
 Енергія
 активації 24
 зсуву 167
 йонізації 24
 передана 25
 поглинена 32
 порогова 167
 потоку ЙВ 25
 Естери 134
 Етери 130
 Ефект каналювання сл. 164, 165
 Ефект «клітки» 148
 Ефект *Комптона* 54
 Ефект пам'яті 125

- Закони радіаційної хімії** 32
Бугера - Ламберта - Бера 68
де Бройля 32
Мозлі 32
 $1/\bar{\nu}$ 60
 радіоактивного розпаду 32
 тунельний кореневий, див. відповідно
- Застосування (практичне)** 39
 визначення віку 45
 енергетичні потреби 42
 синтез ВМС 39
 у біології 43
 у екології 43
 у медицині 42, 43
 у промисловості 39, 40
 у сільському господарстві 44
 у хімії 42
- Захоплення нейтронів** див. Електрон
- Збудження** вуглеводнів 104
 молекул, 63, 64
 радикалів 63, 64
 реакції 107
- Зв'язки**
 зшивки 121
 спряжені 122
- Зсув атомів** 164, 166
- Зшиті полімери** 121
- Изобари** 18, 32
- Ізомеризація** 107
 структурна 68
 цис-, транс-, див. відповідно
- Ізопрен** 122, 139
- Ізотони** 18
- Ізотопи** 16
 ізотопне розведення 91
 хімічні властивості 36
- Імпульс** 26
 імпульсний радіоліз 88
- Інгібітор** 115
- Ініціювання, реакція** 73, 115
- Інтеркомбінаційна конверсія** 64, 66
- Історія радіаційної хімії** 10
- Йон-радикал** 65
- Йони, важкі** 23
 види 75
 збуджені 64
 материнські 76, 98
- Йони, продовження, основний стан** 77
 природа 64
 реакції, див. відповідно
 утворення 64
- Йонізаційна камера** 92
- Йонізація** 77
 енергія 24
 польова 87
 пряма 104
 хімічна 87
- Йонізуюче випромінювання** 22
 види 22
 використання 39
 джерела 36
 доза еквівалентна 23
 експозиційна 24
 параметри 23
 розмірності 23
 фрагментація 80, 111
- Йонна асоціація** 98
- Йонні кластери, див. Кластери**
- Йонно-молекулярні реакції** 71, 78, 108
- К-захват** 20
- Каналювання** 164, 165
- Карбаніони** 76
- Карбени** 68
- Карбокатиони** 76
- Карбон (II) оксид, радіоліз** 100
- Карбон (IV) оксид, радіоліз** 100
- Карбон-14** 17, 45
- Карбонільні сполуки, радіоліз** 131, 133
- Карбонові кислоти, радіоліз** 133
- Каскад зсувів** 164, 166, 167
- Катіони** 75
 катіон-радикали 65
 реакції катіонів 77
 утворення 75
- Кварки** 29
- Керма** 24
 потужність керми 24
- Кетони, радіоліз** 131
- Кетени** 132, 133
- Кінетика**
 вуглеводнів 106
 радикальних реакцій 70
 розрахунки в кінетиці 90
- Класифікація порушень структури** 164
 специфічних ефектів металів 171

Кластери йонні 99
 нейтралізація 101
 Клини 164, 169
 Кобальт-60 42
 Когерентне розсіювання 52
 Компаундні ядра 59
Комптона ефект, див. Ефект
 Конверсія внутрішня 64
 електропровідності 174
 інтеркомбінаційна 64
 Кополімеризація 115
 Крайові дислокації 164, 169
 Кюрі 21

Лептони 27, 30
 Лінійна передача енергії 25
 Лінійний прискорювач 90
 Ліпіди, радіоліз 137
 Лічильники 92
 Люмінесценція рекомбінаційна 89

Макрорадикали 122, 123
 Мас-спектрометрія 86
 Матеріальний баланс води 156
 водних розчинів 159
 Мезони 28
 Метали, радіоліз 171
 Метан, радіоліз 101
 Методи 83
 ЕПР 84
 ЕСЛ 85
 конкуруючих акцепторів 90
 мас-спектрометрії, див. відп.
 Монте-Карло 152
 мюонієвий, див. Мюони
 неінструментальні 94
 радіаційної хімії 83
 спінових пасток 83, 133
 сцинтиляційний, див. відп.
 ЯМР 85
 Механічні властивості
 металів 171
 напівпровідників 174
 полімерів 124
 Механохімія 70
 Міжвузля 166
 Мікротрон 13, 38
 Моделювання в радіаційній хімії 151
 Моноізотопний елемент 18
 Мономолекулярні реакції 67

Мультиплетність 64, 66, 67
 Мутація 143
 Мюони 28
 застосування 42
 метод (мюонієвий) 95

Надзбудження 63
 Напівпровідники 173
 Нейтрино 28
 Нейтрон, класифікація 31, 57
 джерела 38
 ділення 59
 захоплення 56, 60
 непружна взаємодія 58
 перетин нейтронного захоплення 60
 поглинач 60
 пружна взаємодія 57
 розсіювання 55
 сповільнений (уповільнений) 60
 Нейтронний генератор 90
 Неорганічні йонні речовини 167
 Нуклеїнові кислоти 143
 Нуклеотиди 142
 Нуклід 17
 Нуклон 17
 Нуклонне число 17

Одержання радикалів 64, 69
Оже-електрони 53, 54
 Окиснювально-відновні реакції 70, 89,
 142, 159
 Окрихчення 172
 Органічні газуваті речовини 100
 рідкі речовини 102
 тверді речовини 176

Параметр Бора 18
 Параметри стану 156
 Передача електрона 80
 Період напіврозпаду 22
 Пероксид гідрогену 146, 147, 154
 Питома активність 20
 Піон 13, 28
 Плазмон 66
 Пластичність металів 171
 Повзучість металів 170, 172
 Позитрон 12, 22, 28
 позитронний розпад 20
 Поліакрилова кислота 121

- Поліетен (поліетилен), радіоліз 120
 властивості 115, 121
- Поліізотопні елементи 18
- Полімери, радіоліз 120, 121
- Полімеризація радіаційна 114
 блочна 116
 йонна 119
 радикальна сл.115, 116, 118
 способи 116
 у розчині 114
- Порушення структури 164
- Пострадіаційне окиснення
 полімерів 123
- Потік 25
 густина потоку 25
 енергії 25
 часток 25
- Потужність дози, див. Доза
 керми 25
- Правило
Брегга-Клемана 49
Содді і Фаянса 11, 32
Стивенсона 33
Щукарева-Маттауха 33
- Предисоціація 67
- Принцип
Брегга-Грея 33
Франка-Кондона 33
- Прискорювачі електронів 37
- Пробіг 48
- Протій 23
- Протон 27, 31
- Протонне число 17
- Рад** 25
- Радикал 64
 види 65, 68
 джерела 69
 дисоціація, див. відповідно
 кінетика 72-73
 класифікація реакцій 69
 одержання 69
 стабільність 71
 теорія ланцюгових реакцій 72, 73
- Радіаційна деструкція 110, 112
 полімеризація 114
 стерилізація в медицині 42
 стійкість 113
 тряска 164, 170
- Радіаційна, продовження
 хімія 6, 7
 завдання 8
 закони 32
 історія виникнення і розвитку 10
 напрямки 8
- Радіаційне забарвлення 177
 зарядження 124
 знебарвлення 177
 окрихчення 171, 172
 поле 25
 розпухання 171, 172
- Радіаційний ріст 172
- Радіаційні дефекти 171
- Радіаційно-термічний крекінг 111
- Радіаційно-хімічний вихід 26
 алкільних радикалів 111
- Радіаційно-хімічні процеси в газах 99
 визначення віку 45
 використання 39
 у природі 36, 45
- Радіоактиваційний аналіз 90
- Радіоактивний розпад 18, 19, 20
 стала розпаду 21
 швидкість 21
- Радіоактивні родини 34
- Радіоактивність 17
 види 18
 електронна 19
 природна 34
 штучна 34
- Радіографія 41
- Радіокарбоневий метод *Ліббі* 45
- Радіоліз 70
 альдегідів 125
 води 146, 149
 вуглеводнів 104
 газів 98, 100
 естерів 134
 етерів 130
 карбонових кислот 133
 кетонів 131
 металів 171
 неорганічних речовин 175
 органічних речовин 103
 скла 177
 спиртів 128
 у біосфері 125

Радіонуклід 17
 Радіотермолюмінесценція 89
 Радіохімія 6
 Реактори 38
 Реакції аніонів 80
 дисоціації 80
 диспропорціонування 75
 з втратою радикальних властивостей 74
 з переносом радикальних властивостей 74
 забарвлення 89, 167, 178
 заміщення 73
 збуджених молекул 104
 знебарвлення 178
 йонів 102, 107, 132, 136
 йонно-молекулярні 78
 катионів 77
 конденсації 79
 нейтралізації йонів 77, 80
 передачі електрона 75
 переносу заряду йонів 78
 частинки 79
 приєднання 80
 рекомбінації, див. відповідно
 Резонанси 29
 Резонансні структури 71
 Рекомбінація 73, 74
 йонів 78
 радикалів 73, 74
Рентген 10, Рентген 23, 24
 Рентгенівські установки 37
 Репульсивний стан 67
 Рівняння *Ейнштейна* 35
 Смолуховського 110
 Рівновага радіоактивна 38
 Родина, див. Радіоактивні родини
 Розпад
 α -розпад 20
 електронний 19
 самодовільний 21
 Розпухання, див. Радіаційне розпухання
 Розсіювання когерентне 52
 Руйнування вибухове 124

 Сенсibilізація 103
 Середній термін життя
 позитрона 20
 радіоактивного елемента 22

 Сильна взаємодія 29
 Синглетний стан 63
 Синхрофазотрон 38
 Слабка взаємодія 26
 Сольватований електрон, див. Електрон
 Спектроскопія
 γ -резонансна 83
 електронна 90, 91
 емісійна 91
 ЕПР, див. Методи оптична 88
 ЯМР, див. Методи
 Спирти, радіоліз 128
 Спін ядерний 63
 Спін-спінова взаємодія 86
 Спінова пастка, див. Методи
 Спорідненість до електрону 23
 Стабільність радикалів 71
 ядер 19
 Стала розпаду 21
 Стекла, радіоліз 177
 Стирен 118
 Стійкість радіаційна вуглеводнів 113
 Стопи, радіоліз 172
 Стохастичні моделі 152
 Сцинтиляційні лічильники 93

 Твели 148, 170
 Тепловидільні елементи, див Твели
 Теплові нейтрони 57
 Термоліз 61, 66, 69
 Трансуранові елементи 34
 Триpletний стан 63
 Тритій 17, 45
 Тунельний кореневий закон 33

 Умова *Брегга-Вульфа* 33
 Уповільнювачі (сповільнювачі) 60, 61
 Уран 21
 родина 34
 Установки рентгенівські 38
 Утворення електронно-позитронних пар 55

 Флеш-фотоліз 83
 Флуоресценція 64, 66, 92
 Фонон 174
 Формула *Бете* 49
 Фосфоресценція 64, 66, 92
 Фотогомоліз 64

Фотоелектрон 53
Фотоефект 53
Фотоліз 70
Фотон 30
Фотонне випромінювання 51
Фотохімія 7
Фрагментація дисоціацією сл. 86, 87
 йон-радикалів 71
 йонна 78
 катіонів 77
 перегрупування 87
Фотоядерні реакції 56

Характеристики фотонного
випромінювання 51

Центри забарвлення 164, 167
Циклізація 122
Циклотрон 90
Цис-, транс-ізомеризація 67, 68
Черенковське випромінювання 49

Швидкість втрати енергії 48
Шпора 105

Шукарева-Маттауха, правило 33

Ядерна реакція 35, 59
Ядерне ділення 59
 паливо 38
Ядерний магнітний резонанс 85
Ядерний реактор 38
Ядро
 збуджене 58
 компанунд 59

Навчальне видання

ФЕДОРОВА Галина Володимирівна

**РАДІАЦІЙНА ХІМІЯ
ДЛЯ РАДІОЕКОЛОГІВ**

Навчальний посібник

Надруковано в авторській редакції

Підписано до друку 30.07.2010. Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Гарнітура “Таймс”. Друк офсетний. Ум. друк. арк. 11,39.
Тираж 50 прим. Вид. № 11. Зам. № 158.

Одеський державний екологічний університет
65016, Одеса, вул. Львівська, 15

Надруковано з готового оригінал-макета

Друкарня видавництва “Екологія”
65045, м. Одеса, вул. Базарна, 106, к. 313
Тел.: (0482) 33-07-18, 37-07-95, 37-15-27
www.fotoalbum-odessa.com

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1873 від 20.07.2004 р.

Федорова Г. В.

- Ф33 Радіаційна хімія для радіоекологів : навчальний посібник. / Г. В. Федорова. – Одеса : Екологія, 2010. – 196 с.
ISBN 978-966-8740-60-2

У навчальному посібнику викладено основні теоретичні відомості про природу йонізуючого випромінювання і загальні уявлення про його взаємодію з речовинами різної природи і різних агрегатних станів. Розглянуто розділи радіаційної хімії, які стосуються дії йонізуючого випромінювання на неорганічні речовини, органічні сполуки різних класів й полімери штучного й природного походження, що супроводжується збудженням молекул, виникненням радикалів, йонів і елементарних частинок. Подано сучасні уявлення про методи радіаційної хімії, механізм радіолізу й можливості використання радіаційно-хімічних процесів у техніці та народному господарстві.

Посібник рекомендовано студентам, які навчаються за спеціалізацією “Радіоекологія”, а також магістрам і аспірантам екологічних, радіобіологічних, радіологічних і радіохімічних напрямів.

УДК 544.54
ББК 24.13

