

У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXII

1963 г.

Вып. 6

УДК 541.15 : 547.024

РАДИОЛИЗ ЗАМОРОЖЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

B. A. Шарпатый

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	737
I. Исследование кинетики накопления конечных продуктов радиолиза льда и замороженных водных растворов	737
II. Исследование радиолитических эффектов в замороженных водных растворах методом люминесценции	740
III. Изучение промежуточных радикальных продуктов радиолиза	743

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес, проявленный в последнее время к изучению действия ионизирующего излучения на замороженные водные растворы, определяется возможностью регистрации и исследования в этом случае первичных продуктов радиолиза воды, а также возможностью выяснения характера перераспределения поглощенной энергии между отдельными компонентами растворов. В настоящем обзоре сделана первая попытка систематического рассмотрения результатов опубликованных работ, относящихся к этой новой области радиационной химии. В первой части статьи рассматриваются вопросы, связанные с кинетикой накопления конечных продуктов радиационно-химических превращений льда и твердых водных растворов. В двух последующих разделах приводятся данные изучения промежуточных продуктов радиолиза методами люминесцентного анализа и электронного парамагнитного резонанса. В конце обзора в кратком виде даются некоторые общие выводы, которые, по мнению, автора, можно сделать в настоящее время на основании результатов опубликованных работ.

I. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НАКОПЛЕНИЯ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ РАДИОЛИЗА ЛЬДА И ЗАМОРОЖЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Конечными продуктами радиолиза льда, как и жидкой воды, являются водород, кислород и перекись водорода. В первых исследованиях, проведенных Дюаном и Шоером в 1913 г., было установлено, что при облучении льда альфа-лучами при -180° выход образования гремучего газа в 20 раз ниже, чем в случае жидкой воды¹. Выход образования перекиси водорода при облучении альфа-частицами льда лишь в два раза меньше, чем при облучении воды (0,47 и 0,88*). Образование молекулярного кислорода при облучении льда, как и при облучении

* Здесь и в дальнейшем радиационный выход G дается, как это принято в радиационной химии, числом образовавшихся частиц (молекул, радикалов и т. д.) в расчете на 100 eV поглощенной системой энергии излучения.

воды, связано с процессом разложения перекиси водорода, и поэтому выход кислорода сильно зависит от условий проведения опыта.

В результате исследования кинетики образования H_2O_2 ; O_2 и H_2 в различных условиях облучения Лефор с сотрудниками²⁻⁵ установили зависимость характера накопления «молекулярных продуктов» радиолиза льда от плотности ионизирующего излучения* (альфа- и рентгеновские лучи). В случае плотноионизирующего излучения (α -частицы) изменение температуры льда от -196 до -40° не оказывало влияния на выход образования H_2 и H_2O_2 . Отсутствие температурного эффекта связано, по-видимому, с разогревом образца в треке до жидкого состояния (как показывает расчет, такие «разогретые участки» существуют 10^{-9} сек.) и рекомбинацией радикалов (время рекомбинации радикалов составляет в среднем $\sim 10^{-10}$ сек).

В случае радиолиза льда, вызванного легким ионизирующим излучением, как показали исследования Боне-Мори и Лефора^{3, 5}, выход перекиси водорода зависит от концентрации молекулярного кислорода, растворенного в воде перед замораживанием (рентгеновские лучи). В образцах льда, облученных при $-192 \div -116^\circ$, H_2O_2 не была обнаружена³. При более высоких температурах, как было установлено, H_2O_2 образуется, концентрация растет с увеличением температуры образца. Переход от жидкой к твердой фазе, как и при радиолизе, вызванном α -излучением, сопровождается уменьшением выхода образования перекиси водорода^{3, 5} и молекулярного водорода^{7**}. Изменение выхода водорода при переходе к твердой фазе объясняется различными условиями диффузии промежуточных частиц в воде и во льду⁷. $G(H_2)$ в случае облучения льда легким ионизирующим излучением при $-196 \div -180^\circ$ составляет величину порядка $0,10 \div 0,15$ ⁸. Начальный радиационный выход гремучего газа при облучении льда β -частицами трития при -196° , по данным⁹, равен 0,27.

Исследование кинетики образования H_2 , O_2 и H_2O_2 при радиолизе льда в зависимости от температуры и наличия растворенных газов были посвящены работы Гормли и Стюарта^{10, 11}. Облучение проводили на кобальтовом источнике и рентгеновскими лучами, полученными при помощи ускорителя Ван-де-Граафа (2MeV) при температурах от -269 до 0° . Анализ продуктов, как и в ранее цитированных работах, проводили после плавления образцов. Было найдено, что начальные выходы образования H_2O_2 и H_2 во льду, содержащем растворенный кислород, увеличиваются с ростом температуры. На образование H_2 молекулярный кислород не оказывает влияния. В случае радиолиза растворов перекиси водорода было обнаружено, что с ростом температуры от -100 до -50° скорость разложения H_2O_2 изменяется в 7 раз. Интересно, что при облучении образцов при -196° с периодическим прекращением облучения и нагреванием образцов до -180° и выше конечная концентрация перекиси водорода оказалась меньшей, чем в образцах, непрерывно облучавшихся при -196° до поглощения той же дозы. По мнению Гормли и Стюарта, «захваченные» при низких температурах какими-либо ловушками матрицы первичные продукты радиолиза (электроны, радикалы и т. д.¹²) при размораживании образца высвобождаются и вступают в реакции с растворенными веществами, в частности с перекисью водорода.

* Гюнтер и Хольцапфель не обнаружили образования водорода при облучении рентгеновскими лучами льда при -180° ⁶.

** Исследования⁷ проводили на образцах, облученных ускоренными электронами (680—750 keV).

На возможность протекания при низких температурах химических процессов, связанных с участием продуктов радиолитического разложения компонентов системы, включающей воду, указывают результаты исследований Бергера¹³. Согласно этим исследованиям, в случае радиолиза замороженной при 77° К смеси метана, аммиака и воды, вызванного действием ускоренных протонов (энергия 12 MeV, ток 0,5 μA) образуются мочевина, ацетальдегид, ацетон, причем суммарный выход продуктов составляет величину 1,39.

Исследованиями¹⁴, проведенными на системе этиловый спирт — вода, была установлена определенная корреляция в кинетике накопления H_2 , H_2O_2 и ацетальдегида. Результаты этих исследований указывают на участие одних и тех же химически активных частиц (по-видимому, радикалов H и OH) в образовании «молекулярных продуктов» радиолиза воды и продуктов превращения растворенного вещества. Изучение зависимости выхода накопления указанных продуктов от концентрации раствора (концентрация этанола изменялась от 10^{-3} до 15 M) позволило авторам прийти к выводу, что при низких температурах (от —196 до —10°) этанол может ингибировать реакцию рекомбинации радикалов H и OH (при концентрациях C_2H_5OH до 5 M). В этой работе, так же как и в работах^{10, 11, 15}, было установлено, что увеличение температуры замороженного образца сопровождается ростом скорости радиолитического превращения растворенных веществ.

Так же как в случае чистых воды и льда, при облучении водных растворов каких-либо веществ переход от жидкой фазы к твердой сопровождается снижением скорости их превращения. Так, по данным Хайсинского и Лефора² (стр. 115)¹⁶, выход окисления иона арсенита при облучении α-лучами его водных растворов (0,01 M, pH 7) при —196° в два раза ниже, чем при обычной температуре. В случае облучения рентгеновскими лучами $G(-AsO_2^-)$ при температуре жидкого азота в 30 раз ниже, чем при комнатной (pH 10,5). Аналогичное снижение выхода превращения NO_3^- наблюдается при радиолизе системы нитрат-ион — вода^{17, 18}.

Присутствие кислорода в замороженных растворах сильно изменяет выход накопления конечных продуктов по сравнению с растворами, не содержащими молекулярного кислорода^{16–18}. Для системы нитрат-ион — вода, например, было показано, что ингибирующее действие O_2 связано с его реакцией с промежуточным продуктом радиолитического превращения нитрата¹⁹. Было предложено по снижению выхода радиолиза растворенных веществ при переходе от жидких водных растворов к замороженным оценивать эффект прямого действия излучения на растворенные вещества²⁰, исходя из предположения, что в случае замороженных растворов диффузия промежуточных продуктов радиолиза сведена к минимуму, и все основные эффекты радиолиза вызваны прямым действием излучения, например²¹.

Метод замораживания растворов, однако, не может считаться приемлемым для такого рода оценок, так как, во-первых, структура раствора, а в связи с этим и условия радиолиза* при переходе от жидкой к твердой фазе изменяются и, во-вторых, следует учитывать, что радиолитические изменения в образце регистрируются на основании ана-

* Даже в случае замороженных растворов для оценки радиолитических эффектов необходимо учитывать особенности фазового состояния. Так, Ливингстон и другие (стр. 748) показали, что выход образования атомарного и молекулярного водорода в растворах кислот может изменяться на порядок в зависимости от того, проводится ли радиолиз аморфных (стеклообразных) или кристаллических образцов.

лиза образца после плавления. В процессе же плавления захваченные решеткой промежуточные продукты радиолиза могут вступать в различные реакции^{22, 2} (стр. 155), и в результате картина прямого действия излучения «смазывается».

Как показали исследования 60-х годов, радикальные реакции с участием Н и OH могут протекать в замороженных растворах даже при очень низких температурах ($<-160^{\circ}$). Можно предположить например, что Н и OH в этих условиях перемещаются по механизму эстафетной передачи по водородным связям. (Более «громоздкие» радикалы, образующиеся из растворенных веществ, вступают в реакции при температурах вблизи $-90 \div -100^{\circ}$ ²³.)

Несмотря на большое различие между условиями радиолиза жидких и замороженных растворов (сходство, пожалуй, только в первоначальном распределении ионов и возбужденных молекул), закономерности образования конечных продуктов радиолиза в некоторых случаях поразительным образом совпадают. Ранее говорилось об ингибирующем действии молекулярного кислорода на восстановление иона NO_3^- в жидких и замороженных растворах нитрата натрия¹⁸. Можно также указать на определенное соответствие в выходах накопления радикалов OH¹⁹.

При облучении замороженных концентрированных растворов нитрата в присутствии щелочи наблюдается, как и в случае жидких растворов, расхождение баланса по продуктам превращения окислительной (OH) и восстановительной (H) компонентам радиолиза, тем большее, чем выше концентрация нитрата натрия. Обнаруженное явление объясняется стабилизацией радикалов OH анионом и образованием соединения, не регистрируемого обычными методами (ЭПР и анализом на H_2O_2). При подкислении раствора до pH 2—3 наблюдалась убыль нитрита, что объяснялось взаимодействием этого соединения с ионом нитрита. Баланс по продуктам превращения окислительной и восстановительной компонент радиолиза при этом сходится¹⁹.

Для понимания механизма радиационно-химических реакций значительный интерес представляют результаты работ, в которых проводилось сопоставление кинетики образования радикальных (H, OH, HO_2) и молекулярных продуктов радиолиза воды (H_2 , H_2O_2 , O_2 ^{24—26}). Результаты этих исследований указывают на то, что конечные продукты радиолиза как чистого льда, так и замороженных водных растворов в основном возникают в результате рекомбинации радикальных продуктов*, а также при взаимодействии этих радикалов с молекулами растворенных веществ.

II. ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОЛИТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ЗАМОРОЖЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Флуоресценция. Первые исследования по люминесценции льда и воды, возникающей под действием ионизирующих излучений, относятся к концу сороковых — началу пятидесятых годов. Гроссвайнер и Матесон²⁸ в 1952 г. удалось наблюдать во время облучения льда рентгеновскими лучами (50 kV) устойчивую люминесценцию в ультрафиолетовой части спектра при температурах $-170 \div -100^{\circ}$. Они установили, что интенсивность устойчивой люминесценции, во-первых, линейно зависит от дозы облучения (при мощностях дозы от 400 до 100 000 р/час.) и, во-вторых, уменьшается с ростом температуры. Гроссвайнер и Матесон также изучали люминесценцию тритиевого льда при -196° ; в

* К такому заключению, например, приходит Глесель на основе изучения кинетики образования D_2 в D_2O — льда под действием электронов (энергия 2 keV)²⁷.

в этом случае люминесценция возникает за счет поглощения образцом β -лучей трития. Была определена эффективность превращения поглощенной образцом энергии в кванты света, составляющая $3 \cdot 10^{-5}$ квантов света на одну пару ионов²⁸.

Эксперименты по исследованию свечения облучаемой воды и льда проводились и ранее²⁹⁻³¹. Однако авторы этих исследований отрицали возможность оценки эффекта люминесценции в видимой области из-за маскирующего действия Черенковского свечения³⁰.

Наиболее подробные данные по люминесценции тритиевого льда получил Джонс³². Он установил, что спектр люминесценции тритиевого льда имеет два максимума: вблизи $400 \text{ м}\mu$ и $550 \text{ м}\mu$. При 77°K у образцов была обнаружена окраска, которая исчезала при разогревании образца до 190°K .

В случае облучения льда при -196° γ -лучами Co^{60} интенсивное Черенковское излучение препятствует исследованию спектра люминесценции^{12, 33}. При облучении льда 50 kV рентгеновскими лучами, т. е. в условиях, когда Черенковское излучение отсутствует, удается наблюдать полосу свечения с максимумом при $395 \text{ м}\mu$ с шириной между высотами половинной интенсивности $75-90 \text{ м}\mu$, а также неразрешенную полосу с максимумом при $550 \text{ м}\mu$. Интенсивность свечения этой полосы примерно в 4 раза меньше, чем интенсивность пика при $385 \text{ м}\mu$ ³³. При нагревании образца интенсивность свечения пика, отвечающего $385 \text{ м}\mu$ уменьшается, и при -120° этот пик полностью исчезает. Полоса испускания в области $550 \text{ м}\mu$ в том же интервале температур (от -196 до -120°) сохраняется примерно постоянной^{33, 34}. Свечение полностью исчезает при -100° ³⁴. Как показывают наблюдения^{32, 34}, с момента начала облучения льда происходит медленное возгорание флуоресценции, которое протекает по закону первого порядка с константой скорости $0,086$ и $0,31 \text{ мин}^{-1}$ соответственно при -196° и -145° ³⁴. Интенсивность флуоресценции в исследованном интервале изменения мощности доз облучения ($0 \div 10^{17} \text{ eV/a мин.}$) линейно зависит от последней в широком диапазоне температур^{24, 34}.

По данным^{33, 34}, при изменении температуры облученных образцов от -196 до -70° интенсивность флуоресценции проходит через максимум при -180° . В первоначально облученных образцах на кривой зависимости интенсивности люминесцентного свечения от температуры в области -150° наблюдается второй пик. После повторного охлаждения (до -196°) и облучения образца пик при -150° уменьшается или исчезает совсем. Отмеченный эффект связан с радиолитическими изменениями в образце.

Для понимания природы активных центров флуоресценции представляют интерес исследования по влиянию на флуоресценцию льда примесей. Установлено, что вид спектра, а также его интенсивность зависят от природы катиона³⁴.

Результаты опытов по влиянию перекиси водорода и молекулярного кислорода на люминесценцию льда указывают на определенную корреляцию между химическими эффектами радиолиза, с одной стороны, и флуоресценцией и термолюминесценцией, с другой. Согласно данным работы³⁴, перекись водорода в концентрации $2 \cdot 10^{-5} M$ в замороженном растворе заметно подавляет флуоресценцию при первом облучении образца. При последующих облучениях интенсивность люминесцентного свечения образца восстанавливается до значений, наблюдавшихся в чистом льду. Перекись водорода не влияет на характер хода температурной зависимости люминесценции. Молекулярный кислород, в отличие от H_2O_2 , не оказывает влияния на интенсивность флуоресценции³⁴.

Гроссвайнер и Матесон приходят к выводу, что частицами, ответственными за устойчивую флуоресценцию льда, являются атомы, образовавшиеся в результате захвата катионами электронов, и подвергшиеся затем реионизации с последующим захватом других электронов с эмиссией света.

Термолюминесценция. В ряде работ было установлено, что после облучения льда при температуре жидкого азота при последующем нагревании образец начинает испускать свет^{10,33,34}. Интенсивность свечения при нагревании облученного льда проходит через ряд максимумов. Главные из них расположены в области температур около -115 и -155° . В первой температурной области полоса испускания почти вся расположена в видимой части спектра, во второй области она на 90% находится в УФ-части³³. По данным работы¹⁰, спектр абсорбции при -196° представляет собой широкую линию поглощения с максимумом при 2800 \AA . Гормли^{10, 33} указывает на корреляцию температурных характеристик процесса термолюминесценции льда (появление пика свечения при -155°), явления исчезновения полосы поглощения с пиком 2800 \AA , а также процесса разложения перекиси водорода в водных растворах H_2O_2 , предварительно облученных при -196° . По его мнению, в этих трех случаях при нагревании образца проявляется одна и та же стадия процесса, которая может представлять собой или освобождение захваченных электронов, или захваченных положительных дыр, или, наконец, диффузию свободных радикалов. Однако последнее явление, т. е. свечение за счет «высвобождения» радикалов¹⁰, по мнению авторов работы¹², невероятно.

С изменением дозы облучения от 10^{18} eV/g до 10^{21} eV/g интенсивность пика свечения при -155° возрастает примерно в сто раз, по сравнению с интенсивностью пика при -115° (скорость нагревания образца 10° в минуту). Гроссвайнер и Матесон установили, что интенсивность свечения главного пика (при -118° , по их данным) при скорости нагревания 3° в минуту линейно растет с дозой³⁴. Согласно оценке авторов работ^{34, 35}, глубина ловушки электрона, ответственного за свечение, составляет величину $\sim 0,25\text{--}0,32\text{ eV}$. Довольно интенсивный пик свечения обнаружен при -165° . Кроме основного пика при -118° и пика при -165° , в работе³⁴ зарегистрированы также пики при -95 и -180° . Хранение образцов на воздухе усиливает интенсивность их свечения. Появление и интенсивность последних пиков свечения связаны с присутствием во льду молекулярного кислорода. При нагревании облученного льда, приготовленного при давлении O_2 (150 mm rt. st.), никаких отчетливо разрешенных пиков термолюминесценции не наблюдается в широкой области температур. Перекись водорода также подавляет все пики свечения. Заметно подавляет термолюминесценцию NaCl и HCl ($0,05\text{ M}$).

Имевшаяся в распоряжении Гроссвайнера и Матесона информация по термолюминесценции позволила предложить модель, по которой электрон, первоначально захваченный «ловушкой» и освобождавшийся во льду вследствие нагревания, мигрирует к центрам примесей, где происходит радиационный захват. Природа ловушки не установлена. Предполагается два основных процесса: а) электрон отделяется от иона при активации, т. е. процесс типа $\text{R}-\xrightarrow{\text{e}} \text{R}+e$; б) реакция протекает во льду между соседними частицами типа: 1) $\text{H}+\text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}+e$; 2) $\text{OH}+\text{H}^- = \text{H}_2\text{O}+e$, причем процесс типа 2б считается более вероятным. Помимо этих схем, по мнению авторов, возможен также захват электрона двумя протонами с образованием молекулярного иона водорода. Однако авторы полагают, что правильность этой или иной модели должна быть

тщательно проверена магнитными измерениями. Матесон и Смолер³⁶ для проверки предположения о том, что флуоресцирующей частицей может быть ион щелочного металла, провели исследование магнитных свойств облученных образцов льда, содержащих NaCl (концентрации, равной 0,01 M), полагая, что в этом случае удастся зарегистрировать присутствие атомов Na, спин ядра которых равен $\frac{3}{2}$. Однако и в этом случае были обнаружены лишь частицы, зарегистрированные в чистом льду.

Накопленные к настоящему времени данные по исследованию магнитных свойств (методом ЭПР) облученных замороженных растворов и льда не подтвердили вышеприведенные схемы.

Согласно экспериментальным данным последних работ, парамагнитные частицы, идентифицированные с большой степенью надежности как атомы H и радикалы OH, имеют иные температурные параметры существования, нежели те частицы, которые могли бы объяснить эффекты термолюминесценции. Кроме того, как показывает расчет, выход квантов света на 100 eV поглощенной энергии в случае флуоресценции тритиевого льда при -196° составляет величину $\sim 10^{-4}$ ²⁸, а при облучении γ -лучами Co $\sim 10^{-3}$ ³³ (т. е. величины, на 2—3 порядка отличающиеся от значений выходов радикалов H и OH^{24, 25}).

Квантовый выход в случае термолюминесценции, по данным работы³³, на 4 порядка ниже. Сопоставление величин выходов фотонов и радикалов показывает, что во всяком случае не все радикалы H и OH могут участвовать в процессе образования электронов, рекомбинирующих затем с активными центрами люминесценции.

III. ИЗУЧЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ РАДИОЛИЗА

Наиболее существенные результаты, имеющие большое значение для понимания механизма радиолитического превращения растворенных веществ и природы промежуточных продуктов, были получены при исследовании радиолиза замороженных растворов и льда методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Этот метод позволяет с большой степенью надежности исследовать природу и кинетику накопления радикальных продуктов радиолиза, как первичных, так и появляющихся в результате вторичных процессов.

Работы по исследованию радикальных продуктов радиолиза можно разбить на три группы. Первая группа исследований касается идентификации и изучения свойств радикальных продуктов радиолиза льда, а также кинетики их накопления. Ко второй группе относятся исследования по влиянию на поведение радикалов, образующихся из воды, различных добавок. Третья группа включает работы, посвященные изучению радикальных продуктов радиолиза растворенных веществ.

1. Идентификация и изучение свойств радикальных продуктов радиолиза льда

Первые исследования по изучению спектров ЭПР облученной замороженной воды были проведены Ливингстоном, Зельдесом и Тейлором в 1953—1954 гг.³⁷. Работа была поставлена с целью подтвердить гипотезу об образовании при действии излучения на воду радикалов H и OH.

Идентификация и свойства H. Этой группе исследователей³⁷ удалось обнаружить атомарный водород в облученных замороженных растворах кислот (HClO₄, H₂SO₄, H₃PO₄). Спектр атомарного водорода представляет собой симметричный дублет с расщеплением ~ 500 гаусс

и g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона (т. е. спектр аналогичен спектру свободного атома Н в газовой фазе)³⁸. Такие характеристики показывают, что неспаренный электрон в этом случае хорошо описывается волновой функцией $1s$ атомарного водорода. Было установлено, что при хранении облученных образцов при 77°K интенсивность линий не изменяется. В случае облучения замороженных растворов H_2SO_4 в D_2O наблюдали триплет, обусловленный присутствием в образце атомов D.

Атомарный водород в замороженных кислотах существует вплоть до -170° (H_2SO_4)³⁹ — 160° (HClO_4)⁴⁰. Кинетические исследования, в которых сопоставлено накопление атомарного и молекулярного водорода при облучении кислоты^{8, 24, 29}, а также исследование по влиянию плотности ионизации на выход образования радикальных и молекулярных продуктов⁴⁰ показали, что молекулярный водород в замороженных кислотах образуется в основном в результате рекомбинации атомов H.

Парамагнитный резонанс в растворах кислородсодержащих кислот, облученных γ -лучами Co^{60} и β -частицами трития (βT), обусловленный присутствием атомарного водорода ($\Delta H \sim 500$ эргст), наблюдали также в работах^{36, 41—43}. Выход образования H, как оказалось, зависит от природы аниона кислоты и ее концентрации, а также от вида ионизирующего излучения⁴⁰ [линейной потери энергии (ЛПЭ)]. В литературе имеются указания на то, что спектр ЭПР атомарного водорода зарегистрирован также и в облученных замороженных растворах галоидсодержащих кислот (HCl , HF)^{39, 40}, фторпроизводных кислот и в растворах гидроокисей щелочных и щелочноземельных металлов (см. табл. 1).

Попытки обнаружить методом ЭПР атомарный водород в облученном при 77°K чистом льду успеха не имели. В 1958 г. появилось сообщение о том, что спектр ЭПР атома водорода зарегистрирован при облучении льда при $4,2^{\circ}\text{K}$ ⁴⁴. Начальный радиационный выход образова-

ТАБЛИЦА 1

Свойства атомарного водорода, образующегося при облучении замороженных водных растворов

Облучаемый объект	Вид излучения и максимальный выход образования, G атомов $H/100\text{eV}$	Температурная область существования, K	Ссылки на литературу
Серная кислота (0,25 молярн. доли), 77°K (стекло)	1,62 (γ -лучи)	до 104	24
Хлорная кислота (0,125 молярн. доли), 77°K	2,2 (γ)	до 104	24
Фосфорная кислота (0,45 молярн. доли) 77°K (стекло)	1 (β-лучи T)	до 119	40
Раствор NaNO_3 ($0,1 - 1M$) + CO_2 $84 - 89^{\circ}\text{K}$	1,1 (γ)	до 104	24
лед, $4,2^{\circ}\text{K}$	Ускоренные электроны, ($1,6 \text{ MeV}$)	до 94	42
лед, $4,2^{\circ}\text{K}$	0,5 (e , 40 MeV)	исчезает до 77	45
	0,9 (γ)	частично исчезает при 15	46
		при 60 полностью исчезает	
HF (16%), 77°K	0,06 (βT)	—	40
HCl (24%), 77°K	~0,006 (βT)	—	40
HF (48%), 77°K	«умеренный» (γ)	—	39
NaOH , KOH , LiOH , Ba(OH)_2 ($0,1 - 0,5M$), 77°K	«малый» (γ)	—	40
Кремнефтористая и борофтористая кислоты 77°K	«большой» (γ)	—	40

ния Н, как показали дальнейшие исследования, достигает значений $\sim 0,5$ (40 MeV электроны⁴⁵) и 0,9 (γ -лучи Co⁶⁰)⁴⁶. По мнению авторов сообщения⁴⁷, атомарный водород в облученном при 4,2°К льду образуется в результате захвата «выбитого» электрона присутствующими в матрице ионами H⁺.

Было установлено^{46, 48, 49}, что с нагреванием облученного при температуре жидкого гелия льда часть атомов водорода быстро исчезает при 15°К, а оставшиеся — с меньшей скоростью при 60°К. Энергия «отрыва» атомов Н от ловушки составляет величину менее 1,0 ккал/моль в первой температурной области и немногим более 2,5 ккал/моль — во второй области⁴⁹. Для объяснения этих результатов авторы^{46, 48, 49} привлекли модель, исходящую из допущения неравномерного первоначального распределения атомов Н в облученном льду.

По данным работ^{50, 71}, в облученных при 77°К замороженных растворах, содержащих щелочь ($> 2 M$), «выбитый» электрон может стабилизироваться. g-Фактор синглетной линии поглощения этого стабилизированного электрона находится вблизи g-фактора свободного электрона.

В заключение этого раздела отметим, что природа стабилизирующих атомы Н ловушек пока не известна. Заслуживает серьезного внимания предположение авторов работы³⁹ о стабилизации атомов водорода за счет их способности образовывать водородные связи с окружающими молекулами матрицы.

Идентификация и свойства других радикалов, образующихся при радиолизе льда. Впервые спектр, обусловленный присутствием радикалов OH в облученном льду при 77°К, наблюдали Смолер и Матесон в 1953—1954 гг.⁴¹. Однако зарегистрированные линии парамагнитного резонанса они ошибочно приписали атомарному водороду¹⁹ (стр. 665)^{51–53}. Наблюдавшийся в работе⁴¹ спектр ЭПР радикала OH представляет собой дублет с компонентами различной интенсивности и g-фактором $\sim 2,0$, величина сверхтонкого расщепления приблизительно 30 эрст. D₂O — лед, облученный в тех же условиях⁴¹ давал триплетный спектр с шириной линии 2 эрст и расстоянием между компонентами триплета ~ 5 эрст. Интенсивность линий соответствовала отношению 1:2:1. В ходе дальнейших исследований по радиолизу льда и замороженных водных растворов перекиси водорода^{25, 36, 40, 41, 43, 45, 46, 54–61}, а также по фотолизу этих систем^{62, 63} (последние в этом обзоре специально не рассматриваются) были уточнены спектральные и кинетические характеристики радикалов OH (см. табл. 2). Исследованиями Мак-Милана, Матесона и Смолера^{52, 54}, выполненными на облученных при 77°К монокристаллах льда, было установлено, что радикал OH в матрице льда обладает цилиндрической симметрией и имеет минимальное сверхтонкое расщепление 35,5 эрст, $g_{||} = 2,0127$, $g_{\perp} = 2,0077$.

Было установлено, что радикалы OH в облученном льду существуют вплоть до -170 — -175° ^{36, 40, 55}. Быстрое исчезновение радикалов OH происходит вблизи -163° . Исчезновение радикалов OH следует закону

$$-\frac{d(OH)}{dt} = k(OH)^{3/2} \quad 25, 57, 58$$

Исследование начальных стадий радиолиза льда, проведенное при 4,2 и 77°К, показало, что радиационный выход накопления радикалов OH^{25, 46} равняется, в пределах точности эксперимента, выходу атомарного водорода (0,8 и 0,9, γ -лучи Co⁶⁰). Авторы работы⁴⁰ отмечают большую аналогию между кинетикой накопления и термической устойчиво-

ТАБЛИЦА 2

Характеристики радикалов OH и HO₂, образующихся при радиолизе льда и замороженных водных растворов

Облучаемый объект	g-Фактор	Расщепление между компонентами СТС*, эрст	Максимальный выход образования радикалов	Температурная область существования, °К	Предполагаемый радикал	Ссылки на литературу
Лед, 4,2°К	2,008	~40	0,8	до 119°	OH	46
Лед, 77°К	2,008	~40	0,6 (γ)	до 119°	OH	25, 46, 55, 58
	2,01	~40	0,32 (βT)	до 119°	OH	40, 56
	2,0	~10	0,14 (γ) (суммарн.)	до 146°	HO ₂	25, 36, 41, 55
Лед, 77°К	—	41,5	(220кВ рентг. лучи)	—	OH	61
Лед, 77°К монокристалл	{ 2,0127 ($g_{ }$) 2,0077 (g_{\perp}) 2,00 ($g_{ }$) 2,04 (g_{\perp})	35,5	γ —	—	OH	52
HO ₂ (60—70%) 77°К	2,039 ($g_{ }$)	13,5	10,3 (250кВ рентг. лучи)	—	H ₂ O ⁺ HO ₂	52
Раствор NaNO ₃ (нейтр.), 129°К	2,0055 (g_{\perp}) 2,015	—	—	до 184°	[OH·NO ₃ ⁻] [HOONO ₂ ⁻]	19
Раствор NaNO ₃ (щелочн.), 129°К	2,04	—	—	до 184°	[O ⁻ ·H ₂ O] [O ₂ ⁻]	19

* СТС — сверхтонкая структура.

стью радикалов OH, с одной стороны, и атомов H — с другой (а также OD и D). Анализ экспериментальных данных работ ^{25, 26, 58} показывает, что гибель радикалов OH в облучаемом льду в основном происходит вследствие процесса рекомбинации радикалов OH и атомов H. Изменение плотности ионизирующего излучения сказывается на выходе накопления и на стационарной концентрации радикалов OH в облучаемом льду ⁵⁹. По данным работы ⁴⁰, $G(OH)$ при облучении льда β -частицами трития, в два раза меньше, чем $G(OH)$ в случае облучения льда γ -лучами (см. табл. 2).

В ряде работ, поставленных с целью изучения термических свойств радикалов ^{36, 40, 55}, было обнаружено, что в облученных образцах льда и в замороженных растворах H₂O₂ при от —160 до —145°, т. е. после исчезновения спектра радикала OH, проявляется новая линия поглощения (несимметричный спектр, с дублетной СТС и расщеплением ~13,5 эрст), которая исчезает лишь вблизи —130° ^{55, 63}. Подобно спектру радикала OH эта линия поглощения проявляет анизотропию g-фактора, $g_{||}=2,039$, $g_{\perp}=2,0055$. Ее структура подобна ²⁵ структуре ЭПР-спектра O₂⁻, наблюдавшегося в кристаллах NaO₂⁶⁴. Радикал, отвечающий этому спектру, был идентифицирован как HO₂⁵⁹.

Мак-Милан, Матесон, Смолер, исследовавшие спектры ЭПР облученного монокристалла льда ^{52, 53}, обнаружили, что широкая линия поглощения, обычно наблюдаемая в поликристаллических образцах, расщепляется, по крайней мере, на две линии. Анализ данных позволил

определить спектральные характеристики ($g_{\parallel} = 2,00$, $g_{\perp} = 2,04$) и прийти к выводу, что наблюдаемая парамагнитная частица имеет симметрию вдоль водородной связи решетки кристалла. Было высказано предположение, что эта частица представляет собой радикал H_2O^+ .

Таким образом, применение метода ЭПР позволило экспериментально доказать образование при радиолизе водных растворов радикалов H и OH , которое постулировалось химиками еще 16—18 лет назад. Эти первичные радикальные продукты радиолиза воды дают начало образованию молекулярных продуктов радиолиза H_2 и H_2O_2 и вызывают различные превращения растворенных веществ, как это будет видно из дальнейшего изложения.

2. Влияние добавок на поведение радикалов, образующихся при радиолизе льда

Вопрос о влиянии добавок на поведение радикалов, образующихся при облучении воды, представляется важным в связи с изучением возможностей управления радиолитическими реакциями посредством изменения путей перераспределения поглощенной энергии между компонентами облучаемой системы. Наибольшее число сведений такого характера получено при исследовании систем, включающих, кроме H_2O , перекись водорода и кислоту.

Матесон и Смолер^{36, 41} отметили увеличение интенсивности линий спектра радикала OH в растворах перекиси водорода. Они также обнаружили, что расстояние между пиками в этом спектре, а также их интенсивность увеличиваются с ростом концентрации H_2O_2 . Одновременно с этим наблюдается увеличение расстояния между компонентами спектра радикала OH и уменьшение интенсивности его линий. Изменение расстояний между пиками дублетов связано, по мнению авторов, с изменениями в окружении радикалов, которые становятся все более и более заметными по мере роста концентрации перекиси водорода. Антибатное изменение пиков двух дублетов можно, по-видимому, приписать переходу одного вида радикалов в другой по реакции $\text{HO} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Авторы этих исследований нашли, что в присутствии перекиси водорода (или D_2O_2) в концентрации 0,02 M выход радикалов возрастает в 2—3 раза; в более концентрированных растворах выход радикалов становится еще более высоким. По данным работы⁵⁹, в которой проводилось исследование разложения H_2O_2 (250 keV рентгеновские лучи, 90° K) в зависимости от концентрации раствора, выход образования радикальных продуктов (в основном HO_2) при изменении концентрации H_2O_2 от 0 до ~45 вес. % возрастает до 10, затем в интервале концентраций 45÷85 % сохраняется постоянным, а при переходе к более концентрированным растворам уменьшается примерно в два раза. Авторами этой работы было установлено также, что величина линейной потери энергии (ЛПЭ) сильно влияет на выход образования радикалов в растворах H_2O_2 (см. табл. 3), причем с ростом плотности ионизации в треке выход радикалов заметно уменьшается.

ТАБЛИЦА 3

Выходы радикалов в растворах H_2O_2 (~65 вес. %) в случае различных видов излучения

Тип излучения	Средняя величина ЛПЭ, (keV/μ)	Выход радикалов (спины/100eV)
250kV рентг. лучи	0,6	10,3
15MeV дейтоны	14	6,3
5,7MeV α-частицы	86	2,1

Это указывает на то, что и при низких температурах большую роль играют процессы диффузии и рекомбинации радикалов.

В литературе имеются довольно многочисленные данные по влиянию вводимых добавок на кинетику образования восстановительной компоненты радиолиза,— радикалов Н. Работами Ливингстона с сотрудниками (например²⁴⁾) было установлено, что такие соединения, как кислоты, способствуют расширению температурной области существования атомарного водорода льда (табл. 1). Выход образования атомов Н, как уже отмечалось, зависит от природы аниона, а также от структуры образца²⁴.

Природа аниона кислоты оказывает также влияние на максимальную стационарную концентрацию атомов Н. Так, в растворе HClO_4 — концентрация атомов Н на порядок больше, чем в растворе H_2SO_4 ($2,9 \cdot 10^{19}$ атомов/г). Интересные факты дают изучение ширины линий атомарного водорода. Так, с ростом концентрации кислоты HClO_4 от 0,02 до 0,25 мол. д. ширина линии (расстояние между высотами половинной интенсивности) сначала увеличивается от 2 до 4,2 гаусса (при молярной доле 0,15), затем в еще большей степени возрастает при переходе к 0,16 молярной доли (до 5,0 гаусса) и к 0,18 (до 5,8 гаусса) и уменьшается до 4,8 гаусса (при молярной доле 0,25). В образцах, содержащих серную кислоту, при переходе концентрации от 0,02 до 0,8 мол. д. непрерывно уменьшается ширина линии (от 4,8 до 3,6 гаусса), а в случае H_3PO_4 наблюдается лишь слабое изменение линий. Эти данные могут быть полезными для выяснения природы ловушек в замороженных образцах и характера взаимодействия между ними.

Данные по исследованию влияния таких добавок, как O_2 , H_2O_2 и др. на $G(\text{H})$ в условиях стабилизирующего действия кислот открывают возможности для изучения взаимодействия радикалов с акцепторами и процессов захвата радикалов ловушками. В то время как молекулярный кислород не оказывает никакого влияния на кинетику образования Н в облученных замороженных растворах кислот, перекись водорода при температуре облучения жидкого азота снижает величину $G(\text{H})$ *. Так, например, величина $G(\text{H})$ в сернокислом растворе снижается на 80% и более при концентрации перекиси водорода $\sim 0,7$ вес. %. Выход молекулярного водорода при этом резко падает в интервале изменения концентраций H_2O_2 до 0,15 вес. %. Эти данные указывают на то, что перекись водорода успешно «перехватывает» атомы Н еще до стадии захвата Н ловушкой.

По мере роста концентрации кислот в растворе (серной, хлорной и фосфорной) наблюдается, как уже отмечалось, сначала возрастание выхода накопления атомарного водорода, а затем, после перехода через максимум, падение его. Это явление легко объясняется, если предположить, что по мере роста содержания аниона в растворе изменяются условия протекания процессов рекомбинации радикалов Н и OH и захвата этих радикалов ловушками (или стабилизация анионами)¹⁹. В условиях радиолиза концентрированных растворов ($>0,15$ — $0,3$ мол. д.) кислот HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , очевидно, процесс рекомбинации атомов Н становится менее вероятным (что вытекает из сопоставления кривых

* Напрашивается аналогия между механизмом ингибирующего действия H_2O_2 на выход образования Н, с одной стороны, и ее влияния на люминесцентное свечение облученных образцов (стр. 742), с другой. Естественно допустить, что в этих случаях проявляется один и тот же процесс: захват электронов перекисью водорода из ловушек. Можно также заключить отсюда, что атомы Н образуются в результате присоединения электрона к H^+ .

зависимостей изменения $G(H)$ и $G(H_2)$ от концентрации кислот) *. Следует еще раз подчеркнуть, что отмеченная концентрационная зависимость выхода H и H_2 носит общий характер и распространяется на анионы кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , ClO_4^- , PO_4^{3-} , $NO_3^- + CO_3^{2-}$).

3. Изучение промежуточных радикальных продуктов радиолиза растворенных веществ

Несмотря на все возрастающее применение метода ЭПР в изучении промежуточных продуктов радиолиза, в литературе пока имеется всего лишь 2—3 работы, в которых более или менее детально исследованы промежуточные продукты превращения растворенных веществ. Спектры ЭПР ряда облученных замороженных водных растворов характеризуются чрезвычайной сложностью из-за наложения линий поглощения нескольких радикалов. Трудности идентификации радикальных продуктов по спектрам связаны еще и с тем, что в настоящее время нет пока данных о влиянии внутристекаллических полей на структуру этих спектров. Первые сообщения о сложных спектрах ЭПР, зарегистрированных в замороженных облученных кислотах (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$), относятся к 1954 г.^{36, 39}. В этих сообщениях отмечалось, что в спектре ЭПР облученной серной кислоты вблизи $g=2$ отчетливо проявляются две линии поглощения: узкая и широкая. Интенсивность линий зависит от концентрации кислоты: с разбавлением кислоты интенсивность узкой линии падает при соотношении H_2O :кислота = 2 : 1 эта линия исчезает вообще. Центральные линии ЭПР-спектров в случае кислот H_3PO_4 и $HClO_4$ значительно отличаются друг от друга и от линий серной кислоты. В спектре H_3PO_4 — две широкие линии, в то время как спектр облученной хлорной кислоты состоит из нескольких линий различной интенсивности и ширины. При разбавлении кислот все линии становятся более широкими. В серной кислоте, как было установлено, центральная линия сохраняется вплоть до температуры образца. Авторы подчеркивают, что сложный спектр линий служит препятствием для идентификации радикалов⁸. Ливингстон и Вайнбергер²⁴ указывают, что концентрация этих парамагнитных частиц намного превышает концентрацию атомов водорода. Несмотря на то, что атомы H исчезают при более низких температурах, они относительно инертны к рассматриваемым здесь радикальным продуктам. Далее в этой работе приводится любопытный экспериментальный факт. По мере облучения образца, содержащего кислоту, концентрация атомов возрастает; при достижении определенной дозы она достигает предельного значения. Однако при дальнейшем облучении образца ширина линий атомов H снова увеличивается. Это явление Ливингстон и Вайнбергер связывают с диполь-дипольным взаимодействием атомов H с другими парамагнитными частицами, имеющими неспаренный электрон. Если при этом учесть, что в ряде случаев $G(H)$ превышает величину, равную $2G(H_2)$ (в кислотах $HClO_4$ и H_3PO_4), то напрашивается вывод, что часть атомов H в этих условиях (температура жидкого азота) может, по-видимому, вступать в реакции с компонентами раствора с образованием радикальных продуктов. Введением таких акцепторов радикалов, как перекись водорода

* Интересно, что в чистой воде при 77° К $G(H)=0$, в то время, как $G(H_2) \sim 0,1$. Можно полагать, что молекулярный водород образуется при взаимодействии частиц, не регистрируемых методом ЭПР. Превышение выхода образования конечных молекулярных продуктов радиолиза над выходом образования промежуточных радикальных наблюдалось также и при изучении кинетики радиолиза растворенных веществ¹⁹.

и азотная кислота, можно регулировать реакции с участием атомов Н (например, реакции образования H_2). К сожалению, более подробных данных авторы не приводят.

В качестве возможного варианта образования одной из парамагнитных частиц в облученных растворах серной кислоты⁶⁵ Ливингстон и Вайнбергер предложили схему, аналогичную схеме Аллена для случая жидкой фазы, согласно которой радикалы OH образуют комплекс с кислотой, представляющий собой тоже радикал, но менее реакционноспособный, чем радикал OH.

В исследованиях по радиолизу замороженных растворов нитрата натрия, проведенных Молиным, Бубеном и автором настоящего обзора⁴², помимо идентифицированных основных продуктов радиолиза нитрата (радикалы NO_2 , HNO_3^-), зарегистрирован радикал, которому была приписана структура $OH \cdot NO_3^-$. Предполагалось (в качестве одного из возможных вариантов), что ион нитрата стабилизирует окислительную компоненту радиолиза воды, радикал OH (узкая линия поглощения, $g=2,015$), образуя комплексный радикал *. Исчезновение такого радикала наблюдается при температурах вблизи -100° , -90° . В щелочных растворах этот радикал не был обнаружен; вместо него образуется парамагнитная частица, спектр которой представляет более широкую линию с $g=2,04$. Этот спектр мог быть обусловлен присутствием радикала типа $O^- \cdot H_2O$, который под влиянием щелочи образуется по схеме $OH + OH^- = O^- \cdot H_2O$.

Линия поглощения с аналогичными спектральными характеристиками (g , ΔH) была зарегистрирована также в облученных замороженных растворах щелочи при $77^\circ K$ и приписана радикалу $O^- (nH_2O)$ ⁵⁰.

К выводу о возможности существования соединений типа «OH·кислота» в случае радиолиза системы $HClO_4-H_2O$ приходят также авторы работы⁴⁰. Они предполагают, что радикалы OH образуют комплекс с кислотой за счет участия в этом образования водородной связи. Автору настоящего обзора совместно с Яновой⁶⁰ удалось обнаружить, что положение линии поглощения в спектре ЭПР, отвечающей радикалу OH, стабилизированному анионами ClO_4^- , SO_4^{2-} и NO_3^- , зависит от природы аниона. При этом высказывается предположение, что g -фактор линии поглощения может выступать в качестве косвенной характеристики прочности связи OH... анион в ряду исследовавшихся кислородсодержащих анионов.

Группа исследователей⁴⁰ при изучении термостойкости радикальных продуктов радиолиза замороженной хлорной кислоты установила, что исчезновение как атомарного водорода, так и стабилизированных радикалов OH сопровождается накоплением в системе других, пока неидентифицированных радикалов.

Хенриксен при изучении радиолиза замороженных водных растворов глицина⁶¹ (220 kV рентг. лучи) проследил за превращением первичного радикального продукта радиолиза OH во вторичные радикалы. Вид спектра, характерный для радикала OH, записанный при температуре жидкого азота, значительно изменялся при отжиге образца около -90° в течение 15 сек. При дальнейшем отжиге образца при той же температуре спектр регистрируемых частиц принимал вид спектра, наблюдавшегося в облученном поликристаллическом глицине, и этот

* Было установлено, что образование этого радикала действительно связано с судьбой радикалов OH. Это было доказано тем, что при введении ничтожных количеств (0,1 M) активного акцептора радикалов OH, глицерина или этилового спирта, спектр обсуждаемого радикала в растворах $NaNO_3$ (1 M) отсутствовал¹⁹.

спектр не исчезал вплоть до температур, близких точке плавления раствора. Этот спектр, характеризующийся триплетной СТС, был приписан радикалам типа CH_2COO^- , $\overset{+}{\text{NH}_3}\overset{+}{\text{CHCOO}}^-$.

Как видно из приведенных данных, метод ЭПР в сочетании с другими физико-химическими методами исследования открывает большие возможности для изучения как реакций образования первичных продуктов радиолиза, так и дальнейших процессов их превращения, и таким образом позволяет непосредственно получить сведения о механизме радиационно-химических превращений в замороженных водных растворах.

* * *

Как показывает анализ данных по кинетике накопления радикальных продуктов радиолиза, в настоящее время нельзя еще считать, что механизм превращения образующихся продуктов радиолиза вполне ясен. Хотя и наблюдается известная аналогия между закономерностями образования конечных продуктов радиолиза в жидкых водных растворах и в твердых (замороженных, например, накопление продуктов превращения окислительной компоненты в зависимости от pH среды, влияние O_2 на выход накопления конечных продуктов и т. д.), следует учитывать изменения, происходящие в среде при переходе от одной фазы к другой (не говоря уже о влиянии температуры на скорость реакции). Более того, в самой замороженной фазе, как показывают данные, полученные различными методами исследования, изменение температуры приводит к существенным изменениям как в структуре образца, так и в кинетике накопления радикальных и молекулярных продуктов. Уже отмечалось, что степень кристалличности образца (величина кристаллов) влияет на радиолиз, возможно, в связи с тем, что основные реакции, зависящие от диффузии активных частиц, протекают на поверхностях этих кристаллов. Дальнейшие трудности в рассмотрении радиолитических эффектов связаны с необходимостью учитывать особенности межкристаллитной передачи энергии в поликристаллических образцах. Эти причины пока не позволяют количественно описывать радиолитические процессы в замороженных водных растворах (и тем более переносить результаты на жидкую fazу) и заставляют искать возможности для их выяснения при помощи данных различных методов исследования. Некоторые сведения об одновременном исследовании изменения ряда свойств замороженных растворов уже получены^{23, 66}. Так, исчезновение радикалов, различных по своей природе (метод ЭПР)²³, в области температур от -100 до -90° и изменения при этой же температуре структуры льда (рентгеноструктурный метод исследования)⁶⁷, метод изучения диэлектрических свойств⁶⁸ свидетельствуют, как полагают авторы²³, о взаимосвязи этих явлений. При более низких температурах, как показывают данные ЭПР и рентгеноструктурных исследований, также наблюдается аналогичное явление: исчезновение радикалов, образующихся при облучении льда, и изменение структуры последнего при $-160 \div -150^\circ$ ^{23, 40}. Авторы работы⁶⁹, изучавшие замороженные при различных температурах продукты, которые образуются в парах H_2O_2 и H_2O при электрическом разряде, пришли к выводу, что при переходе аморфного льда в кристаллический создаются условия, облегчающие протекание процессов рекомбинации вымороженных при более низкой температуре радикалов HO и HO_2 . Следует, однако, подчеркнуть, что рентгеноструктурные исследования обнаруживают различия в структуре льда (и эти различия, по-видимому, определяют то, какие ловушки радикалов и в каких температурных областях принимают участие в высвобождении активных продуктов), связанные не только с его

температурой, но зависящие также и от способа его образования (при быстром охлаждении воды или при конденсации пара)^{23, 67}. В связи с этим сопоставление данных различных методов исследования радиационно-химических превращений в замороженных образцах следует проводить для образцов льда, полученных в одинаковых условиях. Тем не менее, следует еще раз подчеркнуть существование определенной взаимосвязи некоторых свойств рассматриваемых систем, хотя условия образования льда и замороженных растворов различны. Так, из сообщений⁶⁶ и⁷⁰ очевидна связь фазовых переходов во льду и в замороженных водных растворах перекиси водорода: области гибели замороженных радикалов, образующихся из H_2O и H_2O_2 практически совпадают с точками фазовых переходов (-116° начало эндотермического перехода и -53° — экзотермический переход). Можно согласиться с предположением, высказанным некоторыми исследователями^{69, 70}, что в обоих случаях, независимо от способа приготовления льда, при изменении температуры происходит переориентация молекул воды и связанное с ней перераспределение водородных связей; следствием этого является изменение условий взаимодействия активных продуктов радиолиза, в частности радикальных.

В заключение подчеркнем некоторые основные закономерности, экспериментально установленные к настоящему времени, на которые при дальнейших исследованиях можно опираться: 1) в условиях низких температур наблюдается перемещение активных частиц, оказывающее влияние на выход образования продуктов радиолиза в замороженных растворах; 2) доказано образование радикалов Н и OH при радиолизе водных растворов; реакции этих частиц с растворенными веществами определяют характер превращения последних; 3) установлен факт стабилизации образующихся из воды радикалов анионами растворенных веществ, и исследовано влияние различных акцепторов радикалов на выход образования радикальных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Duane, O. Scheele, C. r., **156**, 466 (1913).
2. Actions chimiques et biologiques des radiations. Collection dirigée par M. Haissinsky, 1-я серия, 1955, стр. 115.
3. P. Bonet-Maugu, M. Lefort, Nature, **162**, 381 (1948).
4. P. Bonet-Maugu, M. Lefort, C. r., **226**, 1445 (1948).
5. M. Lefort, J. chim. phys., **47**, 624 (1950).
6. P. Günther, L. Holzapfel, Ztschr. phys. Chem., **B44**, 374 (1939).
7. А. Б. Таубман, Л. П. Янова, Р. С. Масловская, П. Я. Глазунов, ДАН, **134**, 397 (1960).
8. R. Livingston, J. Chem. Ed., **36**, 349 (1959).
9. J. A. Ghormley, A. O. Allen, ORNL-128, 1949; цит. по¹⁰.
10. J. A. Ghormley, A. C. Stewart, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2934 (1956).
11. A. C. Stewart, J. A. Ghormley, Rad. Res., **1**, 230 (1954).
12. М. Даниэльс, Дж. Вейс, Атомная техника за рубежом, 2, 60 (1959).
13. R. Bergeg. Proc. National Acad. Sci. U. S., **47**, 1434 (1961).
14. J. T. Allan, E. M. Hayon, J. Weiss, J. Chem. Soc., **1959**, 3913.
15. J. Kroh, J. W. T. Spinks, Roczn. Chem., **36**, 563 (1962).
16. M. Haissinsky, M. Lefort, J. chim. phys., **48**, 429 (1951).
17. В. А. Шарпатьй, Труды I Всес. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 112.
18. В. А. Шарпатьй, В. Д. Орехов, М. А. Проскурин, ДАН, **124**, 1279 (1959).
19. В. А. Шарпатьй, Ю. Н. Молин, ЖФХ, **35**, 1465 (1961).
20. В. А. Шарпатьй, Усп. химии, **5**, 665 (1961).
21. M. Cottin, J. chim. phys., **53**, 913 (1956).
22. Z. M. Bassq, P. Alexander, Fundamentals of radiobiology, London, 1955, стр. 49.
23. В. А. Шарпатьй, Г. А. Гольдер, Проблемы физической химии, **1959**, вып. 2., стр. 189.

24. R. Livingston, A. J. Weinberger, *J. Chem. Phys.*, **33**, 499 (1960).
 25. S. Siegel, L. H. Baum, S. Skolnik, J. M. Flournoy, *Tam же*, **32**, 1249 (1960).
 26. S. Siegel, L. H. Baum, S. Skolnik, J. M. Flournoy, *Tam же*, **34**, 339 (1961).
 27. J. A. Glasel, *Proc. National Acad. Sci. U. S.*, **48**, 491 (1962).
 28. L. I. Grossweiner, M. S. Matheson, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1654 (1952).
 29. L. H. Gray, *J. chim. phys.*, **48**, 172 (1951).
 30. M. A. Greenfield, A. Norman, P. M. Kratz, A. H. Dowdy, *J. Opt. Soc. Amer.*, **43**, 42 (1953).
 31. A. O. Allen, J. A. Ghormley, ORNL-128 (1948); цит. по ²⁸.
 32. W. M. Jones, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1974 (1952).
 33. J. A. Ghormley, *Tam же*, **24**, 1111 (1956).
 34. L. I. Grossweiner, M. S. Matheson, *Tam же*, **22**, 1514 (1954).
 35. E. C. Avery, L. I. Grossweiner, *Tam же*, **21**, 372 (1953).
 36. M. S. Matheson, B. Smaller, *Tam же*, **23**, 521 (1955).
 37. R. Livingston, H. Zeldes, E. H. Taylor, *Phys. Rev.*, **94**, 725 (1954).
 38. J. E. Nafe, E. B. Nelson, *Tam же*, **73**, 718 (1948).
 39. R. Livingston, H. Zeldes, E. H. Taylor, *Disc. Faraday Soc.*, **19**, 166 (1955).
 40. J. Kroh, B. C. Green, J. W. T. Spinks, *Canad. J. Chern.*, **40**, 413 (1962).
 41. B. Smaller, M. S. Matheson, E. L. Yasaki, *Phys. Rev.*, **94**, 202 (1954).
 42. Ю. Н. Молин, В. А. Шарпатьй, Н. Я. Бубен, *ДАН*, **128**, 1224 (1959).
 43. J. Kroh, B. C. Green, J. W. T. Spinks, *Nature*, **189**, 654 (1961).
 44. «Varian», *Science*, **128**, 623 (1958).
 45. L. H. Piette, R. C. Rempel, H. E. Weaver, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1623 (1959).
 46. S. Siegel, J. M. Flournoy, L. H. Baum, *Tam же*, **34**, 1782 (1961).
 47. H. N. Rexroad, W. Gordy, *Phys. Rev.*, **125**, 242 (1962).
 48. J. M. Flournoy, L. H. Baum, S. Siegel, *Contr. AF18* (603)—110, Nov. 1961; цит. по *N. Sci. Abstr.*, **16**, 367 (1962).
 49. J. M. Flournoy, L. H. Baum, S. Siegel, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2229 (1962).
 50. Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, В. И. Спицын, *ДАН*, **149**, 363 (1963).
 51. С. Д. Кайтмазов, А. М. Прохоров, А. Б. Ценципер, См.¹⁷, стр. 23.
 52. J. A. McMillan, M. S. Matheson, B. Smaller, *J. Chem. Phys.*, **33**, 609 (1960).
 53. M. S. Matheson, *Nucleonics* 4459, N 10, 57 (1961).
 54. B. Smaller, J. McMillan, 5-й Международный симпозиум по свободным радикалам, июль 1961, Унесала, Швеция, докл. 65.
 55. J. Kroh, B. C. Green, J. W. T. Spinks, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2201 (1961).
 56. J. Kroh, B. C. Green, J. W. T. Spinks, *Sci.* **133**, N 3458, 1082 (1961).
 57. J. M. Flournoy, L. H. Baum, S. Siegel, S. Skolnik, 4-й Международный симпозиум по свободным стабилизированным радикалам, 1959.
 58. J. M. Flournoy, S. Siegel, См.⁵⁴, докл. 19—I.
 59. R. C. Smith, S. J. Wyard, См.⁵⁴, докл. 66—I.
 60. В. А. Шарпатьй, К. Г. Янова, *ЖФХ*, **37**, 957 (1963).
 61. Th. Неприксен, *Nature*, **193**, 371 (1962).
 62. С. Д. Кайтмазов, А. М. Прохоров, *ЖФХ*, **34**, 227 (1960).
 63. R. C. Smith, S. J. Wyard, *Nature*, **186**, 226 (1960).
 64. J. E. Bennet, D. J. E. Ingram, M. C. R. Symons, P. George, J. S. Griffith, *Phil. Mag.*, **46**, 443 (1955).
 65. A. O. Allen, *Rad. Res.*, **1**, 85 (1954).
 66. В. С. Гурман, Е. И. Яковенко, В. И. Панисова, *ЖФХ*, **34**, 2372 (1960).
 67. E. F. Burton, W. E. Oliver, *Proc. Roy. Soc.*, **153**, 166 (1936).
 68. C. P. Smyth, C. S. Hichcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4631 (1932).
 69. R. L. Allen, F. S. Stone, *Nature*, **180**, 752 (1957).
 70. J. A. Ghormley, *J. Chem. Phys.*, **25**, 599 (1956).
 71. D. Schulte-Froehlinde, K. Eiben, *Naturforsch.*, **17a**, 445 (1962).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова