

УДК 537.57

ХИМИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

В. В. Болдырев и Л. И. Быстрых

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	948
2. Действие тепла, света и ионизирующих излучений на вещество	948
3. Методика эксперимента при проведении облучения	951
4. Методика изучения химических изменений, вызываемых излучением в твердых телах	952
5. Химические изменения, вызываемые излучением в неорганических ионных кристаллах	954
6. Влияние предварительного облучения твердых веществ на скорость топомических реакций	959

1. Введение

В последнее время значительно усилился интерес к изучению химических изменений в твердых телах, происходящих под действием ионизирующих излучений. Результаты этих исследований имеют особенно большие перспективы практического использования при поисках радиационно-устойчивых материалов для строительства атомных реакторов и установок и для интенсификации многих важных в практическом отношении реакций с участием твердых веществ. С этими вопросами приходится также сталкиваться при разработке технологии получения искусственных радиоактивных изотопов путем облучения твердых соединений в реакторе. Поэтому целесообразно сделать на основании накопленного экспериментального материала некоторые общие выводы относительно химических изменений в твердых веществах под действием излучений и их влияния на физико-химические свойства твердых веществ.

Накопленный экспериментальный материал настолько обширен и разнообразен, что нет возможности отразить его в кратком обзоре. Поскольку по действию излучения на металлы и полимерные материалы имеются достаточно полные обзоры¹⁻¹³, мы ограничимся лишь рассмотрением работ по химическим изменениям, происходящим под действием облучения в ионных кристаллах. Изменение физических свойств ионных кристаллов под действием облучения рассмотрено в работе¹⁴. Поэтому в настоящей статье мы также не будем затрагивать этого вопроса.

2. Действие тепла света и ионизирующих излучений на вещество

В отличие от тепловых и световых квантов, энергия которых меньше или, в лучшем случае, сравнима с энергией химических связей, энергия γ -квантов, электронов или тяжелых частиц, образующихся при радиоактивном распаде или в аппаратурных источниках излучения — ускорителях, на много, обычно на несколько порядков, больше энергии хи-

мической связи, и это определяет многие специфические стороны радиационно-химических процессов в твердой фазе, отличающие их от процессов фотолиза и термического распада.

При действии тепла на твердое вещество в решетке возникают колебания атомов, вызываемые большим количеством тепловых квантов; лишь немногие из них соответствуют высокоэнергетическому краю больцмановского распределения и могут приводить к разрыву химической связи. Тепловые кванты распределены при изотермических условиях равномерно по всему объему кристалла, и если бы только это определяло начало реакции термического распада, то она могла бы начаться в любом месте кристалла и кинетика ее описывалась бы уравнением 1-го порядка. Но различные места в кристалле неравноценны по реакционной способности. Поэтому разрыв связи происходит в тех местах решетки, где связь в данный момент в силу каких-то причин слабее, чем в других точках, и локализация начальных центров процесса термического разложения на дефектных местах кристалла обусловлена именно этим.

При разложении твердых веществ под действием видимого или ультрафиолетового света энергия светового кванта сравнима по величине с энергией химической связи, и в этом случае разложение твердого тела должно носить самый простой характер¹⁵. Так как поток света при облучении попадает прежде всего на поверхность кристалла, то, если химическое взаимодействие света с веществом и имеет место, оно локализуется главным образом на поверхности.

Джейкобс, Томпкинс и Янг¹⁶ на примере изучения кинетики фотолиза азидов бария показали, что, изменяя максимум длины волны приходящего излучения, можно добиться раздельного вступления в реакцию различных по активности участков поверхности кристалла. Так при $\lambda < 2600 \text{ \AA}$ фотолиз может происходить по всей поверхности кристалла. При условии $2600 < \lambda < 3300 \text{ \AA}$ фотолиз локализуется главным образом на дефектных местах решетки, и при $\lambda > 3300 \text{ \AA}$ фотохимический процесс может происходить лишь в том случае, если в кристалле азидов бария уже имеются зародыши металлического бария и процесс локализуется на границе раздела фаз исходное вещество — продукт фотолиза.

Процесс фотолиза обычно заканчивается, как только поверхность кристалла покрывается слоем продукта, защищающего более глубокие слои кристалла от действия света (если только при этом исключено дальнейшее развитие реакции термическим путем — за счет перехода энергии световых квантов в тепловую энергию¹⁷).

Скорость процесса фотолиза может зависеть как от вероятности перехода электрона в полосу проводимости, так и от возможности рекомбинации его с положительной дыркой.

Основные особенности процессов радиолиза твердых тел, отличающие их от процессов термического и фотохимического разложения, вытекают из того факта, что энергия, которую несет каждый γ -квант или заряженные частицы высоких энергий, намного (обычно на несколько порядков) больше энергии химической связи в твердом теле. Поэтому из общего запаса энергии на начальный отрыв или возбуждение электрона расходуется лишь ничтожная доля энергии, которую несет на себе γ -квант или тяжелая частица. Остальная же часть передается выбитым электронам при ионизации, испускается в виде γ -кванта с меньшей длиной волны при комптоновском рассеянии или же расходуется на смещение атомов или ионов из нормальных узлов решетки в междоузлия.

Распределение участков решетки, прореагировавших при взаимодействии излучения с веществом, зависит как от энергии и интенсивности, так и от вида излучения. В случае γ -излучения, например, облучение вызывает равномерное образование радиационных дефектов по всему объему вещества¹⁸. Облучение корпускулярными частицами приводит к преимущественной ионизации вещества вдоль трека частицы и поэтому к неравномерному распределению продуктов радиолиза как в объеме кристалла, так и по длине пути, который проходит частица в кристалле¹⁸. Длина свободного пробега частицы при этом зависит, во-первых, от энергии, и, во-вторых, от природы самой частицы.

Так как основные химические эффекты при радиационном изменении твердых тел под действием излучения высоких энергий (особенно при действии γ -квантов и электронов) производятся не самими бомбардирующими частицами, а вторичными электронами, энергия которых может изменяться в весьма широких пределах, выяснение количественных закономерностей в этом случае является весьма сложной задачей, даже если и начальное облучение производят монохроматическим излучением.

В отличие от действия света, в случае которого главными эффектами являются ионизационные эффекты, при действии излучений высоких энергий наряду с ионизационными эффектами могут происходить также и смещения ионов из нормальных узлов решетки в междоузлия. Соотношение между долями, приходящимися на ионизационные эффекты и эффекты смещения, зависит как от природы облучаемого материала, так и от вида и энергии излучения.

В конце трека частицы вследствие передачи ее энергии решетке происходит образование тепловых клиньев, представляющих локальные очаги в кристалле, в которых в течение короткого времени резко возрастает температура.

Возможность высокой концентрации энергии в небольшом участке кристалла при облучении его частицами высоких энергий и ионизирующей радиацией явилась основой попыток инициировать детонацию взрывчатых веществ путем их облучения. Однако, несмотря на большое число предпринятых исследований с использованием как бризантных, так и инициирующих взрывчатых веществ и различных видов излучения: γ -лучей, электронов, нейтронов, протонов, α -лучей, продуктов деления¹⁹⁻²⁸, --- попытки радиационного инициирования взрыва оказались неудачными (исключая случаи детонации нодистого азота под действием α -частиц и продуктов деления). По Боудену²⁹, это может быть объяснено тем, что центры разложения, возникающие при этом, недостаточны по размерам для возникновения локальных очагов разогрева, необходимых для перехода медленного термического разложения в детонацию.

Общим и основным при радиолизе твердых тел под действием излучений является то, что вероятность протекания процесса определяется не столько слабостью химических связей в отдельных местах решетки, как это имеет место при термическом разложении и при действии света, а тем, какие условия имеются для восстановления связи в решетке после того, как произошло ее нарушение. Эти условия могут быть связаны с самыми различными причинами, начиная от величины ионизационного потенциала катиона в случае реакций, происходящих в результате перехода электрона от аниона к катиону, и кончая свободным объемом в решетке ионной соли. Последний имеет особое значение, когда первичной стадией радиолиза является разрыв связей

внутри сложного иона, как это имеет место, например, при действии излучения высоких энергий на нитраты и перманганаты щелочных металлов³⁰⁻³⁴.

В первом случае механизм радиолиза кристалла будет аналогичен термическому распаду и действию света, во втором — может отличаться от него.

3. Методика эксперимента при проведении облучения

Методика эксперимента при проведении облучения и изучении продуктов радиолиза, с одной стороны, имеет много общего с экспериментальной методикой, используемой при изучении фотохимического и термического распада твердых веществ. С другой стороны, основные особенности радиолитических превращений в ионных кристаллах, отличающие их от процессов, происходящих под действием тепла и света, определяют в свою очередь и специфику методики экспериментального изучения химических изменений в твердых телах, вызванных действием облучения.

При внешнем облучении рентгеновскими лучами и γ -лучами образцы помещают в поле излучения в стеклянных или кварцевых ампулах³⁵⁻⁴² или в специальных сосудах, позволяющих регулировать состав и давление газа над веществом, а также проводить облучение при низких температурах^{34, 43-45}.

Аналогичным образом проводят облучение нейтронами и смешанным излучением в каналах реактора⁴⁶⁻⁴⁹.

Если изучают разложение под действием излучения радиоактивного изотопа, входящего в состав самой исследуемой соли, препарат просто выдерживают в течение определенного времени на воздухе или в вакууме^{50, 51}.

При проведении облучения электронами (β -излучением) приходится считаться с возможностью значительного ослабления потока электронов стенками сосуда, в котором находится облучаемое вещество. Поэтому в таких случаях облучение проводят либо в открытом сосуде⁵², либо, если необходимо провести облучение в вакууме или атмосфере инертного газа, делают в сосуде окошко, закрытое материалом, характеризующимся минимальной способностью поглощать электроны (например, бериллиевой или алюминиевой фольгой).

При облучении низкоэнергетическими электронами, которые получают при помощи аппаратных источников, вещество помещают в самое пространство аппаратного источника. Специальная установка, позволяющая производить облучение вещества потоком низкоэнергетических электронов, конструкция которой позволяет при помощи электромагнитного приспособления вводить разлагаемое вещество в электронный пучок между катодом и сеткой, описана в работе Грукока и Томпкина⁵³.

При применении электронов низких и средних энергий приходится в отличие от облучения γ -лучами учитывать, во-первых, большую вероятность неравномерного распределения продуктов радиолиза между объемом кристаллов и их поверхностью и, во-вторых, при больших интенсивностях электронного потока считаться с возможностью нагревания препарата в пучке электронов. Последнее может привести к термическому разложению образца одновременно с радиолизом, что существенно исказит результаты опытов. Влияние этого источника ошибок при проведении исследований по радиолизу в потоке электронов может быть в значительной степени уменьшено применением электронных ускорителей, работающих в импульсном режиме.

При бомбардировке тяжелыми частицами: ионами, протонами, дейтронами и α -частицами — приходится сталкиваться с теми же трудностями в еще большей степени. Кроме того, к ним добавляется в случае тяжелых частиц и ионов, получаемых при радиоактивном распаде, малая величина их пробега в воздухе, что заставляет проводить облучение либо в вакууме, либо проводить облучаемый объект в непосредственный контакт с источником излучения^{54–56}.

Возможность получения в аппаратурных источниках потоков частиц с большими энергиями позволяет иногда проводить облучение закрытых образцов через окошечко из фольги, но это связано со значительной потерей интенсивности в фольге.

Другим очень важным моментом в методике исследования является измерение поглощенной в образце дозы. При проведении исследования следует различать измерение полей доз или интенсивности источника излучения и измерение поглощенной в веществе дозы излучения, определяемой как энергия ΔE , поглощенная некоторым элементом тела с массой m или объемом v ⁵⁷.

Первое из указанных направлений весьма важно при конструировании и изготовлении изотопных и аппаратурных источников излучения, второе имеет особенно большое значение при изучении радиационно-химических процессов.

Измерение поглощенной дозы может быть проведено прямым и косвенным путем. Прямое измерение поглощенной дозы часто сопряжено с большими экспериментальными трудностями, а иногда и вообще неосуществимо. Обычно прямое измерение поглощенной дозы производят путем измерения ослабления потока энергии в веществе или путем измерения количества поглощенной энергии при помощи эталона, изготовленного из материала, имеющего такую же толщину и примерно такую же плотность, но не подвергающегося в данных условиях радиолизу. Так, например, Хилл^{34, 43–45} в своих исследованиях по действию рентгеновских лучей на ионные соли использовал в качестве такого эталона металлический диск такой же толщины, что и облучаемый кристалл. Этот диск помещали в калориметр. Поглощенную дозу рассчитывали на основании измерения температуры металлического диска по ходу облучения.

Измерение поглощенной дозы может быть произведено также путем определения поля дозы при помощи ферросульфатного или цериевого дозиметра с последующим вычислением дозы, поглощенной исследуемым веществом при учете различия в электронной плотности облучаемого вещества и дозиметрического раствора^{35–42}.

При облучении нейтронами для измерения поглощенной дозы вначале также промеряют интенсивность нейтронного потока, определяя через определенные промежутки времени удельную активность кобальтовой проволоочки, введенной в облучаемое пространство^{54, 55, 58}.

Интенсивность пучка электронов обычно может быть охарактеризована током, измеряемым в цилиндре Фарадея, или же может быть измерена обычным ферросульфатным дозиметром.

4. Методика изучения химических изменений, вызываемых излучением в твердых телах

Из особенностей процессов радиолиза в твердых телах при сравнении их с процессами термического и фотохимического разложения твердых тел, что было рассмотрено выше, вытекают и особенности ме-

тодики изучения химических изменений, происходящих в твердых телах при облучении.

Это должны быть методы, рассчитанные на быстрое определение весьма малых количеств продукта радиолиза, количество которого обычно может составлять лишь сотые и десятые доли процента от общего веса вещества и лишь в редких случаях при больших поглощенных дозах достигать нескольких процентов. Во-вторых, при изучении химических радиационных эффектов в твердых веществах следует учитывать характер распределения продуктов радиолиза в объеме кристалла, которое может быть различным в зависимости от вида и энергии используемого излучения. В третьих, следует учитывать возможность образования при радиолизе эффектов смещения помимо ионизационных эффектов. Эффекты смещения, которые обычно не приводят к химическим изменениям в кристалле, могут оказывать значительное влияние как на химические превращения, связанные с ионизацией и возбуждением электронов в твердом теле под действием излучения, так и на скорость протекания других физико-химических процессов с участием облученных твердых веществ (например, процессов термического распада).

Применяемые для изучения радиационно-химических реакций методы должны предусматривать возможность проследивать и эти эффекты.

Из применяемых в настоящее время методов изучения продуктов радиолиза может быть прежде всего отмечено растворение облученных кристаллов в воде и определение продуктов радиолиза из водного раствора обычными методами химического анализа, т. е. с использованием обычных приемов объемного микроанализа, или же с применением колориметрического, спектрофотометрического, потенциометрического и полярографического методов.

Если один из продуктов радиолиза является газом, то за ходом процесса можно следить, измеряя количество газа, выделившегося в результате реакции.

В отличие от термического и фотохимического распада твердых веществ, при которых разложение начинается с поверхности и газообразные продукты реакции выделяются сразу, радиолиз происходит во всем объеме кристалла, и при небольших степенях разложения газообразные продукты остаются в кристалле⁵²; поэтому для того чтобы определить их количество, необходимо выделить этот газ из объема кристалла.

Одним из обычно применяемых для этого методов является прогрев облученных образцов в вакууме⁴⁶ до температуры плавления или кристаллографического превращения. Однако при этом возможно получение завышенных данных за счет параллельного протекания термического распада соли, которое должно ускоряться в присутствии твердых продуктов радиолиза. Вместе с этим может понижаться и температура начала заметного термического распада соли⁵⁹⁻⁶¹.

В значительной степени искажения, связанные с прогревом образцов, устранены в методе исследования кинетики радиолиза, основанного на исследовании зависимости газовой выделенности от дисперсности кристаллов исследуемого вещества с последующей экстраполяцией газовой выделенности при определенной дозе к нулевым размерам кристаллов. Метод был разработан на примере изучения радиолиза хлорида бария и применен затем для изучения динамики радиолиза ряда других неорганических солей⁶²⁻⁶⁴.

Другим методом определения количества газа, образующегося в кристалле при радиолизе, является микрогазометрическая методика,

разработанная Хиллом⁶⁵ и основанная на измерении под микроскопом пузырька газа, выделяющегося при растворении небольшого точно взвешенного кристалла. Этот метод был использован для изучения радиолиза азидов щелочных металлов^{34, 43, 45}. Из идеи метода Хилла следует, что он применим только в том случае, если выделяющийся при радиолизе газ не реагирует и не растворяется в растворителе кристалла. Количество выделившегося газа может быть также прослежено по изменению веса кристаллов исследуемого вещества в ходе радиолиза⁶⁶ или изменению плотности кристаллов исследуемого вещества в ходе радиолиза⁴⁶.

Состав выделяющего при радиолизе газа может быть определен обычными методами газового анализа^{37, 46, 52} или масс-спектрометрически^{41, 46}.

Протекание процесса радиолиза можно проследить путем контроля за количеством и состоянием твердого продукта, образующегося в результате реакции. Если кристаллы исследуемого вещества бесцветны или слабоокрашены, а образующийся продукт сильно поглощает свет в видимой или УФ-области, для изучения динамики радиолиза, особенно в начальной стадии процесса, используют колориметрирование⁶⁷, фотометрирование⁶⁸⁻⁷⁰ и спектрофотометрирование облученных кристаллов^{44, 71-73}. Для изучения количества и структуры накопления новой фазы в ходе радиолиза, а также изменения степени дефектности кристалла при этом применяют также методы рентгеноструктурного^{18, 56, 59, 74-78} и электронографического исследования⁷⁹⁻⁸¹.

Для исследования природы начальных центров, образующихся при радиолизе ионных кристаллов в результате взаимодействия электронов и положительных дырок с ионными дефектами, и свободных радикалов, которые образуются при разрыве внутркристаллических связей в результате радиолиза, особенно большое значение приобрел метод электронного парамагнитного резонанса. Этот метод был использован в работах^{51, 60, 82-92} для изучения химических изменений в ионных кристаллах, вызванных облучением.

Из других физико-химических методов, применяемых для исследования облученных ионных кристаллов, могут быть отмечены также измерение теплоты растворения³⁸, термографическое и термогравиметрическое исследование кристаллов⁴², определение изменения ионной и электронной проводимости в кристаллах после их облучения⁵³, их магнитной восприимчивости^{46, 93, 94} и механических свойств⁷⁴.

5. Химические изменения, вызываемые излучением в неорганических ионных кристаллах

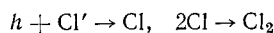
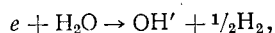
Характер и степень химических изменений в твердых ионных кристаллах зависят от вида и энергии излучения, а также от природы вещества, подвергаемого радиолизу.

Поглощение излучения приводит к ионизации и возбуждению электронных оболочек ионов, образующих решетку, а в некоторых случаях и к смещению их из нормальных узлов решетки в междоузлия. К химическим изменениям приводят в основном ионизационные эффекты; эффекты смещения влекут за собой чаще изменение физических свойств.

Для бинарных ионных солей типа галогенидов щелочных металлов действие ионизирующего излучения значительно зависит от величины ионизационного потенциала катиона, поскольку эта величина опреде-

ляет глубину потенциальных ловушек для захвата электронов на анионных вакансиях, который является начальной стадией радиолиза этих солей. Следствием образования F - и V -центров является образование внутри кристаллов металлических частиц и атомов галогенов, которые будут равномерно распределяться по объему кристалла в случае γ -излучения или располагаться в прилегающих к поверхности участках кристалла при действии корпускулярных частиц и электронов средних энергий.

О том, что при облучении этих кристаллов могут происходить химические изменения, свидетельствует происходящее при растворении этой соли подщелачивание раствора и образование газообразного галогена — факт, известный из самых ранних работ⁶⁵ по действию излучения за счет реакции первичных продуктов радиолиза с молекулами воды:



Вследствие обратимости дефектов скорость их распада увеличивается с повышением температуры и их концентрации, химические изменения при их образовании обычно невелики и не превышают, по данным Хилла⁹⁸, 0,1%.

Увеличение ионизационного потенциала катиона приводит к усилению необратимости процесса радиолиза и увеличению выхода продуктов, как это имеет, например, место при радиолизе галогенидов серебра⁷⁰ и кадмия⁹⁹ под действием рентгеновского, γ -излучения и электронов, во время которого достигаются гораздо большие выходы продуктов реакции при той же величине поглощенной дозы.

В случае ионных солей, образованных сложными анионами или катионами, могут проявляться специфические эффекты, связанные с разрывом химических связей внутри сложных ионов под действием излучения, который может происходить в этих случаях наряду с переносом электрона от аниона к катиону, обычно наблюдающимся в бинарных ионных кристаллах.

Из этого класса солей в наибольшей степени изучен радиолиз азидов, нитратов и перхлоратов.

Изучению радиолиза азидов посвящены работы Хилла, Грукока и Томпкинса, Свиридова и Бодена, исследовавших распад этих солей под действием рентгеновских лучей, излучения электронов и реакторного излучения^{18, 20, 29, 43, 53, 72, 74, 100–104}.

Во всех случаях происходит образование металлических зародышей и выделение свободного азота, выход которого может достигать 1—2,5%. При растворении облученных кристаллов азиды натрия происходит так же, как и в случае кристаллов галогенидов щелочных металлов, подщелачивание раствора, а за счет взаимодействия выделяющегося свободного водорода с азотом азид-иона образуются аммиак и гидразин⁹⁸.

Так же, как и в случае простых бинарных солей, радиационный выход и скорость радиолиза азидов становятся тем больше, чем больше ионизационный потенциал катиона. В этом же направлении увеличиваются устойчивость и необратимость химических изменений в твердых телах, вызванных действием излучения.

Примером другой группы солей, изменение которых под действием ионизирующего излучения изучено довольно подробно, являются нитраты. Облучение нитратов рентгеновскими лучами, γ -лучами и элект-

тронами, а также реакторным излучением, приводит обычно к отщеплению атома кислорода от нитрат-иона и превращению последнего в нитрит^{34-39, 41, 46, 52, 105, 106}. Кислород при этом остается захваченным в кристаллах и выделяется из них при растворении соли в воде или при нагревании ее до точки плавления или полиморфного перехода⁴⁶. По данным^{52, 98}, растворы облученных нитратов имеют более щелочную реакцию (рН от 9 до 10), чем это можно предположить, если учитывать только гидролиз образующегося нитрата.

Радиационный выход процесса зависит от возможности рекомбинации нитрат-иона с кислородом и будет тем большим, чем лучше условия для удаления атома кислорода из сферы действия иона NO_2^- . В связи с этим радиационный выход нитратов зависит при прочих равных условиях от величины свободного объема, представляющего разность между объемом элементарной ячейки в решетке кристалла и объемом образующих ее ионов^{30-32, 46}.

Было показано^{30, 31, 45}, что радиационный выход при радиолизе нитратов щелочных металлов тем выше, чем больше этот свободный объем при переходе от нитрата натрия к нитрату цезия. Такая же зависимость наблюдается и для нитратов щелочно-земельных металлов³². Замечим, что как в первом, так и во втором случае порядок химической устойчивости при радиолизе обратен порядку термической устойчивости для того же ряда солей^{107, 108}. Вероятно, это можно связать с тем, что термическая устойчивость нитратов определяется такими факторами, как, например, поляризационным воздействием катиона на анион, которые в случае радиолиза играют второстепенную роль. Аналогичная зависимость, как это следует из данных, полученных одним из нас совместно с Обливанцевым, и из данных, приводимых в работах Бойда с соавторами, наблюдается и для других солей, например, перманганатов³³ и броматов¹⁰⁹.

Как правило, влияние свободного объема является главным в тех случаях, когда изменения ионизационного потенциала при переходе в ряду солей невелики. При значительном изменении ионизационного потенциала его влияние, связанное, во-первых, с поляризующим действием, которое катион может оказывать на анион и, во-вторых, с изменением устойчивости центров захвата электрона — может стать главным, и тогда радиационная устойчивость будет изменяться в том же порядке, как и термическая. Так, например, величины свободного объема в нитратах серебра и натрия примерно одинаковы, а ионизационные потенциалы катионов в них различаются сильно (7,54 и 5,1 eV соответственно¹¹⁰). Поэтому радиационная устойчивость нитрата серебра гораздо меньше, чем нитрата натрия. То же самое обнаруживается при сравнении радиационной устойчивости нитратов стронция и свинца³².

При изучении радиационной устойчивости сложных ионных солей следует учесть и прочность связи внутри комплексного иона, разрываемой под действием γ -квантов или вторичных электронов. В качестве примера могут быть приведены данные по сравнению радиационных выходов хлората калия и нитрата калия при одних и тех же условиях облучения. Энергия связи $\text{Cl}-\text{O}$ в хлорате равна 2,38 eV, а энергия связи $\text{N}-\text{O}$ в нитрате — 3,65 eV.

Соответственно этому радиационный выход по кислороду составляет 4 моля O_2 на 100 eV в KClO_3 и 0,8 моля O_2 на 100 eV в KNO_3 ⁴⁶.

Наличие в нитрате кристаллизационной воды, как это показали данные Проскурнина и Баберкина, приводит к увеличению радиационного выхода как за счет радиолиза воды, так и за счет уменьшения ве-

роятности рекомбинации отщепленного при радиолизе кислорода вследствие взаимодействия с молекулами воды^{39, 40}.

При радиолизе хлоратов под действием излучений различных видов образуются кислород, хлорид, гипохлорит и перхлорат^{44, 46, 60, 61}. Первые три продукта образуются в результате распада хлорат-иона, а перхлорат-ион — в результате взаимодействия хлорат-иона с кислородом⁴⁴. Радиолиз твердого перхлората калия приводит к образованию хлорида и хлората⁴³. Хлорат-ион в ходе облучения может сам разлагаться на вышеперечисленные продукты.

Разложение твердых кристаллических солей было замечено также при их использовании в качестве мишеней для получения радиоактивных изотопов^{111–114}.

Оксалаты тяжелых металлов при облучении их выделяют окись углерода и углекислый газ^{49, 50, 56}, оксалат-ион при этом превращается в карбонат^{50, 56}, в некоторых случаях твердым продуктом радиолиза является окисел металла⁴⁹.

При исследовании радиолиза солей кислот хрома в твердом состоянии под действием нейтронного потока было установлено, что способность к радиационному восстановлению возрастает в ряду $K_2CrO_4 < K_2Cr_2O_7 < K_2Cr_3O_{10} < CrO_3$ ¹¹⁵.

Интересные закономерности получены при изучении радиолиза комплексных соединений. Вследствие сложности состава этих веществ распад их проходит в несколько стадий¹¹⁶. Степень разложения комплексных соединений зависит от состава ионов, входящих в состав как внутренней, так и внешней сферы. Так, для кристаллогидратов нитратов степень разложения больше, чем для безводных солей^{36, 39, 40}. Это явление может быть объяснено как следствие структурных изменений и влияния продуктов радиолиза воды^{39, 40}, а также за счет того, что поле диполей воды, отделяющих нитрат-ионы от катионов, слабее поля последних³⁶. При сравнении радиационной устойчивости различных комплексов платины (тетра- и гексахлороплатинатов¹¹⁷) оказалось, что при одинаковой внутренней сфере аммонийные соли разлагаются легче, чем калиевые. Комплексы, содержащие во внутренней сфере различные лиганды, разлагаются быстрее, чем соединения с одинаковыми лигандами; соединения двухвалентной платины разлагаются легче, чем четырехвалентной; *транс*-изомер разлагается легче, чем *цис*-изомер. Для оксалатных комплексов замечено, что более стойкими оказались комплексы четырехвалентного металла по сравнению с двухвалентными¹¹⁶.

На основании приведенного выше материала можно сделать вывод, что процесс радиолиза в одних случаях может идти по механизму, сходному с механизмом термического распада, в других отличается от него.

Когда закономерности радиолиза, термического и фотохимического распада одинаковы, как например, в случае оксалата серебра, распад которого идет, по-видимому, всегда за счет захвата выбитых излучением электронов междоузельными ионами серебра, факторы, увеличивающие термическую устойчивость, будут приводить к увеличению и радиационной устойчивости. Если же закономерности распада различны, следует искать способы повышения или, наоборот, уменьшения радиационно-химической устойчивости за счет факторов, специфичных для процесса радиолиза. Поэтому четкое знание того, каков механизм процесса радиолиза твердых ионных солей и какие факторы определяют протекание радиационно-химического процесса, совершенно необходимо при постановке вопроса об изыскании способов управления их радиационно-химической устойчивостью.

Большое влияние на скорость радиационно-химических процессов и выход продуктов радиолиза может оказать реальная структура кристалла, связанная с наличием в нем как макро-, так и микродефектов (ионных вакансий, междоузельных ионов, примесных ионов, дислокаций, границ блоков и т. д.). В связи с этим радиационно-химическая устойчивость ионных кристаллов в очень сильной степени может зависеть от способа получения кристаллов¹¹⁸, их деформации¹¹⁹⁻¹²¹, концентрации и вида примесей, вошедших в кристалл при его получении или обработке^{122, 123}.

Влияние дефектов в кристаллах на их радиационную устойчивость может быть более подробно рассмотрено на примере влияния, оказываемого примесями. Изменение радиационной устойчивости вследствие введения примесей отмечалось уже в ранних работах, посвященных действию излучения на ионные кристаллы (см. например,^{124, 125}), и было предметом исследований, проведенных позднее по изучению радиационной окрашиваемости ионных кристаллов, содержащих примеси. В ходе этих работ было показано, что влияние примесей на радиационную устойчивость может проявляться, во-первых, за счет изменения числа нарушений плотности дислокаций в кристаллах, происходящего в результате несоответствия радиусов и поляризационных свойств примесных ионов и замещаемых ими ионов решетки^{126, 127}. Во-вторых, примесные ионы, имеющие заряд, отличный от замещаемых ими ионов решетки, входя в нее, приводят к образованию в кристалле дополнительного числа катионных или анионных вакансий, или междоузельных ионов. Это также влечет за собой изменение радиационной устойчивости в сторону ее увеличения или уменьшения, в зависимости от вида образующихся вакансий и междоузельных ионов^{70, 128, 129}.

Наконец, изменение радиационной устойчивости ионных кристаллов может происходить в результате прямого захвата примесными ионами электронов и положительных дырок, как это наблюдается при введении некоторых примесей в кристаллы галогенидов щелочных металлов^{130, 131}.

Кроме рассмотренного нами подробно влияния дефектов в кристаллах, связанных с примесями, радиационная устойчивость зависит и от наличия в них других видов дефектов⁹⁸. Обычно наличие дефектов в кристаллах понижает радиационную устойчивость за счет участия точечных дефектов в электронных и ионных процессах, через которые происходит иногда радиационно-химическое разложение, большей вероятности распада экситонов, локализованных на дефектах и разрывах при этом химических связей внутри сложных ионов. Кроме этого, в дефектных областях увеличивается вероятность удаления отщепившихся в первичных стадиях радиолиза ионов, атомов или радикалов от места первичного разрыва связи и поэтому уменьшается «эффект клетки», приводящий к рекомбинации и имеющий в случае твердых веществ особенно большое значение⁹⁸.

По аналогии с тем, как это происходит при термическом разложении^{132, 133}, следует ожидать, что одни и те же дефекты будут оказывать различное влияние на скорость процесса радиолиза в зависимости от механизма реакции. Так, например, в работах^{69, 134} показано, что добавка ионов кадмия, генерирующая в решетке солей серебра катионные вакансии, при введении в оксалат серебра повышает его радиационную устойчивость, в то время как при введении этой же добавки в карбонат серебра, разложение которого происходит вследствие разрыва связей внутри карбонат-иона, радиационная устойчивость уменьшается⁶⁸.

6. Влияние предварительного облучения твердых веществ на скорость топохимических реакций

Так как накопление дефектов в кристаллах может приводить к изменению скорости топохимических реакций (как это уже давно отмечается в литературе по топохимии), причем влияние различного рода дефектов на скорость может быть различным в зависимости от механизма реакции, можно ожидать, что предварительное облучение твердых веществ излучением высоких энергий будет оказывать заметное и специфическое действие на скорость отдельных типов топохимических реакций.

Поскольку, по сравнению с остальными типами топохимических реакций, действие предварительного облучения в наибольшей степени изучено на реакциях термического разложения, мы остановимся на рассмотрении прежде всего этих реакций.

Влияние предварительного облучения на скорость последующего термического разложения отмечалось уже в самых ранних работах по изучению кинетики термического разложения. В настоящее время накоплен фактический материал, позволяющий сделать некоторые вполне определенные выводы о характере влияния облучения на скорость процессов термического разложения.

Одной из первых работ является работа Гарнера и Муна¹³⁵, которой установлено, что предварительное облучение азида бария γ -излучением, выделяющимся при распаде радия, ускоряет последующее термическое разложение этой соли. В более поздних работах по изучению влияния предварительного облучения различными видами радиации это же было показано на примерах разложения азидов, бария, облученного рентгеновскими лучами^{101, 136}, азидов лития, кадмия^{29, 137} и свинца¹³⁸, облученных γ -излучением и нейтронами, а также оксалатов ртути^{139, 140}, серебра^{101, 118, 140}, свинца¹⁴², никеля и меди⁷⁵.

Предварительное облучение γ -лучами, рентгеновскими лучами и нейтронами ускоряет последующее термическое разложение перманганатов калия¹⁴³, рубидия¹⁴⁴, цезия¹⁴⁵, бария¹⁴⁶ и серебра^{58, 147, 148}, карбоната серебра⁶⁸, бромата калия¹⁴⁹, бихромата аммония¹⁵⁰ и перхлората аммония^{42, 151, 152}.

Фримен и Андерсон¹⁵² сравнили характер образования начальных центров реакции при термическом разложении облученных и необлученных рентгеновскими лучами кристаллов перхлората аммония. Они обнаружили, что в то время, как у необлученных кристаллов реакция термического разложения происходит за счет образования зародышей на поверхности кристалла и дальнейшего их роста вглубь, образование зародышей при термическом распаде облученных кристаллов не ограничивается поверхностью, а происходит по всему объему кристалла.

В результате этих работ было установлено, что предварительное облучение ионизирующим излучением может значительно уменьшить время последующего термического разложения. Облучение γ - или рентгеновскими лучами вызывает в основном сокращение величины индукционного периода¹⁴³⁻¹⁴⁸. При термическом разложении перманганатов калия¹⁴³, рубидия¹⁴⁴ и цезия¹⁴⁵ было найдено, что t — длина индукционного периода и τ — поглощенная в веществе доза ионизирующего излучения, или время облучения, связаны хорошо воспроизводящейся простой зависимостью

$$\log \tau = kt + \text{const}$$

Аналогичная зависимость наблюдалась для сокращения индукционного

периода при термическом разложении азида бария, облученного рентгеновскими лучами¹³⁶.

Облучение нейтронами оказывает сильное влияние на весь ход процесса термического разложения в целом^{144, 153}, не ограничиваясь только начальной стадией, и это специфично для активирования термического разложения в случае облучения нейтронами.

Результаты действия облучения на скорость последующего термического разложения, идущего по ионно-электронному механизму, можно изменить путем введения добавок гетеровалентных ионов, генерирующих катионные или анионные вакансии, как это показано на примере влияния добавки кадмия на термический распад предварительно облученного оксалата серебра¹⁴¹.

Детальное изучение механизма действия добавки показало¹⁵⁴, что в то время, как при предварительном облучении оксалата УФ-светом введение добавки оказывает влияние как на процесс фотолиза, так и на термическое разложение, при предварительном облучении γ - и рентгеновскими лучами уменьшение эффекта происходит в основном за счет торможения процесса термического разложения в присутствии добавки.

В явлении действия излучения на скорость последующего термического разложения до сих пор осталось много нерешенных и неясных вопросов.

В некоторых случаях реакция термического разложения ускоряется только под действием нейтронов. Так, скорость термического разложения моногидрата стифната свинца¹⁵³ не изменяется при облучении γ -лучами и от источника Co^{60} при дозах порядка $1,8 \cdot 10^8 \text{ рад}$, но сильно увеличивается при облучении в канале реактора нейтронами уже при сравнительно небольших дозах.

То же самое имеет место при облучении нейтронами и γ -лучами дигидрата оксалата марганца¹⁵⁵. Причины этого явления, по мнению авторов работ^{155, 156}, связаны с тем, что большая часть радиационных нарушений, приводящих к увеличению скорости термического распада облученных веществ, вызвана явлениями смещения. В случае стифната свинца, например, эти смещения могут происходить как в результате упругих столкновений нейтронов с атомами углерода, входящими в состав стифнат-иона, так и вследствие реакции $\text{N}^{14} + n \rightarrow \text{C}^{14} + p$, также приводящей к разрушению стифнат-иона.

Неясно, в каких случаях можно ожидать уменьшения энергии активации в результате предварительного облучения. По данным работ¹⁴³⁻¹⁴⁸, предварительное облучение изменяет энергию активации последующего термического разложения перманганатов. В других случаях, например при изучении термического разложения оксалата серебра, облученного γ -лучами Co^{60} , получены данные, указывающие на отсутствие такого явления, а происходящее при этом изменение скорости связывается в основном с изменением величины предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса¹³⁴.

Вопрос о влиянии перерывов между временем, в течение которого проводится облучение, и временем термического разложения пока ясен не во всех деталях. С одной стороны, на примере таких веществ как азид бария, показано, что продолжительность такого перерыва влияет на скорость последующего термического разложения^{101, 136}. С другой стороны, согласно работам¹⁴³⁻¹⁴⁷, на термический распад облученных перманганатов металлов первой группы периодической системы, длительность перерыва между временем облучения и проведения термического распада не оказывает влияния, но зато весьма существенно то, когда был сделан перерыв: в течение индукционного

периода, в период самоускорения, или во время уменьшения скорости реакции после максимума.

В этой связи представляет интерес изучение скорости термического разложения непосредственно в момент облучения. В работе¹⁵⁷ было показано с использованием специально сконструированной установки¹⁵⁸, что облучение азида бария рентгеновскими лучами в момент термического разложения приводит к большему увеличению скорости реакции, чем при предварительном облучении.

Наряду с результатами опытов, о которых говорилось выше и согласно которым предварительное облучение может в сильной степени изменять скорость последующего термического разложения, известны вещества, на скорость термического распада которых предварительное облучение не оказывает активирующего действия, несмотря на то, что термический распад этих веществ протекает довольно легко. К числу таких веществ может быть отнесена окись серебра, предварительное облучение которой γ -лучами и нейтронами в широком интервале доз не изменяет скорости последующего термического разложения¹⁵⁹. То же самое имеет место и в случае термического разложения перхромата калия¹⁰¹.

Пока неясно, что может служить критерием того, что предварительное облучение будет оказывать влияние на скорость последующего термического разложения, а по вопросу о механизме активации разлагаемого твердого вещества в результате предварительного облучения имеются различные точки зрения.

Согласно одной из них, главную роль в повышении реакционной способности твердых веществ в результате предварительного облучения играют процессы возбуждения электронов и ионизации и, в конечном итоге, радиоллиз твердого вещества. Появляющиеся в решетке продукты радиолиза катализируют последующие химические реакции, в которые вступает облученное твердое вещество, в том числе и процессы термического разложения.

Согласно другой точке зрения, развиваемой в работах Пру с соавторами^{142–147, 159, 160}, основным результатом облучения является смещение ионов из нормальных узлов решетки в междоузлия. В ходе проведения последующего термического разложения при нагревании вещества происходит отжиг этих дефектов; выбитые в междоузлия ионы возвращаются в ранее покинутые ими узлы решетки. За счет выделяющегося при этом тепла происходит частичное разложение твердого вещества еще до наступления общего термического разложения. Вследствие деформации решетки исходного вещества на границе раздела исходное вещество — продукт реакции происходит ускорение термического разложения.

В первых своих работах по этому вопросу Пру¹⁶⁰ предположил, что это происходит вследствие упругих соударений комптоновских электронов, которые образуются в первичных актах взаимодействия излучения с веществом, с ионами решетки. Эта гипотеза, однако, не подтвердилась экспериментальными данными как других авторов^{33, 136, 148}, так и данными самого Пру¹⁶¹. Поэтому в работе¹⁶¹ он выдвинул новое предположение о том, что смещения в решетке могут происходить не за счет упругих столкновений электронов с ионами, а вследствие одного из возможных механизмов смещения, связанных с многократной ионизацией аниона в ионных кристаллах. Возможность такого рода смещений, даже когда энергия излучения невелика, показана в работах^{162–165} на примере щелочно-галлоидных кристаллов. Что же касается ионизационных эффектов, то они, согласно взглядам

Пру, могут проявляться на скорости последующего термического разложения главным образом посредством участия в процессах, приводящих к смещению ионов в решетке из нормальных узлов в междоузлия.

В работах^{166, 167} проведено критическое сопоставление этих двух точек зрения и показано, что увеличение скорости термического разложения при облучении твердых солей не может быть сведено только к эффектам смещения, а в значительной степени связано с каталитическим действием продуктов радиоллиза, образующихся в решетке кристалла за счет ионизационных эффектов.

Основные возражения против механизма Пру коротко сводятся к следующему.

1. Согласно механизма Пру в его первоначальном варианте, облучение твердого вещества γ -квантами и электронами с энергией ниже пороговой не должно вызывать смещений и поэтому не будет оказывать ускоряющего действия на скорость последующего термического разложения. Это противоречит экспериментальным данным, согласно которым облучение может вызывать значительный кинетический эффект, несмотря на то, что энергия его гораздо меньше пороговой^{33, 136, 148}. Привлечение представлений о смещениях в результате многократной ионизации аниона, в известной степени снимая некоторые возражения против теории Пру, тем не менее полностью не устраняет их. Если предположить, что смещения, приводящие к активации твердого вещества, происходят в результате многократной ионизации аниона и последующего выталкивания образующегося в результате этого положительно заряженного остатка из узла решетки, следует полагать, что наиболее чувствительными к излучению будут те соли, в которых больше эффективный заряд катиона или, иными словами, больше степень ионности связи между катионом и анионом. В соединениях с большей долей гомеополлярной связи вероятность выталкивания аниона, получившего положительный заряд, должна быть меньшей, а устойчивость к действию излучения поэтому большей. Если бы это было так, следовало ожидать, например, что перманганат калия должен быть более чувствителен к облучению, чем перманганат серебра. Это противоречит экспериментальным данным, согласно которым наблюдается как раз обратное³³.

2. Точно также внушает сомнения и правильность другого критерия, который, по мнению Пру, определяет чувствительность реакций термического разложения к предварительному облучению — применимость для описания кинетики термического распада уравнения Пру — Томпкинса. Известно, что применимость того или иного кинетического уравнения еще не может служить критерием протекания химического процесса в твердом теле по тому или иному механизму. Кроме того, известны и прямые экспериментальные данные, указывающие на то, что реакция, не укладывающаяся в рамки цепного механизма и не описываемая уравнением Пру — Томпкинса, тем не менее значительно ускоряется в результате предварительного облучения⁶⁸.

О том, что при радиоллизе ионных солей эффекты смещения играют не главную, а второстепенную роль, свидетельствуют, наряду с приведенными выше данными, результаты работы Хеннига, Лиса и Матесона⁴⁶. Эти авторы провели сравнительное изучение радиоллиза нитрата калия при облучении быстрыми нейтронами, теряющими большую часть своей энергии в твердом теле в результате эффектов смещения, и электронами, энергия которых была взята ниже порогового значения, необходимого для того, чтобы вызывать эффекты смещения. Было

установлено, что в обоих случаях радиационный выход примерно одинаков.

Это подтверждают и расчеты⁵⁴, согласно которым число смещений, произведенных каждым осколком деления урана в кристаллах нитрата калия, на два порядка меньше числа разложившихся нитрат-ионов, отнесенных к одному осколку деления.

Более вероятна точка зрения, согласно которой активация твердого вещества происходит в результате появления в кристаллической решетке после облучения различных дефектов и включений продуктов радиолитического разложения. Образование включений продукта радиолитического разложения в решетке будет происходить в основном за счет захвата электронов, выбитых излучением в полосу проводимости, анионными вакансиями, междоузельными катионами, находящимися в особых точках кристалла (например, на линиях дислокаций), примесными ионами и т. д., т. е. за счет ионизационных эффектов.

Эффекты смещения, в результате которых может измениться концентрация ионных дефектов, также могут оказывать влияние на скорость последующего термического разложения облученных веществ. Иногда они могут играть при этом и главную роль, как это имеет место, например, при влиянии, оказываемом предварительным облучением нейтронами, на термический распад стифната свинца¹⁵⁶ и дигидрата оксалата марганца¹⁵⁵.

Можно считать поэтому, что, в общем, в повышении химической активности твердых веществ в результате их предварительного облучения могут принимать участие как ионизационные эффекты, так и эффекты смещения. В большинстве случаев, особенно при использовании для облучения электромагнитного излучения и тяжелого корпускулярного ионизирующего излучения, основная роль, по-видимому, должна принадлежать ионизационным эффектам.

Наряду с реакциями термического разложения, предварительное облучение может существенно изменять скорость реагирования ионных кристаллов и в топохимических реакциях других типов.

Показано, что в результате предварительного облучения протонами увеличивается скорость восстановления окиси никеля водородом^{168, 169} при низких температурах и скорость растворения окиси железа в соляной кислоте¹⁷⁰. Облучение изменяет адсорбционную способность и другие физико-химические свойства ионных кристаллов^{171, 172}.

Механизм изменения реакционной способности в этих веществах вследствие облучения, по-видимому, аналогичен механизму влияния облучения на скорость последующего разложения и сводится к накоплению дефектов в кристаллах облучаемого вещества под действием излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Бовей, Действие излучения на полимеры, ИЛ, 1959.
2. В. Л. Карпов, Сб. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Изд. АН СССР, 1955.
3. Дж. Динс, Дж. Виниярд, Радиационные эффекты в твердых телах, ИЛ, М., 1960.
4. Влияние ядерных излучений на материалы. Сб. статей под ред. Дж. Хервуда, Судпромгиз, Ленинград, 1961.
5. М. Гайсинский, Ядерная химия и ее приложения, ИЛ, 1961.
6. Дж. В. Глен, Усп. физ. наук, **60**, 3 (1956).
7. Ф. Зейц, Д. Келлер, Материалы международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955, **7**, 747 (1958).
8. F. Seitz, J. Koheler, Solid. State Physics, **2**, 307 (1956).
9. Г. Н. Кинчин, Р. С. Пиз, Усп. физ. наук, **60**, 590 (1958).

10. K. A. Dugdale, Reports Conference on Defects on Crystalline Solids, Bristol, 1954; Phys. Soc. London, **1955**, 246.
11. В. В. Галаванов, Физика твердого тела, **1**, 432 (1959).
12. Д. Варли, См.⁷, стр. 780.
13. F. Seitz, Disc. Faraday Soc., **5**, 271 (1949).
14. Б. В. Будылин, А. А. Воробьев, Действие излучений на ионные структуры, Госатомиздат, 1962.
15. Р. Герни, Н. Мотт, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
16. P. Jacobs, F. Tompkins, D. Young, Disc. Faraday Soc., **1959**, 234.
17. P. Eggert, Proc. Roy. Soc. A **246**, 216 (1958).
18. D. F. Keating, S. Krasner, J. Phys. Chem. Solids, **20**, 253 (1961).
19. H. Muraour, A. Ertand, C. r., **237**, 700 (1953).
20. F. Bowden, K. Singh, Proc. Roy. Soc., A **277**, 30 (1954).
21. H. Kahlmann, V. Schrankler, Naturwiss., **21**, 379 (1933).
22. J. Henderson, Nature, **109**, 149 (1922).
23. H. Rosenwasser, US. Atomic. Energy. Comm., ORNL, **1955**, 1720.
24. H. Poole, Sci. Progr. Roy. Dubl. Soc., **17**, 93 (1922).
25. P. Fabry, C. Magnan, H. Muraour, C. r., **209**, 436 (1939).
26. F. B. Flanagan, Nature, **181**, 42 (1958).
27. E. Feenberg, Phys. Rev., **55**, 980 (1939).
28. J. Kaufman, Proc. Roy. Soc., A **246**, 219 (1958).
29. F. P. Bowden, A. D. Yoffe, Fast Reactions in Solids, London. Butterworths, Sci. Publ., 1958.
30. А. С. Баберкин, Проблемы физической химии, вып. 1—2, Москва, Госхимиздат, 1959, стр. 163.
31. J. Cunningham, H. Heal, Nature, **179**, 1021 (1957).
32. А. С. Баберкин, ЖФХ, **35**, 273 (1961).
33. В. В. Болдырев, А. Н. Обливанцев, Кинетика и катализ **3**, 887 (1962).
34. J. Cunningham, H. Heal, Trans. Faraday Soc., **54**, 1355 (1958).
35. L. Lamar, Nuclear. Sci. Abstracts, **9**, 5913 (1955).
36. C. Hochanadel, F. Davis, J. Chem. Phys., **27**, 333 (1957).
37. E. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 4460 (1958).
38. J. Forten, E. Johnson, J. Phys. Chem. Solids, **18**, 218 (1960).
39. А. С. Баберкин, М. А. Проскурнин, ДАН, **121**, 492 (1958).
40. А. С. Баберкин, ДАН, **126**, 591 (1959).
41. T. Schizai, M. Nishikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 879 (1959).
42. E. Freeman, D. Anderson, J. Phys. Chem., **63**, 1344 (1959).
43. H. Heal, Can. J. Chem., **31**, 1153 (1953).
44. H. Heal, Там же, **37**, 979 (1959).
45. H. Heal, Там же, **31**, 91 (1953).
46. G. Hennig, R. Lees, M. Matheson, J. Chem. Phys., **21**, 664 (1953).
47. L. Sharman, K. McCallum, Там же, **23**, 597 (1957).
48. G. Boyd, I. Cobble, S. Wexler, J. Am. Chem. Soc., **74**, 237 (1952).
49. D. Young, J. Chem. Soc., **1960**, 4533.
50. В. В. Фомин, Р. Е. Картушева, Т. И. Руденко, Атомная энергия, **1956**, № 3, 117.
51. B. B. Bleaney, W. Hayes, P. Liewellyn, Nature, **179**, 140 (1957).
52. A. Allen, J. Chormley, J. Chem. Phys., **15**, 208 (1957).
53. G. Grocock, F. Tompkins, Proc. Roy. Soc., A **233**, 267 (1954).
54. D. Hall, G. Walton, J. Inorg. Nuclear. Chem., **6**, 288 (1958).
55. D. Hall, G. Walton, Там же, **10**, 215 (1959).
56. B. Z. Stech, Naturwiss., **7a**, 175 (1952).
57. Р. Егер, Дозиметрия и защита от излучений, Госатомиздат, 1961.
58. Disc. Faraday Soc., **31**, 243 (1961).
59. В. В. Болдырев, Труды I Всес. совещ. по радиационной химии, М. 1958, стр. 174.
60. А. С. Баберкин, Там же, стр. 167.
61. А. С. Баберкин, М. А. Проскурнин, В. Д. Орехов, Сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд. АН СССР, 1958, стр. 186.
62. И. М. Блаунштейн, С. В. Стародубцев, Изв. АН Уз. ССР, Серия физ.-мат. наук, **1960**, 5.
63. И. М. Блаунштейн, С. В. Стародубцев, Там же, **1961**, 4.
64. И. М. Блаунштейн, Автореферат кандид. диссертации, Ташкент, 1961.
65. H. Heal, Nature, **172**, 30 (1953).
66. А. К. Трапезников, Журн. прикл. физики, **5**, 38 (1928).
67. А. К. Трапезников, Там же, **3**, 41 (1927).
68. Ю. А. Захаров, В. В. Болдырев, Л. А. Алексеенко, Кинетика и катализ, **2**, 365 (1961).

69. В. В. Болдырев, Ю. А. Захаров, В. И. Ерошкин, А. Б. Тронов, Труды II Всес. совещ. по радиационной химии, Москва, 1962, стр. 693.
70. E. Jeltische, Ann. Phys., 7 [2], 1 (1958).
71. P. Prinsheim, J. Chem. Phys., 23, 369 (1955).
72. H. G. Heal, J. Pringle, J. Phys. Chem. Solids, 15, 261 (1960).
73. H. Prosenwasser, R. Dreyfuss, P. Levy, J. Chem. Phys., 24, 184 (1958).
74. G. Todd, E. Parry, Nature, 186, 4724, 543 (1960).
75. В. А. Гордеева, Е. В. Егоров, Г. М. Жаброва, Б. М. Каденац, М. Я. Кушнерев, С. З. Рогинский, ДАН, 136, 1364 (1961).
76. P. Taylor, J. Chem. Educ., 36, 8 (1959).
77. M. T. Robinson, G. E. Klein, J. Phys. Chem., 61, 1004 (1957).
78. J. M. Luthza, J. Padmanabhan, J. Scient. Inst. Res., 19, 406 (1960).
79. J. Trillat, N. Terao, L. Tertain, C. r., 242, 1294 (1956).
80. J. Trillat, N. Terao, L. Tertain, Sci. Ind. Photogr., 27, 109 (1956).
81. J. Trillat, J. Chim. Phys., 53, 570 (1957).
82. Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, ИЛ, М., 1961.
83. J. C. Kemp, J. Chem. Phys., 33, 1269 (1960).
84. C. A. Hutchinson, Phys. Rev., 15, 1769 (1949).
85. E. E. Schneider, T. S. England, Physica, 17, 221 (1951).
86. M. Tinkham, A. T. Kip, Phys. rev., 83, 657 (1951).
87. W. Link, McDowel, Molecular Phys., 4, 343 (1961).
88. W. Ard, J. Chem. Phys., 23, 1967 (1955).
89. G. Pake, Sci. American, 199, 58 (1958).
90. J. Ciccarello, M. Palmavittorelli, M. Palma, Phyl. Mag., 5, 55, 723 (1960).
91. W. Känzig, J. Phys. Chem. Solids, 17, 1/2, 88 (1960).
92. J. S. Hyde, E. S. Freeman, J. Phys. Chem., 65, 1636 (1961).
93. С. В. Стародубцев, И. М. Блаунштейн, См.⁶⁹, стр. 683.
94. F. Duhamel, C. r., 237, 1684 (1953).
95. C. Doelter, Das Radium und die Färben. Einwirkung des radiums und Ultra-violetter Strahlen auf organische und anorganische Stoffe sowie auf Mineralien, Dresden, Steinkopf, 1910, стр. 55.
96. М. Насшайло, D. Offerton, J. Chem. Phys., 21, 552 (1953).
97. М. Насшайло, D. Offerton, P. Schwed, J. Chem. Phys., 21, 1434 (1953).
98. H. G. Heal, Atomics and Atomic Technology, 6, 241 (1955).
99. S. Suzuki, Ztschr. anorg. allg. Chem., 286, 288 (1956).
100. H. G. Heal, Trans. Faraday Soc., 53, 210 (1957).
101. В. В. Свиридов, Автореферат канд. диссертации, Минск, 1955.
102. П. Гюнтер, Л. Лепинь, К. Андреев, Сборник статей по теории взрывчатых веществ. Оборонгиз, 1940.
103. P. Günter, L. Lepin, K. A. Andreev, Ztschr. Electrochem, 36, 218 (1930).
104. В. Н. Краусе, Ztschr. Kristallogr., 115, 413 (1961).
105. J. Cunningham, J. Phys. Chem., 65, 628 (1961).
106. S. R. Mohanty, J. Sci. Ind. Res., A 21, 247 (1962).
107. Л. А. Алексеенко, Труды Томского гос. ун-та, сер. хим., 126, стр. 20 (1954).
108. Л. А. Алексеенко, Сб. научных работ ин-та химии АН БССР, 1956, в. 5 (1), 36.
109. G. E. Boyd, E. Graham, Q. Larson, J. Phys. Chem., 66, 300 (1962).
110. В. И. Перельман, Краткий справочник химика. Госхимиздат, 1954, стр. 23.
111. J. Hoffman, Akad. Wiss. Ber., 146, 421 (1937).
112. R. Williams, J. Phys. Coll. Chem., 52, 603 (1948).
113. D. Christian, D. Martin, Phys. rev., 80, 1110 (1950).
114. D. Hoffman, D. Martin, J. Phys. Chem. 56, 1097 (1952).
115. G. Harbottle, A. G. Maddock, J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 249 (1958).
116. Л. П. Сохина, А. Д. Гельман, Журн. неорг. химии, 5, 1013 (1960).
117. В. И. Спицын, Е. И. Пирогов, А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, ДАН, 132, 406 (1960).
118. В. В. Свиридов, Ученые записки Белгосуниверситета им. В. И. Ленина, 1958, в. 42, сер. хим., 233.
119. J. Paparian, J. Phys. Chem. Solids, 21, 81 (1961).
120. W. Waidelick, W. von Osten, H. Prisl, Naturwiss. 48, 449 (1961).
121. A. J. Forty, Phyl. Mag., 5, 787 (1960).
122. J. H. Schulman, J. Phys. Chem., 57, 749 (1953).
123. W. Hayes, J. Appl. Phys. Suppl., 33, 320 (1962).
124. E. Jahoda, Wiener Ber., 193, 675 (1926).
125. A. Smakula, Ztschr. Phys., 59, 603 (1930).
126. W. T. Barret, Цит. по ¹²².

127. Е. К. Завадовская, И. Я. Мелик-Гайказян, М. Н. Трескина, Труды Юбилейной конф. по физ.-хим. анализу (100-летие со дня рождения Н. С. Курнакова) Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1962.
128. H. W. Etzel, *Phys. Rev.*, **87**, 906 (1952).
129. J. H. Schulman, R. I. Günter, R. W. Kirk, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1966 (1952).
130. H. Pick, *Ann. Physik*, **114**, 3573 (1939).
131. H. Pick, Там же, **114**, 127 (1939).
132. В. В. Болдырев, *Кинетика и катализ*, **1**, 203 (1960).
133. В. В. Болдырев, Докторская диссертация, Томск, 1961.
134. В. В. Болдырев, Ю. А. Захаров, В. И. Ерошкин, В. М. Лыхин, Л. А. Вотинова, Э. Н. Гильберт, Г. Г. Савельев, Г. В. Иванов, Тезисы докладов на конференции «Изменение свойств материалов под действием излучения», Томск, 1961, стр. 17.
135. W. E. Garner, I. Moon, *J. Chem. Soc.*, **1933**, 1938.
136. Б. В. Ерофеев, В. В. Свиридов, Сб. научных работ ин-та химии АН БССР, **6** (1), 113 (1956).
137. F. P. Bowden, K. Singh, *Proc. Roy. Soc.*, **A 227**, 22 (1954).
138. M. Groosock, Там же, **A 246**, 225 (1958).
139. Е. С. Осиновик, Автореферат диссертации, Минск, 1952.
140. E. Prout, F. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 148 (1947).
141. В. В. Болдырев, Ю. А. Захаров, В. И. Ерошкин, М. С. Соколова, ДАН, **129**, 365 (1959).
142. P. J. Herley, E. G. Prout, *Nature*, **184**, 445 (1959).
143. E. G. Prout, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7**, 388 (1958).
144. P. J. Herley, E. G. Prout, Там же, **16**, 16 (1960).
145. P. J. Herley, E. G. Prout, *J. Chem. Soc. Nov.*, **1959**, 3300.
146. E. G. Prout, P. J. Herley, *J. Phys. Chem.*, **65**, 208 (1961).
147. E. G. Prout, M. J. Soull, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 232 (1959).
148. В. В. Болдырев, Э. Н. Пинаевская, А. В. Болдырева, Ю. А. Захаров, В. П. Конышев, *Кинетика и катализ*, **2**, 184 (1961).
149. J. Jock, *Reactivity of Solids* (4th International Symposium, Amsterdam, 1960), 1961, стр. 334—344.
150. J. Simpson, D. Taylor, D. Anderson, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2378.
151. E. S. Freeman, D. A. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1727 (1960).
152. E. S. Freeman, D. A. Anderson, Там же, **65**, 1662 (1961).
153. T. B. Flanagan, *Nature*, **181**, 4601 (1958).
154. Ю. А. Захаров, В. В. Болдырев, В. М. Лыхин, Л. А. Вотинова, А. Х. Брегер, ДАН, **145**, 122 (1962).
155. T. B. Flanagan, Kom-Chang Hwan, *J. Phys. Chem.*, **66**, 926 (1962).
156. T. B. Flanagan, *J. Phys. Chem.*, **66**, 416 (1962).
157. В. В. Болдырев, А. И. Скорик, Тезисы II совещания по физике щелочно-галогидных кристаллов, Рига, 55, 19—24 июня 1961.
158. А. И. Скорик, В. В. Болдырев, *ЖФХ*, **35**, 1370 (1961).
159. P. Herley, E. G. Prout, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1540 (1960).
160. E. G. Prout, *Nature*, **183**, 884 (1959).
161. E. G. Prout, P. J. Herley, *J. Phys. Chem.*, **66**, 961 (1962).
162. R. Smoluchowski, D. A. Wiegand, *Disc. Faraday Soc.*, **31**, 165 (1961).
163. J. Durup, R. L. Platzman, Там же, **31**, 710 (1961).
164. J. Varley, *Nature*, **174**, 886 (1954).
165. R. E. Howard, S. Vosko, R. Smoluchowski, *Phys. Rev.*, **122**, 1406 (1961).
166. В. В. Болдырев, *ЖФХ*, **35**, 950 (1961).
167. В. В. Болдырев, Труды 2-го Всесоюзного совещания по радиационной химии, М., 1962, стр. 42—47.
168. M. T. Simand, R. Smoluchowski, T. Spilners, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1630 (1958).
169. M. T. Simand, R. Smoluchowski, *Phys. Rev.*, **99**, (6), 1891 (1955).
170. M. T. Simand, R. Smoluchowski, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1961 (1955).
171. В. И. Спицын, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1325.
172. И. М. Пронман, В. А. Шалашов, А. Х. Брегер, ДАН, **133**, 825 (1960).

Томский политехнический ин-т
им. С. М. Кирова
Томский гос. университет
им. В. В. Куйбышева