

УДК 541.15

НЕКОТОРЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ  
В РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ*Юдифф М. Носверзи и А. Дж. Свонлоу \**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	2251
II. Развитие экспериментальных исследований . . . . .	2252
III. Физико-химические процессы . . . . .	2253
IV. Радиационная чувствительность . . . . .	2254
V. Радиолиз органических и других соединений . . . . .	2255
VI. Вода и водные растворы . . . . .	2259
VII. Дозиметрия . . . . .	2267
VIII. Полимерные системы . . . . .	2272

## I. ВВЕДЕНИЕ

В обзоре делается попытка охватить некоторые достижения в радиационной химии к настоящему времени (январь 1963 г.) и указать, в каких направлениях можно ожидать развития этой области в будущем. Наиболее значительным результатом до сих пор является колossalное расширение объема исследований, особенно начиная с 1945 г. По радиационной химии выпущено много книг<sup>1-14</sup> и регулярно публикуются обзоры<sup>15-16</sup>; ежегодно появляется несколько сот статей.

Развитие этой области значительно превосходит развитие какой-либо обычной отрасли науки. Это вызвано частично необходимостью создания радиационно-стойких материалов для использования в реакторах и других устройствах, работающих в условиях воздействия больших доз излучений высокой энергии. Этот аспект проблемы рассматривался во многих работах, включая труды Конференции Объединенных Наций по мирному использованию атомной энергии (1955 и 1958 гг.) и составит часть программы Женевской Конференции в 1964 г. В вышедшей недавно книге по облучению органических веществ также уделяется внимание этому аспекту<sup>17</sup>. Действие излучения на коррозию металлов рассмотрено в<sup>18</sup>. Другой причиной для развития области в целом является стремление найти новые промышленные процессы с использованием излучений. Этот аспект был обсужден на конференциях Международного агентства по атомной энергии в Варшаве (1959) \*\* и Зальцбурге (1963 г.) \*\*\* и освещался в ряде обзоров<sup>19-22</sup>. Кроме того, еще со времени открытия ионизирующих излучений Беккерелем и Рентгеном, предпринимались попытки понять химические основы действия излучения на биологические системы.

\* J. M. Nosworthy, A. J. Swallow, Atomic Energy Review, 2, № 1, 35-64 (1964). Перев. с англ. А. Х. Брегера и С. И. Берестецкой под ред. И. В. Верещинского.

\*\* Труды опубликованы под названием «Application of Large Radiation sources in Industry», IAEA, Vienna, 1959.

\*\*\* Труды опубликованы под названием «Industrial Uses of Large Radiation Sources», IAEA, Vienna, 1962.

Исследование всех этих вопросов невозможно без изучения основ действия излучения на химические системы. Выяснилось, что эти основы сами по себе представляют научный интерес, подобно тому, как это имеет место в родственной области, изучающей действие излучения на неорганические твердые тела. Пожалуй, именно продолжавшиеся плодотворные исследования основ радиационной химии обусловили развитие области в целом. В данном обзоре основное внимание сосредоточено на фундаментальных вопросах радиационной химии.

## II. РАЗВИТИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Одно из первых открытий заключалось в том, что небольшие количества примесей в облучаемой системе могут оказывать очень большой эффект. Например, присутствие растворенного кислорода приводит к существенным различиям в процессах, протекающих в облучаемой системе. Самые первые исследователи не всегда это отмечали. Даже теперь, когда используются вещества очень высокой степени чистоты, все же имеются затруднения, связанные с тем, что вещества, образующиеся в результате облучения, сами являются примесями и могут вступать во вторичные реакции. Это затруднение можно преодолеть, если свести концентрацию продуктов облучения к минимуму, используя низкие дозы облучения. Следовательно, развитие радиационной химии весьма тесно связано с применением чувствительных аналитических методов, таких как ультрафиолетовая, видимая и инфракрасная спектроскопия, бумажная и газовая хроматография, масс-спектрометрия. Совершенствование этих методов способствовало значительному развитию радиационной химии, и, фактически, современная радиационная химия органических соединений вряд ли могла бы существовать без создания газовой хроматографии.

Другим аспектом развития экспериментальной техники было создание источников излучений. Ранние работы выполнялись с помощью излучений естественно-радиоактивных элементов. Газообразный радон, испускающий  $\alpha$ -частицы, дающие большую плотность ионизации, особенно удобен для проведения исследований в газовой фазе и использовался для этих целей Линдом. С развитием рентгеновских трубок становится доступным более дешевый источник проникающего излучения, позволивший расширить исследования в жидкой фазе. После второй мировой войны стал легко доступным радиоактивный изотоп  $\text{Co}^{60}$ . Сначала радиационные установки конструировались самими лабораториями, которые в них нуждались, но когда возникла необходимость в использовании более мощных и сложных установок, постройка таких радиационных установок развилаась в отдельную отрасль техники и перешла в промышленность. Вообще такое развитие типично для создания приборов и аппаратов для научных исследований. Мощные электронные ускорители теперь также производятся промышленностью. Доступность этих источников излучений дает возможность применять такой метод исследований, как импульсный радиолиз. С другой стороны, ядерные реакторы используются для радиационной химии в меньшей степени; они в основном используются для специальных экспериментов, таких как изучение действия осколков деления.

Экстраполируя эти направления на будущее, не может быть сомнений в том, что в радиационной химии будет использована новая экспериментальная техника, которую в настоящее время нельзя предусмотреть, что приведет к ценным практическим и теоретическим успехам. Ученые, работающие в области радиационной химии, должны готовиться к применению такой техники для решения новых задач.

### III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

#### *Ранние сведения по радиолизу газов*

До развития современной хроматографической техники часто гораздо легче было сделать анализ газов, чем определить состав жидких продуктов. В связи с этим многие ранние работы в области радиационной химии, особенно по органическим соединениям, были посвящены в основном определению выхода газовых продуктов. Изучение радиационной химии самих газов аналитически было сравнительно сложным делом, и к концу тридцатых годов исследователи развили большую часть основных идей (признанных и в настоящее время), касающихся типа промежуточных продуктов, которые имеют значение при поглощении излучения отдельными молекулами газа. В настоящее время считают, что основными происходящими при этом процессами являются ионизация, приводящая к образованию положительных ионов, а также образование электронно-возбужденных молекул и свободных радикалов.

В первых теоретических работах по радиационной химии газов подчеркивалось значение ионов и до некоторой степени исключалось влияние других реакционноспособных промежуточных частиц, которые тогда не были известны. Начиная с экспериментов по образованию озона, Линд<sup>23</sup> опубликовал серию статей, в которых он сопоставлял химический выход в различных системах с количеством первоначально образующихся под действием излучения пару ионов. Вследствие того, что между этими величинами была установлена корреляция, и в связи с тем, что для измерений излучений удобно пользоваться ионизационными (газовыми) камерами, стало общепринятым оценивать радиационно-химические эффекты выходом на пару ионов —  $M/N$ , т. е. числом реагирующих молекул на каждую пару образующихся ионов. Аналогия величины  $M/N$  с квантовым выходом в фотохимии, а также имеющееся в некоторых случаях приближенное количественное соответствие<sup>24</sup> укрепило представление о том, что в радиационной химии причиной химической реакции являются ионы, подобно тому, как поглощенный квант является причиной фотохимической реакции.

Разложение более чем одной молекулы на пару ионов, как это было обнаружено, например, в ацетилене, Линд сначала объяснял образованием вблизи ионов «роя» поляризованных нейтральных молекул. Однако после того как были проведены расчеты вероятности образования «роев» в газообразном водороде<sup>25</sup>, выяснилось, что теория образования «роев» вокруг ионов не является общей для радиационной химии газов при обычных температурах и давлениях, хотя такие процессы теперь представляются вполне вероятными при критических условиях, т. е. когда вещество находится в промежуточном состоянии между жидкостью и газом<sup>26</sup>. Правильное толкование таких больших выходов стало понятным после того как теоретический анализ, выполненный Эйрингом, Хиршфельдером и Тейлором для ряда широко известных газовых реакций, показал важность цепных реакций. В ряде работ эти авторы количественно (с энергетической точки зрения) рассмотрели разнообразие и относительное значение реакций неустойчивых промежуточных соединений, образующихся под действием излучения. Были рассмотрены также реакции орто-пара-превращения водорода<sup>25</sup> и синтез и разложение бромистого водорода<sup>27</sup>. Наряду с положительными ионами эти авторы рассмотрели вероятное поведение электронов и свободных радикалов. Было указано, что свободные радикалы могут образовываться различными способами: помимо распада

электронно-возбужденных молекул, образовавшихся непосредственно или косвенным путем в результате обратного захвата электрона положительным ионом, существуют другие вторичные процессы, которые могут приводить к образованию свободных радикалов. Это — процессы диссоциативного захвата электрона нейтральными молекулами; например:



и ионно-молекулярные реакции типа



Большая часть современной радиационной химии связана с изучением подобных реакций в различных системах.

#### IV. РАДИАЦИОННАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

Важные сведения по сравнительной радиационной чувствительности жидких и твердых тел были получены уже давно путем измерений выходов газов, особенно водорода, являющегося важным продуктом разложения почти всех органических веществ. Показательным примером является низкий выход водорода при облучении электронами жидкого бензола, оказавшегося очень высокоустойчивым по сравнению с неароматическими углеводородами. Эта относительная стабильность частично подтверждалась, когда были облучены растворы «акцепторов радикалов» (таких как иод или ДФПГ\*). Для данной поглощенной дозы количество образующихся радикалов в бензоле оказалось в десять раз меньше, чем в алифатических углеводородах<sup>28</sup>. После того, как стал возможен анализ некоторых более тяжелых продуктов, было показано, что при использовании излучения с низким значением ЛПЭ\*\*, выход разложения бензола мал (хотя и не так мал, как это следовало из измерений выхода газа). Кроме того, измерения выходов газов впервые натолкнули на мысль о защитном действии ароматических соединений: выход водорода из облученных смесей жидкого циклогексана и бензола был меньше, чем средний выход для этих двух соединений, облученных раздельно<sup>29, 30</sup>.

Что касается основного вопроса о радиационной чувствительности, то в настоящее время совершенно ясно, что в любых фазах конечные значения величин являются наибольшими в тех случаях, когда между продуктами распада молекул и молекулами исходного вещества происходит цепная реакция. Изучено много примеров, подтверждающих эту точку зрения. Сюда относятся все исследования полимеризации ненасыщенных соединений (по ионному или по свободно-радикальному механизму), а также исследование цепной реакции с участием положительных ионов в процессе обмена водород — дейтерий, инициируемой  $\alpha$ -частицами<sup>31</sup>. Эти реакции указывают на относительную термодинамическую нестабильность необлученных систем. Однако взрывчатые вещества являются сравнительно стойкими к излучению, что указывает на большое значение кинетических факторов наряду с термодинамическими. Низкие значения  $G$  для процессов разложения обычно связаны с образованием первоначально сравнительно небольшого числа реакционноспособных частиц (полагают, что это происходит при облучении

\* Дифенилпикрилгидразил.

\*\* ЛПЭ — линейная потеря энергии — энергия, рассеиваемая на единице длины пути.

бензола), или с наличием эффективной обратной реакции с образованием молекул исходного вещества. Это имеет место при облучении чистой воды.

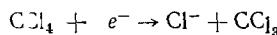
## V. РАДИОЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ И ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ

### *Роль промежуточных продуктов*

Радиационная химия какого-либо конкретного соединения может быть изучена только в результате проведения полного комплекса исследований с использованием излучений с различными значениями ЛПЭ в газовой, жидкой и твердой фазах. В настоящее время в распоряжении исследователей имеются разнообразные аналитические методы; однако до недавнего времени столь детально были исследованы только вода и некоторые углеводороды. Однако мы приближаемся к более полному пониманию радиационной химии некоторых других простых соединений, таких как аммиак и простейшие спирты, но все еще остается очень широкое поле деятельности для более полного исследования многочисленных других соединений. Исследования влияния фазового состояния на скорость диффузии и на время жизни реакционноспособных промежуточных продуктов могут облегчить нахождение тех случаев, в которых эти промежуточные продукты имеют значение. Такие исследования особенно необходимы для согласования результатов обычных радиационно-химических исследований с прямыми доказательствами существования промежуточных продуктов, полученными физическими методами. Эти доказательства могут быть получены при существенно различных значениях мощности дозы и при очень различных физических условиях. Рассмотрим, например, судьбу положительного иона, идентифицируемого в масс-спектрометре: в масс-спектрометре проводят важные для радиационной химии исследования механизма образования положительных ионов, степени возбуждения, распада и реакций с нейтральными молекулами. То обстоятельство, что наблюдалось большое число таких ионномолекулярных реакций, привело к возрождению интереса радиационных химиков к изучению положительных ионов<sup>32-34</sup>. Однако, поскольку эти исследования проводят при низких давлениях, значение положительных ионов в радиационной химии в настоящее время еще не выяснено. Например, в жидкостях время между столкновениями молекул значительно меньше, чем в газах. Некоторые частицы (например, метастабильные ионы, наблюдаемые в масс-спектрометре), которые в газовой фазе распадаются по мономолекулярному механизму, в жидкостях (или даже в газах при более высоких давлениях) могут активироваться в результате столкновений друг с другом до распада или реагировать по совсем другому механизму. Экстраполяцию на условия, имеющие место в радиационной химии, легче осуществить, когда имеется возможность сопоставить результаты химических анализов веществ, систематически облученных при различных условиях. Имеется несколько современных обзоров литературы по применению масс-спектрометрии и ионно-молекулярных реакций к общим химическим и радиационно-химическим проблемам<sup>35-38</sup>.

Следует указать, что экстраполяцию от твердых тел к жидким также нужно проводить осторожно; однако большой успех в понимании радиационно-химических процессов в жидкостях достигнут именно на основе изучения свойств частиц, обнаруженных в твердых телах. Это справедливо как в отношении ионов, так и в отношении свободных ра-

дикалов. Общее значение процессов захвата электронов было особенно подчеркнуто Хэмиллом<sup>39</sup>. Он непосредственно продемонстрировал захват электронов нейтральными молекулами в органических стеклах при низких температурах. Образующиеся при этом отрицательные ионы наблюдались спектроскопически. При одновременном присутствии растворенного вещества в стеклообразном тетрагидро-2-метил-фуране, подвергнутом  $\gamma$ -облучению, возникла возможность определить относительную эффективность присоединения электронов. Подобными методами было также доказано существование обмена зарядами положительных ионов в твердой фазе<sup>40</sup>. Раньше, чем это явление было замечено в твердых телах, присоединение электронов к нейтральным молекулам наблюдалось в газах в масс-спектрометрах. При этом иногда наблюдается также и диссоциативный захват:



С помощью масс-спектрометра можно определить область энергии электронов, в пределах которой такие реакции вероятны для различных веществ, и, таким образом, оценить сравнительную эффективность этих веществ в отношении реакций с медленными электронами. Хэмилл использовал такие наблюдения ионов в газовой и твердой фазах для интерпретации побочных эффектов в жидких растворах различных органических галоидопроизводных<sup>41</sup>.

С 50-х годов мощным методом для исследования свободных радикалов, образующихся под действием излучения, является электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) (см. ниже). Однако при интерпретации результатов, полученных по методу ЭПР, нужна осторожность, так как свободные радикалы, идентифицируемые этим методом после того, как образец был облучен, могут существенно отличаться от первоначально образовавшихся радикалов, потому что даже при низких температурах может иметь место некоторая подвижность. Дополнительным методом исследования может явиться измерение термолюминесценции. Постепенное нагревание твердого образца, облученного при низкой температуре, часто ведет к испусканию света с характерной длиной волны. Наблюдаемые изменения спектра ЭПР с температурой облученного вещества, например, пластмассы или белка, могут быть связаны с температурой, при которой происходит испускание света. Отрицательный результат также является ценным: например, интенсивность термолюминесценции полиэтилена, облученного при 77°К электронами с энергией 1,5 MeV, не удалось скоррелировать с изменением концентраций радикалов, измеренных с помощью ЭПР. Хотя люминесценция часто обусловлена радикальными реакциями, в данном случае пришлось искать другой механизм накопления энергии<sup>42</sup>.

Благодаря тому, что при использовании ускорителей можно получать очень большую мощность дозы, появилась возможность исследовать спектры ЭПР в жидкостях во время облучения<sup>43</sup>. Было найдено хорошее согласие между выходами продуктов при облучении жидкого этана рентгеновскими лучами при 78° и концентрациями метильных и этильных радикалов, найденных в жидкости методом ЭПР<sup>44</sup>.

В течение последних двух-трех лет чрезвычайно ценная информация относительно образования и реакционноспособности сольватированных электронов и свободных радикалов получается с помощью метода импульсного радиолиза, применение которого открывает широкие перспективы в будущем<sup>45, 46</sup>. При сопоставлении результатов, найденных по методу импульсного радиолиза, с результатами, получаемыми при

обычных условиях облучения, нужно иметь в виду, что при импульсном радиолизе используются значительно более высокие мощности доз. Излучение с низким значением ЛПЭ при большой мощности дозы часто приводит к таким же результатам, как и излучение с высоким значением ЛПЭ. При изучении больших молекул могут иметь место реакции вследствие многократных соударений с одной и той же молекулой, и могут приобрести значение реакции второго порядка между короткоживущими промежуточными продуктами<sup>45, 48</sup>. При использовании излучения с высоким значением ЛПЭ имеется также возможность протекания тепловых реакций. По-видимому, избыточная температура в жидкостях, возникающая при  $\gamma$ -облучении, рассеивается так быстро ( $\sim 10^{-9}$  сек.), что не может оказывать влияния на реакции, но при высоких значениях ЛПЭ (например, в треках  $\alpha$ -частиц) такое влияние может иметь место<sup>47</sup>. Недавно был опубликован полезный обзор по влияниям мощности дозы и ЛПЭ в радиационной химии<sup>48</sup>.

### Первоначальная локализация поглощенной энергии

В течение ряда лет предполагалось, что передача энергии ионизированных частиц веществу определяется только числом имеющихся в веществе электронов. Однако за последнее время это простое представление было поставлено под сомнение с нескольких точек зрения. Например, если ионизирующий электрон рассматривать не как частицу, а как волновой пакет и учесть, что длина волны, связанная с потерей энергии 50 eV, составляет  $\sim 100 \text{ \AA}$ , то неизбежно должна иметь место соответствующая неопределенность в положении такого возбуждения<sup>49</sup>. Любое следствие такого эффекта должно иметь большее значение в жидкости или в твердом теле, где имеется плотная упаковка молекул, поглощающих энергию, чем в газе, когда эти молекулы находятся на больших расстояниях. Другим возможным следствием наличия плотной упаковки молекул является то, что взаимодействие между соседними молекулами может привести к возникновению в системе новых энергетических уровней, которых изолированные молекулы не имеют. Не так давно было обнаружено, что такие эффекты приводят к возникновению экситонных полос в кристаллах. Позднее экситонная теория была применена к таким системам, как линейные полимеры<sup>50</sup>. Существование этих взаимодействий может иметь значение как при поглощении первоначального кванта энергии, так и при рассмотрении возможной миграции поглощенной энергии в пределах рассматриваемой системы. Упорядоченная структура в конденсированной фазе может облегчить недиффузионную межмолекулярную передачу заряда и энергии возбуждения<sup>51</sup>. Известными в настоящее время примерами этого эффекта являются свойства полупроводников и быстрая протонная передача по структуре льда с водородными связями.

Эти вопросы имеют особое значение при исследованиях смесей, где величина химического эффекта в одном компоненте может быть нелинейно связана с его содержанием в смеси. Одним из экспериментальных обоснований предположения о том, что поглощение энергии определяется концентрацией электронов, являлось представление о независимости тормозной способности от типа химической связи. Например, хотя исследование пробега  $\beta$ -частиц  $P^{32}$  показало, что ароматические углеводороды обладают большей тормозной способностью, чем алифатические; все же после введения соответствующих поправок оказалось, что различие в массовых коэффициентах поглощения для  $\beta$ -частиц  $\text{Bi}^{210}$  составляет всего лишь несколько процентов<sup>52</sup>. Однако до сих пор не

совсем ясно, какое отношение имеет тормозная способность к проблеме распределения энергии<sup>53</sup>. Если бы были известны необходимые молекулярные константы, то для получения более точного представления о первоначальном распределении энергии можно было бы использовать «оптическое приближение»<sup>54</sup>.

В бензол-циклогексановых смесях большое сечение захвата для возбуждения  $\pi$ -электронов могло бы привести к диспропорционированному поглощению энергии в бензоле. Для объяснения величины выходов образующегося при этом полимера было бы необходимо, чтобы в бензоле поглощалось примерно в 5 раз больше энергии, чем в циклогексане<sup>55</sup>. При изучении выхода водорода в этой системе, благодаря использованию дейтерированных соединений, было показано, что защитное действие бензола нельзя объяснить акцептированием свободных радикалов молекулами бензола<sup>56</sup>; однако этот эффект отличен от эффекта, наблюдаемого для выходов полимера, имеющего место при значительно более высоких молярных долях бензола. Изучение растворов сцинтилляторов в бензол-циклогексановых смесях показало нелинейную связь между световым выходом и составом растворителя<sup>57</sup>. Имеются данные, показывающие, что в этом и других растворах сцинтилляторов в смешанных углеводородных растворителях существует взаимодействие между плоскими ароматическими молекулами растворителя<sup>58</sup>. Эти эффекты могут обусловливаться или коллективным возбуждением, или особенно быстрой миграцией энергии между молекулами. Можно ожидать, что такие взаимодействия станут заметными в жидких смесях, в которых имеется некоторая степень упорядоченности в расположении молекул или взаимная ориентация молекул. Степень такого упорядочения, достаточная для объяснения этого эффекта в бензол-циклогексановых смесях, была определена методом дифракции рентгеновских лучей и с помощью термодинамических измерений. Очевидно, что световой выход в растворах сцинтилляторов составляет только небольшую долю (~5%) от поглощенной энергии. Таким образом, явления, наблюдаемые в этих растворах, нельзя отнести за счет энергии, вызывающей химические превращения. Однако низкое значение светового выхода само по себе представляется важным обстоятельством. В растворах сцинтилляторов в ароматических растворителях механизм, по-видимому, состоит в передаче энергии от самого низкого возбужденного синглетного состояния молекул растворителя к сцинтиллятору, который затем испускает свет. В неароматических растворителях сцинтилляция может быть объяснена передачей положительного иона. Например, световой выход в ксиол-*p*-терфенильных растворах составляет небольшой процент от поглощенной энергии и, поскольку осуществляется передача, это означает низкий выход соответствующего возбужденного состояния растворителя. Доказательством в настоящее время является то, что внутренняя конверсия высоко-возбужденных состояний оказалась не столь эффективной, как это предполагалось ранее<sup>59</sup>. Отсюда следует, что в радиационной химии имеют значение высоковозбужденные состояния.

Хотя доля передаваемой энергии в растворах сцинтилляторов невелика, исследования со смешанными растворителями все же позволили выяснить направление кажущейся «передачи энергии» между молекулами различных растворителей. Показано, что это направление в основном такое же, как и в обычных химических системах, в которых образуются свободные радикалы. Например, бензол «защищает» алифатические углеводороды, но «сенсибилизирует» этилацетат.

Значение коллективных молекулярных взаимодействий в радиации

онной химии было убедительно показано с помощью некоторых интересных фазовых эффектов в разбавленных растворах  $I_2$ , ДФПГ и  $FeCl_3$ <sup>60</sup>. Например, в твердых растворах хлорного железа в бензоле, в дифениловом эфире или в кристаллическом фенетоле радиационно-химический выход  $G(FeCl_3)$  возрастает с увеличением концентрации растворенного вещества и с понижением температуры. Величина выхода в этом случае может быть значительно больше, чем в жидкой фазе. Однако в растворах  $FeCl_3$  в других растворителях, таких как диэтиловый эфир, или в стеклообразных растворах в фенетоле, выход  $G$  не зависит от температуры; по величине выход в этих случаях меньше, чем в жидких растворах, и, как в жидкостях, не зависит от концентрации  $FeCl_3$ . (Исследовались концентрации порядка от  $10^{-4}$  до  $10^{-3} M$ .) Из этих данных следует, что ускорение разложения хлорного железа связано в большей степени с упорядочением молекул растворителя в кристаллах, чем с затвердеванием. Авторы пришли к заключению, что высокие значения  $G$  (для растворенного вещества) в твердых растворах, которые ведут себя подобно кристаллическому фенетолу, объясняются передачей энергии, а не миграцией положительных зарядов или электронов.

## VI. ВОДА И ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ

Значительная часть работ в области радиационной химии связана с исследованиями воды и водных растворов. Первоначально это определялось тем интересом, который вода представляла с технологической и биологической точек зрения, а также и тем, что вода является простым и удобным для исследований веществом. В течение ряда лет в радиационной химии воды появлялись неожиданные результаты и представления, и хотя на отдельных этапах казалось, что в этой области уже ничего значительного не может быть открыто, время показало, что на самом деле этот раздел радиационной химии не исчерпан.

### *Чистая вода и разбавленные растворы*

Еще в 1903 г. было замечено, что ионизирующее излучение производит изменения в воде<sup>61</sup>. Спустя несколько лет было установлено, что под действием  $\alpha$ -излучения вода разлагается на свои составные элементы со скоростью, пропорциональной интенсивности излучения<sup>62, 63</sup>. С другой стороны, по первоначальным данным казалось, что чистая, обезгаженная вода, облученная в запаянной пробирке рентгеновскими или  $\gamma$ -лучами, совершенно не разлагается<sup>64, 65</sup>. В то же время при облучении воды рентгеновскими лучами в большом вакуумированном сосуде, в который мог удаляться газ из раствора, разложение воды было обнаружено<sup>66</sup>.

Когда впервые было исследовано разложение чистой воды под действием нейтронов и  $\gamma$ -лучей в ядерном реакторе, то для получения воспроизводимых данных по выходам водорода, кислорода и перекиси водорода возникла необходимость использовать методы, обеспечивающие очень тщательную очистку воды<sup>67</sup>. Длительное облучение приводит к образованию стационарной концентрации продуктов разложения воды. Благодаря применению более чувствительных аналитических методов, чем те, которыми пользовались первые исследователи, установлено, что даже при облучении легкими частицами происходит незначительное разложение воды. Например, при облучении электронами с энергией 1,5 MeV стационарная концентрация  $H_2O_2$  увеличивается приблизительно

но пропорционально квадратному корню из мощности дозы и при  $\sim 10^8$  рад/мин достигает величины  $\sim 9 \cdot 10^{-6}$  М<sup>68</sup>. При облучении тяжелыми частицами скорость образования H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> больше, чем при облучении электронами. При использовании частиц с очень высоким значением ЛПЭ стационарная концентрация не достигается и происходит постепенное разложение воды. Эти основные факты по радиолизу воды, открытые в течение последних 50 лет, теперь могут считаться твердо установленными.

Теоретические представления о радиолизе воды за это время претерпели значительные изменения. Первые исследователи этой области рассматривали разложение воды как электролиз, так как было известно, что газы, ионизированные в результате облучения, проводят электрический ток, а также, что при пропускании электрического тока через раствор на электродах выделяются водород и кислород. Брэгг<sup>69</sup> впервые рассчитал, что число молекул воды, разлагающихся под действием радона, приблизительно соответствует числу ионов, которое образовалось бы в воздухе под действием такой же порции радона; позднее Кюри<sup>70</sup> считала, что это соответствие является случайным. Результаты работы Линда по газам (см. выше) также указывают на наличие ионного механизма.

В 20-х годах был проведен ряд исследований по действию рентгеновых лучей на водные растворы органических и неорганических веществ. В присутствии растворенного вещества разложение воды обычно продолжается непрерывно при облучении — в противоположность тому, что имеет место в отсутствие растворенного вещества. В растворе может накапливаться перекись водорода и могут выделяться газообразные кислород и (или) водород. Поскольку химическое действие на растворенное вещество в разбавленных растворах оказалось значительно большим, чем можно было объяснить исходя из энергии, поглощенной непосредственно в растворенном веществе, стало очевидно, что в воде должны образовываться некоторые частицы (названные «активированной водой»), которые впоследствии реагируют с растворенным веществом. Для того, чтобы понять механизм радиолиза воды, Фрике с сотрудниками начали систематическое исследование реакций различных растворенных веществ с «активированными молекулами воды» и в течение 11 лет опубликовали ряд статей по этому вопросу. К настоящему времени в этой области исследователями в разных странах опубликовано несколько сот статей, но несмотря на значительный прогресс, природа «активированной воды» даже теперь выяснена все еще не полностью.

Фрике исследовал реакции как неорганических, так и органических растворенных веществ и наблюдал зависимость выхода разложения от интенсивности излучения и от дозы, а также от концентрации растворенного вещества и в некоторых случаях от величины рН. Он выполнил также эксперименты, в которых два или более растворенных вещества конкурируют друг с другом в реакции с «активированной водой»<sup>71</sup>. Эти методы в основном применяются и в настоящее время. Многие основные экспериментальные факты по поведению водных растворов при облучении рентгеновскими лучами были установлены в 30-х годах<sup>71, 72</sup>. Фрике и Харт<sup>73</sup> включили в эти исследования сравнение с действием излучения, используя излучение в непрерывной полосе поглощения воды при 1900 Å. Общеизвестно, что это излучение приводит к разложению воды на радикалы:



Фрике и Харт отметили, что реакции, протекающие под действием рентгеновского излучения, в некоторой степени подобны фотохимическим реакциям, но более сложны. Фрике<sup>74</sup> предположил, что существует два типа активированных молекул воды, обозначаемые  $(H_2O)'_{\text{акт}}$ , из которых образуются молекулярные продукты  $H_2$  и  $H_2O$ , и  $(H_2O)''_{\text{акт}}$ , которые в отличие от  $(H_2O)'_{\text{акт}}$  могут реагировать с кислородом. УФ-излучение приводит к реакциям, характерным только для  $(H_2O)''_{\text{акт}}$ . В 1944 г. Вейсс<sup>75</sup> опубликовал статью, в которой он сделал попытку объяснить с общей точки зрения все известные в то время данные по радиационной химии воды. В частности, он утверждал, что эффекты, происходящие в разбавленных водных растворах, можно объяснить первоначальным образованием радикалов  $H$  и  $OH$  и последующими реакциями между ними. При отсутствии растворенного вещества возможно исчезновение радикалов в результате взаимодействия друг с другом. При этом предполагается, что рекомбинация радикалов  $H$  и  $OH$  успешно конкурирует с рекомбинацией одинаковых радикалов, приводящей к образованию  $H_2$  и  $O_2$ . Кроме того, кислород и особенно нестойкая перекись водорода вступают в реакции с радикалами, так что в конечном счете наблюдается очень незначительное разложение. В разбавленных растворах идут реакции окисления или восстановления. Реакции первого типа в основном относятся к радикалу  $OH$ , а реакции второго типа — к радикалу  $H$ ; например, в растворах неорганических иодидов основными первичными продуктами являются  $I_2$  и  $H_2$ :

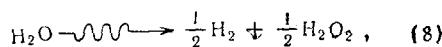


В растворах солей четырехвалентного церия, являющихся окислителями, радикалы  $H$  восстанавливают церий до трехвалентного, а из радикалов  $OH$  образуется кислород. Для того чтобы объяснить тот факт, что «защитное действие» некоторых растворенных веществ, добавленных к раствору энзима, зависит от относительной, а не от абсолютной концентрации, было высказано предположение, что в изученной области концентраций скорость реакции радикалов с молекулами растворенных веществ значительно превышает скорость их рекомбинации с образованием воды. Если практически все имеющиеся радикалы реагируют с молекулами растворенных веществ, то вклад реакций с отдельными растворенными веществами определяется отношением их концентраций. Детали механизма, предложенного Вейсом в 1944 г., претерпели с тех пор значительные изменения и все еще обсуждаются во многих работах; однако основные представления остаются справедливыми и в настоящее время.

Поскольку косвенное действие излучения в водных растворах было объяснено наличием радикалов  $H$  и  $OH$ , то возник вопрос о способе их образования. Ли<sup>72</sup> предложил механизм, согласно которому после испускания электрона молекулой  $H_2O$  ион  $H_2O^+$  расщепляется на ион водорода и гидроксильный радикал. Таким образом, гидроксильный радикал образуется в том месте, где произошла ионизация, а электрон проходит расстояние, определяемое энергией, с которой он вылетел из молекулы  $H_2O$ , и в конечном счете присоединяется к иону водорода или к молекуле воды, что в любом случае приводит к образованию атома водорода на значительном расстоянии от радикала  $OH$ . В то же время

Ли показал, что некоторые Н и ОН могут образоваться вблизи друг от друга из возбужденных молекул  $H_2O$ . Существовало и другое мнение<sup>76</sup>, что электрон, испускаемый молекулой воды, теряет энергию настолько быстро, что он не может выйти из кулоновского поля «материнского» иона. Обратный захват электрона «материнским» ионом может затем привести к разложению молекулы на радикалы Н и ОН, находящиеся вблизи друг от друга.

При изучении реакций разбавленных водных растворов под действием рентгеновского или  $\gamma$ -излучения стало очевидным<sup>77</sup>, что, помимо реакций между растворенным веществом и радикалами, происходит также разложение воды на молекулярный водород и перекись водорода. Скорость этого процесса в пределах ошибок эксперимента оказалась одинаковой в растворах самых различных растворенных веществ в широком диапазоне концентраций растворенного вещества. Водород и перекись водорода обычно называются «молекулярными продуктами». Кроме того, было установлено, что с увеличением плотности ионизации используемого излучения выход молекулярных продуктов возрастает, а выход радикалов (который определяется по реакции растворенного вещества) уменьшается. Таким образом, представление о существовании  $(H_2O)^{\prime\prime}_{\text{акт}}$  и  $(H_2O)^{\prime}_{\text{акт}}$  было заменено представлением соответственно о «свободных радикалах» и о «молекулярных продуктах»<sup>78</sup>. Поддающиеся определению и, очевидно, независимые выходы радикалов и молекулярных продуктов часто описывались с помощью реакции (4) и реакции (8):



но вскоре выяснилось, что молекулярные продукты могут образовываться из свободных радикалов Н и ОН. Маги<sup>79</sup> показал, что для того, чтобы растворенное вещество могло реагировать со всеми радикалами, образующимися в воде под действием ионизирующего излучения, препятствуя таким образом рекомбинации радикалов, концентрация растворенного вещества должна быть по крайней мере сопоставима с концентрацией радикалов. Кроме того, он показал, что соответствующая концентрация радикалов имеется внутри небольших областей («шпор») на пути отдельных частиц. Выходы радикалов, определяемые по реакциям с растворенными веществами, очевидно, учитывают только радикалы, которые: 1) избежали рекомбинации в «шпорах» или которые 2) оказывались вдоль трека более плотно ионизирующих частиц; в эту область диффундируют радикалы, образовавшиеся в результате различных первичных процессов ионизации, что приводит к перекрыванию «шпор». Первая попытка теоретического расчета относительных выходов радикалов и молекулярных продуктов на основе этих представлений была сделана в 1953 г.<sup>80</sup>.

Вскоре после появления этой работы Сворский<sup>81</sup> показал, что выходы  $H_2O_2$  в  $\gamma$ -облученных растворах КBr и KCl уменьшаются пропорционально корню кубичному из концентрации растворенного вещества (в пределах изменения концентрации примерно на три порядка). Подобная зависимость концентрации  $H_2O_2$ , а в некоторых случаях и  $H_2$ <sup>82</sup>, была найдена и для других  $\gamma$ -облученных растворов. Для учета реакций между растворенным веществом и радикалами были разработаны новые модели и кинетические теории. Позднее было теоретически показано и экспериментально подтверждено, что зависимость между концентрацией растворенного вещества и уменьшением выхода молекулярного продукта из воды зависит от характера излучения. Первые диффузионно-кин-

тические расчеты применительно к радиационной химии водных растворов имели главным образом своей задачей показать общую пригодность выбранных моделей. Вследствие сложности уравнений, описывающих диффузию радикалов, понадобилось ввести некоторые приближения. Были приняты значения неизвестных параметров, удовлетворяющие законам диффузии и согласующиеся с экспериментальными данными по скорости макроскопических реакций, а для описания первоначального распределения была принята упрощенная математическая форма. На этом пути получены результаты, хорошо согласующиеся между собой. Позднее, благодаря использованию вычислительных машин, удалось сократить число необходимых приближений, и большинство фактов по радиационной химии чистой воды или разбавленных водных растворов, содержащих одно растворенное вещество, были успешно описаны с помощью кинетики, определяемой диффузией свободных радикалов Н и ОН. Диффузационная кинетика применительно к радиационной химии изложена в обзоре Купермана<sup>83</sup>. Совсем недавно многие константы, относящиеся к диффузационной кинетике, были измерены экспериментально, главным образом в результате применения методов импульсного радиолиза. Кроме того, было обнаружено, что первичными частицами в облученной воде скорее являются гидратированные электроны, а не атомы водорода. Наконец, было показано, что в первоначальных работах размер имеющихся в воде «шпор» был преувеличен. По всем этим причинам в настоящее время необходим пересмотр диффузационной кинетики облученной воды.

### Гидратированные электроны

Открытие гидратированного электрона, или полярона, в облученной воде явилось одним из основных достижений в радиационной химии в течение последних нескольких лет. В 1958 г. и позднее был получен ряд доказательств существования в облученной воде двух различных видов частиц с восстановительными свойствами. Одно из первых доказательств появилось в результате исследования радиолиза водных растворов монохлоруксусной кислоты под действием рентгеновских лучей<sup>84</sup>. Было найдено, что относительные количества Н<sub>2</sub> и Cl<sup>-</sup> зависят от значения pH. В области концентрации ниже 10<sup>-1</sup> M, при значении pH 1, увеличение концентрации монохлоруксусной кислоты оказывает незначительное влияние на выходы Н<sub>2</sub> и Cl<sup>-</sup>; однако в области от 10<sup>-1</sup> до 5 · 10<sup>-1</sup> M выход Cl<sup>-</sup> увеличивается за счет Н<sub>2</sub>. Во то же время, в 10<sup>-1</sup> M растворах изменение значения pH от 1 до 4 приводит к уменьшению радиационно-химического выхода водорода  $G(H_2)$  от 3,2 до 1,2, в то время, как  $G(Cl^-)$  увеличивается от ~0,9 до 2,9. В области pH от 4 до 8 —  $G(H_2)$  остается приблизительно постоянным. Было высказано предположение, что имеет место «конкуренция» между реакциями ионов водорода и хлоруксусной кислоты с атомами Н с образованием соответственно Н<sub>2</sub> и Cl<sup>-</sup>. Хотя можно было ожидать, что атомы Н реагируют с Н<sup>+</sup> согласно

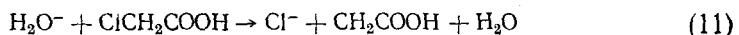


однако считают более вероятным, что восстанавливающими частицами, первоначально образующимися при облучении воды, являются не атомы водорода, а «поляроны»<sup>85</sup> или «сольватированные электроны»<sup>86</sup>. Поляроном или «сольватированным электроном» называют вылетевший из молекулы воды электрон, который замедляется до тепловых энергий

раньше, чем успевает вернуться к своему «материнскому» иону и поляризует окружающие молекулы воды (т. е. на короткое время этот электрон является эффективно «захваченным»). Полярон может реагировать с ионами водорода:



или с хлоруксусной кислотой:



Реакции «свободных электронов», образующихся в воде при облучении, были предложены и раньше, но до последнего времени не было возможности химически различить эти реакции и реакции атомов водорода<sup>87</sup>.

Другим доказательством этой точки зрения, было то, что по первонаучальным представлениям предполагалось, что атом H должен реагировать с O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с примерно одинаковыми скоростями, но при  $\gamma$ -радиолизе растворов, содержащих H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, атом водорода, образующийся в результате окисления H<sub>2</sub> свободными радикалами,



по-видимому, реагирует с O<sub>2</sub> значительно быстрее, чем с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>88</sup>. Исследование окисления метанола в 0,1 N серной кислоте рентгеновскими лучами в присутствии Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> или бензохинона, показало, что хотя бензохинон наиболее реакционноспособен в отношении атомов водорода, ионы Cu<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> при высоких концентрациях оказывали большее влияние на уменьшение выхода H<sub>2</sub><sup>89</sup>. Подобные исследования<sup>90</sup> раствора CH<sub>3</sub>OD в D<sub>2</sub>O, в которых изучалось также и влияние величины pH, показали, что при переходе от 0,1 N кислоты к нейтральным растворам  $G(O_2)$  остается примерно постоянным ~0,48, а  $G(HD)$  уменьшается от 4,12 до 0,53.  $G(D_2)$  можно считать «молекулярным выходом»,  $G(HD)$  относится к выходу радикалов. Авторы указывают, что несколько лет назад было обнаружено, что значение выхода процесса акцептирования радикалов H молекулами кислорода не зависит от pH при значениях pH до 11,6<sup>91</sup>. Они полагают, что такой эффект может иметь место, если восстанавливающие частицы, присутствующие в системе при более высоких значениях pH, могут восстанавливать кислород до перекиси водорода, но, в противоположность атомам водорода, не реагируют с метанолом с образованием H<sub>2</sub>. Такими частицами могут быть сольватированные электроны или ионы H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, которые могут существовать в равновесии с атомами водорода,



В кислых растворах это равновесие может быть смещено вправо.

При изучении радиолиза растворов акриламида было обнаружено, что при увеличении концентрации акриламида от  $1,5 \cdot 10^{-5}$  до  $4,6 \cdot 10^{-2}$  M,  $G(H_2)$  постепенно уменьшается<sup>92</sup>. Было сделано заключение, что акриламид взаимодействует с «предшественниками» молекул водорода и что эта реакция более эффективна, чем реакция атомов водорода с акриламидом. Поскольку димеризация происходит довольно медленно и частицы эффективно акцептируются положительно заряженными Cu<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>, авторы пришли к выводу, что сольватированный электрон является вероятным предшественником водорода. Наиболее убедительное доказательство того, что основными восстановительными частицами в нейтральной воде являются электроны, следует из сравнительных исследо-

ваний акцептирования. Относительные константы скоростей реакций этих частиц акцепторами изменяются с ионной силой раствора  $\mu$ . Эти результаты находятся в отличном согласии с теорией Брёнстеда для реагирующего вещества с единичным отрицательным зарядом<sup>93</sup>. В случае конкурирующего акцептирования ионами  $\text{Ag}^+$  и акриламидом, регулируемое изменение  $\mu$  показало, что при pH 4 восстановительные частицы заряжены отрицательно, а при pH 2 относительные скорости акцептирования при изменении величины  $\mu$  не изменялись, что указывает на нейтральность этих частиц. Было высказано предположение, что при pH 2 реакция (10) происходит раньше, чем акцептирование ионами  $\text{Ag}^+$  или акриламидом<sup>94</sup>.

Тем временем исследователи в области радиационной химии получили в свое распоряжение новый источник излучения — мощные машины для ускорения заряженных частиц. Ускорители могут быть использованы для различных целей. С помощью ускорителей можно изменять скорость, а следовательно, и величину ЛПЭ заряженных частиц и получать очень высокие мощности доз. Например, при использовании нейтронов и ионов гелия, ускоренных в циклотроне, получено десятикратное изменение ЛПЭ, что было использовано для проверки выхода в ферро-сульфатной системе<sup>95</sup>. Было найдено, что  $G(\text{Fe}^{3+})$  в растворах сернокислого железа и  $G(\text{H}_2)$  в растворах KBr, облученных протонами с энергией 660 MeV, приблизительно совпадают со значениями выходов под действием  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$ <sup>96</sup>. Обзор работ по действию тяжелых частиц на водные системы был сделан Пушо<sup>97</sup>.

Импульсы излучения с очень высокой интенсивностью и продолжительностью несколько микросекунд можно получить на линейном ускорителе. Для проверки основных представлений о треках и диффузии радикалов в водных растворах  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  использовались электроны с энергией 15 MeV при мощности дозы от  $10^6$  до  $10^{10}$  рад/сек во время импульса. Посредством измерения соотношения выходов в этих двух растворах было обнаружено, как и предполагалось, что при более высокой мощности дозы, когда треки отдельных частиц могут за время жизни радикалов перекрываться, вклад реакции, обусловленной радикалами «Н» и  $\text{OH}$ , уменьшается, а вклад реакции, обусловленной молекулярными продуктами ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), как и ожидалось, увеличивается<sup>98</sup>.

Импульсы электронов большой интенсивности с энергией 1,5 MeV от ускорителя Ван дер Граафа были использованы в экспериментах, в принципе подобных фотохимической методике с применением вращающегося сектора. Стационарные концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  измерялись при различной длительности импульса. Было найдено<sup>99</sup>, что константы скоростей для реакций (12) и (14)

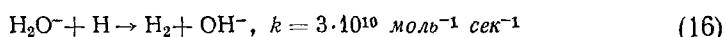
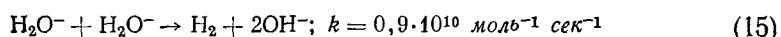


равны соответственно  $k = 4,5 \cdot 10^7 \text{ моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$  и  $k = 4 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ .

Однако наибольший интерес представляет метод импульсного радиолиза<sup>100</sup>, аналогичный давно применяемому импульсному фотолизу. Выдающимся результатом исследований радиолиза воды этим методом явилось наблюдение гидратированного электрона в чистой воде. Боа<sup>101</sup> и Харт<sup>102</sup> сфотографировали импульсные спектры поглощения различных водных растворов и чистой воды. Вспышки света для съемки спектров подавались через определенные интервалы времени после облучения электронами с энергией 1,8 MeV, полученными от линейного ускорителя, (длительность импульса электронов — 2 микросекунды, доза в импульсе от 4 до 10 крад). Авторы наблюдали переходную полосу в области,

начиная от длин волн ниже 5000 Å и до предела чувствительности применяемой ими эмульсии — 8800 Å с максимумом ~7000 Å. В области pH — 7÷12 эта полоса была ясно видна, а в кислых растворах она в лучшем случае была отчетливой. Эта полоса была отнесена к гидратированному электрону в значительной степени вследствие короткого периода ее существования (<10 μ сек.) и ее подобия (по форме) спектру «захваченных» электронов в аммиаке. Интенсивность этой полосы поглощения соответствует интенсивности, предсказанной с помощью грубого теоретического расчета. Кин<sup>103</sup> использовал спектральное устройство с постоянным источником света и фотоэлементом для получения катодных осциллограмм, на которых поглощение при любой выбранной длине волны записывается как функция времени. Регистрировалось ослабление этого кратковременного поглощения. Из сравнения убыли поглощения в воде, насыщенной кислородом, и поглощения в воде, насыщенной воздухом, была оценена константа скорости реакции сольватированного электрона с кислородом. Впоследствии были измерены константы скорости реакций электрона с другими растворенными веществами<sup>46, 104</sup>. Первоначальная концентрация электронов не установлена, но при достаточно высокой концентрации растворенного вещества кинетика разложения описывается уравнением реакции первого порядка, т. е. пропорциональна концентрации растворенного вещества. Влияние ионной силы на константу скорости реакции с ионами ферриционида, а также способность некоторых добавленных реагирующих веществ акцептировать электроны, служат дополнительными подтверждениями того, что найденная полоса поглощения обусловлена электронами<sup>105</sup>.

Из анализа кривых ослабления поглощения при 5780 Å, обусловленного гидратированным электроном, были найдены<sup>106</sup> константы скоростей реакций:



Объем данной статьи не позволяет провести детальное рассмотрение амфотерного характера промежуточных соединений, образующихся при радиолизе воды. Одно из следствий внимания, уделяемого в настоящее время соединениям, состоит в том, что теперь большое значение придается исследованиям щелочных растворов; до недавнего времени почти все исследования проводились нейтральными или кислыми растворами. В качестве примера реакции, исследованной в щелочном растворе, можно привести реакцию:



которая была первоначально предсказана на основе химических данных, а в настоящее время доказана спектроскопически<sup>107</sup>.

Следует подчеркнуть, что открытие гидратированного электрона имеет важнейшее значение не только для радиационной химии, но, также и для химии вообще. Это открытие по своему значению может быть приравнено к открытию какого-либо совершенно нового элемента. В радиационной химии открытие гидратированного электрона в течение нескольких последних лет заметно изменило качественные представления. Качественные исследования в настоящее время также проводятся с учетом этого открытия. Можно считать, что в настоящее время радиационная химия воды и разбавленных растворов является одной из наиболее сильно развивающихся областей радиационной химии.

### Концентрированные водные растворы

Большая часть работ по водным растворам посвящена разбавленным растворам. По-видимому, это объясняется стремлением исследователей избежать осложнений, связанных с непосредственным воздействием излучений на растворенное вещество. Однако концентрированные растворы представляют не только самостоятельный интерес, но и особенно важны для ядерной технологии и радиобиологии. Концентрированным растворам присущи некоторые явления, нехарактерные для разбавленных растворов. К этим явлениям, во-первых, относится непосредственное воздействие на растворенное вещество, что вводит в область исследования водных растворов проблему изучения способов распределения поглощенной энергии. С этим связано также исследование возможности передачи энергии в водной среде. Последняя работа по концентрированным растворам бензоата натрия (до 3 M) показала, что выходы всех продуктов, за исключением двуокиси углерода, уменьшаются гораздо быстрее, чем можно было предполагать исходя из обычного представления о том, что энергия поглощается пропорционально концентрации электронов (или концентрации внешних электронов). Выход двуокиси углерода быстро возрастает с увеличением концентрации. Этот результат показывает, что имеется вероятность некоторого предпочтительного поглощения энергии бензоатом <sup>108</sup>. В выполненных ранее исследованиях при увеличении концентрации фенола до 0,5 M в 0,8 N серной кислоте не наблюдалось заметного снижения «начальных» выходов Н, OH, H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Возможно, это объясняется различием между кислыми и нейтральными растворами или тем, что концентрация растворенного вещества была недостаточно высока.

Другими эффектами, специфическими для концентрированных растворов, являются: рекомбинация радикалов в треках частиц (см. также выше), влияние ионной силы на скорость реакций с участием заряженных промежуточных продуктов, влияние вязкости среды и др. Радиационная химия концентрированных водных растворов все еще является относительно малоизученной областью.

### VII. ДОЗИМЕТРИЯ

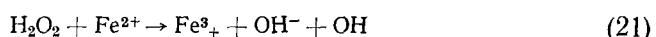
Важной задачей радиационной химии является получение точных количественных данных о выходах первичных продуктов, определение значений констант скорости реакций и т. п. Для этих целей обычно необходимо точное измерение поглощенных доз. Важной частью этой проблемы является разработка химических систем с точно известной чувствительностью к радиационному воздействию, так как это дает возможность легко измерять дозы в практически важных случаях. Были разработаны также менее точные химические дозиметры, которые можно использовать для измерения доз в промышленности, радиобиологии, гражданской обороне и для других целей.

Приемлемый химический дозиметр должен отвечать определенным требованиям. Во-первых, дозиметр должен быть чувствительным к излучению в необходимом интервале доз. Для большинства радиационно-химических исследований этот интервал охватывает область от нескольких килорад до десятков килорад; однако имеется необходимость в дозиметрах с чувствительностью 1 rad и менее, а также до мегарада или более. Во-вторых, величина *G* должна оставаться постоянной при изменении мощности дозы в пределах предполагаемых измерений. В-третьих, необходимо иметь точное представление о механизме реакций, происходящих

в дозиметре, и особенно о факторах, управляющих чувствительностью дозиметра к излучению. В-четвертых, поглощение энергии в дозиметре должно быть как можно более близким к поглощению энергии в исследуемой химической системе. В противном случае при вычислении дозы в интересующей системе могут возникнуть серьезные ошибки. Последнее и, возможно, одно из наиболее важных требований состоит в том, что дозиметр должен быть прост в изготовлении и удобен в работе.

### Дозиметр Фрике

Для использования в качестве химических дозиметров было предложено много систем, некоторые из которых нашли практическое применение<sup>110-112</sup>. Наиболее надежной и широко применяемой для дозиметрии является система, впервые предложенная Фрике и Морзе в 1927 г.<sup>113</sup>. Этот дозиметр, представляющий собой насыщенный воздухом разбавленный раствор сернокислого железа или двойной соли сернокислого железа и сернокислого аммония в 0,1 или 0,8 N серной кислоте, пригоден для измерения доз в области 10 000—40 000 rad. Теперь общепризнано, что механизм действия этого дозиметра состоит в первичном разложении воды с последующими реакциями сольватированных электронов с ионами водорода и реакциями, перечисленными ниже:

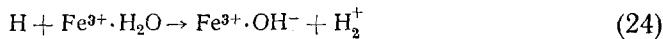


Константа скорости реакции (21) была определена несколькими исследователями с помощью классических кинетических методов. Ригг, Тейлор и Вейс, например, нашли  $k = 51 \text{ л. моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  при 20°<sup>114</sup>. Кинетика других реакций была исследована недавно Кином, применившим метод импульсного радиолиза<sup>115</sup>. Импульс быстрых электронов в 10 000 rad подавался за 2 μ сек., регистрировалось изменение пропускания растворов при 305 mμ. Кин нашел, что реакция (22) имеет константу скорости  $1,5 \cdot 10^9 \text{ л. моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  (20°), продуктом реакции является незакомплексованный ион  $Fe^{3+}$ . Реакция (19), имеющая константу скорости  $k = 7,3 \cdot 10^5 \text{ л. моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  (20°), неожиданно приводит к образованию гидроксильного комплекса иона  $Fe^{3+}$ . Кроме того, наблюдалось образование сульфатного комплекса  $Fe^{3+}$  и реакция (21). Константа скорости реакции (21) оказалась равной  $61,9 \text{ л. моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  при 20°. Это значение выше, чем значение, полученное химическим методом, возможно потому, что в экспериментах с применением импульсной методики не было точного контроля температуры.

В отсутствие кислорода реакция (18) не идет. В 1952 г. Ригг, Штейн и Вейс показали, что атомы водорода окисляют ионы двухвалентного железа в этой системе, и предположили, что процесс происходит через образование  $H_2^+$ <sup>116</sup>.



Альтернативный механизм был предложен Юри, который считает, что атом водорода может «вытянуть» другой атом водорода из гидратной оболочки иона железа<sup>117</sup>:

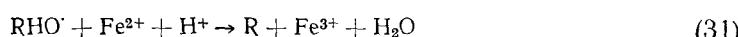
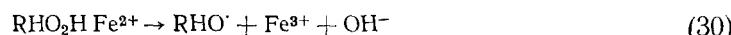
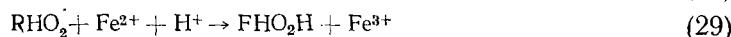


Возможно также, что промежуточным соединением является гидрид железа<sup>118</sup>:



Исследования по методу импульсного радиолиза в отсутствие кислорода должны дать полезные сведения об этой реакции.

Многие исследователи проводили калибровку дозиметра Фрике с помощью физических методов дозиметрии. Большинство калибровок до сих пор было выполнено для  $\gamma$ -излучения  $Co^{60}$  и для быстрых электронов с близкими значениями ЛПЭ. Первая точная градуировка дозиметра (в 0,8 N серной кислоте) была сделана для  $\gamma$ -излучения  $Co^{60}$  Хоханаделем и Гормли в 1953 г.<sup>119</sup>. Эти авторы измеряли поглощенную энергию, используя калориметрический метод, а окисление ионов  $Fe^{2+}$  определяли по оптической плотности раствора при 305  $\mu$ , принимая молярный коэффициент экстинкции для трехвалентного железа при 25° равным 2240. Они нашли значение  $G = 15,6 \pm 0,3$ . В то же время многие другие исследователи находили  $G$  близкое к 20 или 21<sup>120</sup>. Однако впоследствии было показано, что хотя эти данные и согласовались между собой, они были ошибочными по различным причинам. Одним из источников ошибок было присутствие органических примесей в некоторых растворах. В некоторых опытах в качестве источника излучения использовался растворенный  $\beta$ -излучатель, и загрязнения вносились при пропускании этого  $\beta$ -излучателя сквозь ионнообменную колонку; при этом под действием излучения из ионнообменных смол выделялись примеси. Органические примеси приводят к увеличению значений  $G$  в этой системе по следующим реакциям:



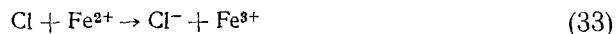
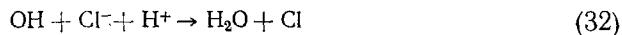
В результате этих реакций число окислительных актов, приходящихся на исходный гидроксильный радикал<sup>121</sup>, увеличивается. Другим источником ошибок были погрешности при работе со стандартными воздушными ионизационными камерами, используемыми для калибровки лабораторных ионизационных камер Национальной физической лабораторией в Лондоне и Национальным бюро стандартов в Вашингтоне. Эти погрешности привели к тому, что исследователи в области радиационной химии, использовавшие калиброванные таким образом камеры, получали значения доз в рентгенах на несколько процентов ниже фактических. Кроме того, в то время принималось, что для рентгеновских или  $\gamma$ -лучей энергия образования пары ионов в воздухе составляет 32,5 eV, тогда как впоследствии было доказано, что правильное значение ближе к 34 eV. Эта поправка входит в расчет при переходе от дозы в рентгенах к дозе, выраженной в eV/g.

Вопрос о причинах упомянутых выше расхождений в калибровке дозиметра Фрике для  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  был исследован примерно в 1956 г. и было признано, что правильная величина  $G$  ближе к значению, полученному Хоханаделем и Гормли (см. <sup>122</sup>).

Позднее было обнаружено, что определенные сорта аналитически чистой серной кислоты содержат примеси (главным образом, вероятно, сернистого ангидрида), которые при использовании дозиметра Фрике могут привести к погрешностям до нескольких процентов <sup>123</sup>. Принимая во внимание это обстоятельство, Кин и Лоу <sup>124</sup> выполнили одну из самых точных (из известных до сих пор в литературе) калибровок дозиметра Фрике (в 0,8 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Эти авторы использовали для определения поглощенной энергии магниевый калориметр, полагая, что отношение поглощенной энергии в растворе и в магнии пропорционально числу электронов на грамм в этих двух веществах. Образование трехвалентного железа определялось по оптической плотности раствора при 304  $\text{m}\mu$  на спектрофотометре, который был калиброван по растворам трехвалентного железа с известной концентрацией. В работе <sup>123</sup> указано, что «коэффициент экстинкции» при 20° равен  $2097 \pm 3$  и имеет положительный температурный коэффициент 0,7% на градус. Однако, поскольку шкала оптической плотности любого спектрофотометра может иметь систематические погрешности, эта величина не обязательно является истинным коэффициентом экстинкции. С другой стороны, погрешности в определении коэффициента экстинкции не влияют на калибровку дозиметра, так как вся работа была проведена на одном спектрофотометре. Кин и Лоу нашли  $G = 15,42$  и оценили, что ошибка составляет  $\pm 0,04$ , причем основным источником ошибки авторы считают спектрофотометрическое определение концентрации ионов трехвалентного железа.

Недавно Холм, Бринджольфсон и Мол <sup>125</sup> провели еще одну калибровку дозиметра Фрике. Эти авторы для определения поглощенной энергии использовали ледяной калориметр и нашли  $G = 15,68 \pm 0,07$ . Причины расхождения между этой величиной и значением, найденным Кином и Лоу, не выяснены. Таким образом, одной из задач дальнейших исследований является выяснение причин этих расхождений и, возможно, даже получение более точных значений. Следующей задачей является калибровка дозиметра для других видов излучений. Радиационно-химический выход в значительной степени зависит от ЛПЭ, и хотя было проведено много работ по калибровке дозиметра Фрике с различными видами излучений, однако результаты, полученные до сих пор, вообще говоря, менее точны и надежны, чем данные, найденные при использовании  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$ .

Практические указания по использованию дозиметра Фрике были изложены в литературе <sup>126, 127, 128</sup>. Многие исследователи добавляют в раствор хлористый натрий для того, чтобы уменьшить влияние примесей. При этом предполагают, что реакции



окажутся предпочтительнее, чем реакция



и таким образом исключаются рассмотренные выше реакции окисления. Однако хлорид не всегда полностью исключает действие органических примесей, и в настоящее время более надежным считают использование чистых реагентов и очищенной воды, а отсутствие какого-либо влия-

ния добавления хлорида на выход рассматривают как доказательство отсутствия примесей. Если не имеется спектрофотометра, пригодного для измерений при  $304 \text{ } \mu$ , то анализ можно проводить титрованием или путем определения комплекса железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ) с орто-фенантролином, имеющего максимум поглощения  $\sim 510 \text{ } \mu$ . При работе с небольшими сосудами нужно иметь в виду, что для  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  при размерах стеклянного сосуда порядка 10  $\text{мм}$  поправка на эффект стенки сосуда достигает  $\sim 4\%$ <sup>129</sup>. Следующей важной в практическом отношении задачей является вычисление поглощенной дозы в исследуемой системе, исходя из поглощенной дозы в растворе сернокислого железа. Для рентгеновских и  $\gamma$ -лучей этот расчет может быть сделан по известным коэффициентам поглощения<sup>130, 131</sup>, при условии, что известна энергия излучения. В случае  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  рассеяние внутри источника может привести к заметным расхождениям с результатами для средней энергии рентгеновских лучей; эти обстоятельства нужно учитывать при проведении исследований с системами, поглощающие свойства которых отличаются от поглощающих свойств дозиметра<sup>132</sup>. Для рентгеновских или  $\gamma$ -лучей при эффективном значении энергии 250 keV поглощенная доза в ферро-сульфатном растворе в 0,8  $N$  серной кислоте такая же, как в воде, и это является одним из преимуществ. Однако при использовании рентгеновского излучения с меньшей энергией фотоэлектрическое поглощение в сере становится значительным (например, для излучения с энергией 25 keV дозиметр, приготовленный на 0,8  $N$  серной кислоте поглощает на 14% энергии больше, чем вода). Роль этого поглощения существенно уменьшается, если использовать 0,1  $N$  серную кислоту, но, хотя, по данным некоторых исследователей<sup>133</sup>, выход в 0,1  $N$  кислоте всего на 2,8% меньше, чем в 0,8  $N$  кислоте, в других работах были обнаружены большие расхождения в значениях выходов<sup>134</sup>.

### Другие дозиметры

Свойства дозиметра Фрике, степень разработки этого дозиметра и признание его специалистами по радиационной химии дают основание полагать, что для области 10 000—40 000 *рад* вряд ли будет предложен какой-нибудь лучший дозиметр, имеющий широкое применение. Среди требований к новым химическим дозиметрам нет таких требований, которым бы не удовлетворял дозиметр Фрике (за исключением специальных целей — например, для дозиметрии при очень высоких мощностях доз). Следовательно, для оправдания затрат на доработку любого вновь предлагаемого дозиметра для области  $10^4$ — $4 \cdot 10^4$  *рад* до широкого внедрения в практику нужно с самого начала иметь очень серьезные основания. Поэтому дальнейшее развитие химической дозиметрии в этой области доз, вероятно, будет заключаться главным образом в усовершенствовании дозиметра Фрике, например в рассмотренных выше направлениях. Хуже обстоит дело с дозиметрией в областях, представляющих интерес для радиотерапевтов, радиобиологов и военных специалистов, т. е. при дозах, меньших чем  $10^4$  *рад*, а также для технологов и других специалистов, интересующихся дозами, большими чем  $10^5$  *рад*. Были сделаны попытки расширить область применимости дозиметра Фрике и на эти интервалы доз. Например, использование  $\text{Fe}^{59}$  (период полураспада 49 дней) позволяет измерять дозы меньше 100 *рад*<sup>135</sup>, а насыщение дозиметрического раствора кислородом позволяет измерять дозы почти до  $25 \cdot 10^4$  *рад*. Тем не менее все еще существует потребность в новых дозиметрах, охватывающих области малых и больших доз.

Из более широко изученных дозиметров для области малых доз следует упомянуть о дозиметрах, основанных на образовании кислоты в результате цепной реакции, происходящей в органических хлоридах (например, в хлороформе, который при облучении выделяет кислоту, изменяющую цвет красителя, см. <sup>136</sup>), а также о дозиметрах, основанных на образовании продуктов радиолиза водных растворов ароматических соединений. Одним из предложенных недавно дозиметров последнего типа является щелочной водный раствор терефталата, пригодный для измерения доз до одного рада <sup>137</sup>. В этой области доз химические дозиметры конкурируют с такими классическими методами дозиметрии, как измерение ионизации или почернения фотографических пленок, и новыми методами, основанными на использовании твердых веществ, а именно — на измерении флуоресценции облученных стекол, активированных серебром, и измерении термолюминесценции фтористого лития. Однако ни один из этих дозиметров не имеет решающих преимуществ перед другими.

Таким образом, в настоящее время все еще существует необходимость в разработке новых, а также в развитии и переоценке существующих методов.

В области высоких доз (порядка  $10^5$ — $10^7$  рад) <sup>138</sup> в течение некоторого времени применялись растворы сирнокислого церия. Однако этот дозиметр гораздо более чувствителен к примесям, чем дозиметр Фрике. Кроме того, для проведения надежной дозиметрии с помощью этих растворов необходимо предварительно калибровать их по дозиметру Фрике. Эти обстоятельства делают цериевый дозиметр значительно менее удобным и надежным, чем дозиметр Фрике. Газообразная закись азота, первоначально предложенная Хартеком и Дондесом, может быть использована для измерения доз от  $5 \cdot 10^4$  до  $10^{10}$  рад и является одной из немногих дозиметрических систем, пригодных для определений доз в газовой фазе <sup>139</sup>. Калибровка этого дозиметра была выполнена в нескольких работах. Для некоторых целей, особенно для дозиметрии тонких пленок, очень удобен окрашенный целлофан, пригодный для облас-ти  $10^5$ — $10^8$  рад. Недавно было показано, что результаты, получаемые при использовании этого метода, в основном не зависят от ЛПЭ. Однако точность этого метода невелика, особенно при измерении доз от  $\alpha$ -частиц <sup>140</sup>. Одним из наиболее перспективных дозиметров для области  $5 \cdot 10^4$ — $10^6$  рад и выше является полиметилметакрилат, который под действием облучения желтеет; однако разные партии этого материала дают различные результаты и, следовательно, требуется отдельная калибровка каждой партии <sup>141</sup>. Таким образом, как в области больших, так и в области малых доз, все еще имеются большие возможности для исследований.

### VIII. ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

Ни один из разделов радиационной химии не развивался столь эффективно, как изучение действия излучений на полимерные системы. Эта часть проблемы является «побочным продуктом» послевоенного интереса к использованию атомной энергии, причем прогресс в этой области стимулировался перспективой развития промышленных радиоактивных изотопов. На самом деле, хотя некоторые процессы, инициируемые излучением, и внедрены в промышленную практику, все же имеющийся до настоящего времени прогресс в этом направлении не оправдывает первоначальных ожиданий <sup>21, 22</sup>. Однако открытия в области радиационной химии полимеров, как и в других

разделах радиационной химии, представляют самостоятельный научный интерес. Эту область исследований ни в какой мере нельзя считать исчерпанной, но уровень ее развития таков, что первые монографии по радиационной химии относились именно к радиационным эффектам в полимерных системах<sup>2, 3, 7</sup>.

Первые работы по облучению жидкых виниловых мономеров были выполнены Хопвудом и Филлипсом в 1938 г.<sup>142</sup>. Из работ Мага и Шапиро, их сотрудников и других авторов примерно в 1950 г. выяснилось, что в условиях, в которых возможна свободно-радикальная полимеризация, полимеризация, происходящая под действием излучения, всегда идет также по радикальному механизму. К настоящему времени изучена кинетика и другие характеристики этих реакций для довольно широкого интервала условий<sup>7</sup>. Тем не менее, всегда казалось странным, что при воздействии излучений не удавалось инициировать ионную полимеризацию. В 1937 г. Девисон, Пиннер и Уоррелл показали, что при  $-80^{\circ}$  (т. е. при температуре, при которой скорость реакций развития свободно-радикальной цепи значительно уменьшается) изобутилен полимеризуется под действием излучения с гораздо большим выходом, чем при комнатной температуре. Поскольку обычная ионная полимеризация изобутилена легко происходит при низкой температуре, был сделан вывод, что и полимеризация, инициируемая излучением, также должна осуществляться по ионному механизму<sup>143</sup>. В последние годы было открыто много примеров ионной полимеризации, инициируемой излучением.

Облучение виниловых мономеров в жидком состоянии или в растворе оказалось полезным для исследования механизма этой реакции, а проведение облучения в других условиях дало новые и интересные сведения. Например, исследователи обратили внимание на облучение в твердой фазе<sup>144</sup>. Излучение является также полезным средством инициирования более сложных полимеризационных процессов, таких как привитая или эмульсионная полимеризация<sup>145</sup>. Особый интерес представляет полимеризация мономеров, ориентированных в канальных комплексах мочевины или тиомочевины. В этих случаях полимеризация происходит в значительной степени стереоспецифично и другими способами (кроме инициирования излучением) не осуществляется<sup>146, 147</sup>.

Физические свойства полимеров в результате облучения существенно изменяются. Два отчета, опубликованные Зисманом и Боппом в 1951 и 1953 гг., являются классическими практическими работами по этому вопросу<sup>148</sup>. С начала 50-х годов было проведено большое число исследований с целью выяснения связи физических изменений с химическими реакциями, происходящими в полимерах. Это направление, развиваемое весьма успешно Чарлзи и другими, привело к созданию целой области радиационной химии, в которой физические изменения интерпретируются с помощью рассмотрения процессов сшивания, деструкции и других химических реакций молекул полимеров<sup>3</sup>. Если физические изменения могут быть истолкованы, исходя из химических реакций, то следующим логическим шагом должна быть попытка понять механизм химических реакций.

При наличии точных данных о прошедших в веществе химических реакциях можно разобраться во многих вопросах, а при отсутствии таких данных самым мощным методом исследования является метод ЭПР. Обзор работ по образованию и реакционной способности свободных радикалов в облученных полимерах, выполненных с помощью этого метода, содержится в<sup>149</sup>.

*Исследование свободных радикалов в облученном  
полиметилметакрилате методом ЭПР*

Облученный полиметилметакрилат дает особенно хороший спектр ЭПР. В данном разделе в качестве примера применения метода ЭПР к исследованию полимеров подробно рассмотрены работы по изучению радиационного воздействия на полиметилметакрилат.

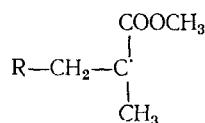
В 1955 г. Шнейдер нашел, что облученный при комнатной температуре полиметилметакрилат дает хорошо разрешенную структуру, содержащую пять сильных линий, налагающихся на четыре слабые линии<sup>150</sup>. Облучение при 78° К дает только один максимум при  $g = 2,00$  с шириной 20 Г; после нагревания до комнатной температуры спектр становится идентичным спектру, полученному в результате облучения при комнатной температуре. Однако после охлаждения спектр не изменяется, откуда следует, что при нагревании в полиметилметакрилате происходят необратимые изменения.

Недавно Ормерод и Чарлзби<sup>151</sup> исследовали низкотемпературные спектры полиметилметакрилата. При этом выяснилось, что разные образцы полимера дают различные спектры, что указывает на важную роль примесей. По аналогии с результатами, полученными при исследовании полиметакриловой кислоты, Ормерод и Чарлзби отнесли спектр, содержащий одну линию, полученный при 77° К, к электронам, захваченным примесями. В ряде случаев наблюдаются спектры, состоящие из многих линий. Такие спектры могут быть обусловлены существованием свободных радикалов. Если имеются захваченные электроны, то должны также образовываться положительные ионы, но возможно, что спектры, связанные с этими ионами, настолько размыты, что их не удается наблюдать.

Большая часть работ по облученному полиметилметакрилату посвящена изучению природы спектра из девяти линий, получающегося при комнатной температуре. Формы спектров, полученные всеми исследователями, совпадают, что является довольно редким случаем. Далее, оказалось, что полиметилметакрилат, облученный ядерными излучениями, полиметилметакрилат, облученный ультрафиолетовым светом, и радикалы, захваченные в процессе полимеризации мономера, дают один и тот же спектр. Было бы замечательным совпадением, если бы все эти методы воздействия приводили к образованию одинаковых радикалов в одинаковых соотношениях и, таким образом, в каждом случае спектр можно, по-видимому, объяснить присутствием одного и того же радикала. Однако эта точка зрения вызывает ряд возражений. Во-первых, нелегко объяснить структуру спектра, исходя из возможной структуры отдельного свободного радикала. Во-вторых, когда облученный полимер нагрет или выдерживается при комнатной температуре в течение нескольких недель, то пять сильных линий исчезают быстрее, чем четыре слабые линии, что наводит на мысль о существовании в материале двух видов свободных радикалов. Эти радикалы, захваченные в процессе полимеризации мономера, ведут себя одинаково<sup>152, 153</sup>. В-третьих, облучение полиметилметакрилата, как и любого другого органического соединения, приводит к образованию разнообразных продуктов<sup>154</sup>, так что трудно понять, каким образом в качестве промежуточного соединения могут быть свободные радикалы только одного типа. В этом состоит общее затруднение, возникающее при сопоставлении спектров ЭПР с радиационно-химическими процессами во многих органических соединениях. Наконец, увеличение поглощенной дозы до  $\sim 2 \cdot 10^6$  рад и выше приводит к изменению формы спектра и в конечном счете оказы-

вается, что спектр состоит только из широкого синглета с незначительным признаком сверхтонкой структуры на производной кривой<sup>155, 156</sup>. В то же время концентрация радикалов по мере увеличения дозы не увеличивается непрерывно, а достигает некоторого приблизительно стационарного уровня.

Симонс недавно пересмотрел вопрос о влиянии температуры на спектр<sup>157</sup>. Он заметил, что спектр, измеренный при повышенной температуре (80°) Пьеттом<sup>152</sup> и другими, отличается от спектра, измеренного при комнатной температуре. Симонс нашел, что это явление обратимо — например, если облученный полиметилметакрилат нагреть до 110°, а затем снова охладить, то спектр возвращается к исходному (при комнатной температуре). Симонс интерпретировал полученные результаты на основе гипотезы о существовании одного радикала, первоначально предложенного Ингремом, Симонсом и Таунсендом<sup>158</sup>, а также Абрагамом, Мелвиллем, Овеналлем и Уиффеном<sup>159</sup>:



Можно полагать, что электрон в этом радикале взаимодействует с пятью эквивалентными протонами, так что спектр должен состоять из секстета. Однако, как видно из структуры этого радикала, атомы водорода в нем не совсем эквивалентны друг другу, и поэтому получается спектр, состоящий из многих линий. При комнатной (или более низкой) температуре два атома водорода метиленовой группы различаются друг от друга тем, что один из них находится ближе к метильной группе, а другой — к атомам кислорода метоксикарбоксильной группы. Расстояние и распределение интенсивностей линий в спектре согласуется с этой точкой зрения. При повышении температуры происходит достаточно быстрый обмен между этими двумя структурами, что приводит к усреднению их вклада и к соответствующему изменению спектра. Эта интерпретация подтверждается экспериментами по захвату радикалов в процессе полимеризации метакриловой кислоты<sup>160</sup>. Спектр, полученный при —30°, напоминает спектр радикалов полиметилметакрилата, за исключением того, что каждая из четырех слабых линий расщепляется на две. Этому поразительному результату можно дать удовлетворительное объяснение на основе развития соображений Симонса<sup>160</sup>.

Доказательство одновременного существования радикалов двух различных видов, основанное на том, что пять сильных линий в спектре исчезают быстрее, чем четыре слабые линии, представляется недостаточно убедительным. Этот эффект может быть обусловлен также и структурными изменениями. Кроме того, возможно, что радикал, дающий спектр, состоящий из девяти линий, превращается в радикал, имеющий другой спектр. Наконец, рискованно делать выводы на основании спектров, измеренных после того, как большая часть радикалов распалась; следы других радикалов могут существенно исказить результат. Таким образом, доказательство, основанное на распаде частиц, не противоречит представлению, согласно которому первоначальным продуктом являются свободные радикалы какого-либо одного вида.

Объяснение тому, каким образом могут существовать свободные радикалы только одного типа, было предложено Унгаром, Гейгером и Ленингером<sup>161</sup>. Они облучали особо чистый препарат полиметилмета-

крилата и обнаружили спектр, отличающийся от обычно наблюдаемого спектра. После добавления мономера метилметакрилата спектр превращался в хорошо известный девятилинейный спектр. Этот эксперимент показывает, что даже если под действием излучения первоначально образуются различные радикалы, то наличие следов мономера может привести к тому, что в образце остаются только радикалы какого-либо одного вида. После того, как мономер израсходуется, этот процесс прекращается. Если эти эффекты имеют место, то наблюдаемый радикал может не иметь никакого отношения к продуктам радиолиза, образующимся при больших дозах. Например, следовало ожидать, что состав газов, образующихся после облучения дозой около 1 *Мрад* (типичная доза, используемая при исследованиях методом ЭПР), должен существенно отличаться от состава газов, образующихся после облучения гораздо более высокими дозами, как это было сделано в работах Александера и др.<sup>154</sup> и Тодда<sup>162</sup>. Ввиду важности экспериментов, проведенных Унгаром и другими, эта система в настоящее время повторно исследуется Эбертом с сотрудниками<sup>163</sup>.

Слимерс и другие продолжили исследование этих типов радикалов, исключая влияние следов мономера<sup>164</sup>. Судя по найденному этими авторами составу продуктов, должны образовываться первичные радикалы нескольких типов. Поскольку концентрация радикалов достигает приблизительно стационарного уровня, эти радикалы должны реагировать в твердом состоянии до того, как можно будет наблюдать их спектры ЭПР.

Влияние других веществ на спектры ЭПР радикалов в полиметилметакрилате изучалось рядом исследователей. Например, присутствие кислорода изменяет спектр до асимметричного синглета, обусловленного  $\text{RO}_2$ . Керрингтон и Штейн, используя высокочувствительный спектрометр, наблюдали этот спектр в облученном полиметилметакрилате, первоначально насыщенном воздухом или кислородом, при дозах 45 *крад* и ниже<sup>165</sup>. Вероятно, в конечном счете удастся связать эти эффекты с изменениями в составе продуктов радиолиза, образующихся в полиметилметакрилате.

Очевидно, еще много предстоит сделать, прежде чем будут использованы все возможности метода ЭПР для исследований в области радиационной химии полиметилметакрилата. Положение в этом вопросе такое же, как и в отношении многих других полимерных и неполимерных материалов. Значительная часть проблем оказалась гораздо более трудно разрешимой, чем это казалось в то время, когда начиналось применение метода ЭПР. Одной из основных задач, подлежащих решению, является измерение абсолютных значений выходов радикалов с помощью ЭПР. Результаты, полученные различными исследователями, редко совпадают друг с другом, однако в настоящее время уже осуществляются ценные взаимные сопоставления результатов, полученных различными лабораториями<sup>166</sup>.

\* \* \*

В этом обзоре внимание было сосредоточено на некоторых проблемах радиационной химии и на том, как эти проблемы решались, решаются или могли бы решаться. Для того чтобы сладить впечатление, которое должно было создаться у читателя от описания изменений, происходивших в рассматриваемой нами области, представляется целесообразным в заключение еще раз сформулировать некоторые установленные положения. Самым основным положением является то, что наблюдаемые

химические изменения всегда вызываются заряженными частицами. При облучении фотонами или нейтронами роль этих видов излучений сводится к образованию заряженных частиц. Было показано, что преимущественное значение эффектов, связанных со смещениями атомами, по сравнению с эффектами, обусловленными заряженными частицами, имеет место только в веществах, химическая инертность которых приближается к инертности графита или алмаза. Заряженные частицы на своем пути беспорядочно ионизируют и возбуждают молекулы, а образующиеся при этом частицы промежуточных соединений претерпевают различные превращения. Одним из наиболее важных процессов является возникновение свободных радикалов. Образование конечных продуктов интерпретируется на основе рассмотрения взаимодействий и реакций различных промежуточных продуктов, включая свободные радикалы.

Радиационная химия будущего сможет дать точное количественное и детальное представление обо всех эффектах в самых различных типовых химических системах. С другой стороны, радиационная химия создает фундамент для различных промышленных применений излучений и явится вкладом в изучение действия излучений на биологические системы.

#### ЛИТЕРАТУРА \*

- Г. Молер, Радиационная химия, Перев. с нем. и англ. под ред. Б. Г. Дзантиева, Госатомиздат, М., 1963.
- Ф. Бовей, Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. Перев. с англ. под ред. Ю. С. Лазуркина, ИЛ, М., 1959.
- А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры. Перев. с англ. под ред. Ю. С. Лазуркина и В. Л. Карпова, ИЛ, М., 1962.
- А. Своллоу, Радиационная химия органических соединений. Перев. с англ. под ред. В. Л. Карпова, ИЛ, М., 1963.
- S. C. Lind, Radiation Chemistry of Gases, Reinhold, N. Y., 1961.
- А. О. Аллен, Радиационная химия воды и водных растворов. Перев. с англ., под ред. П. И. Долина, Госатомиздат, М., 1963.
- A. Chapigo, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience, London, 1961.
- S. Ciborowski, Chemia Radiacyjna Zwiazkow Nieorganicznych, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1962.
- А. В. Топчиев, Л. С. Полак, Радиолиз углеводородов. Изд. АН СССР, М., 1962.
- С. Я. Пшежецкий, Механизм радиационно-кинетических реакций, Госхимиздат, М., 1962.
- И. В. Верещинский, А. К. Пикаев, Введение в радиационную химию. Изд. АН СССР, М., 1963.
- Z. Spurny, Uvod do Radiační Chemie, Československá Akademie Věd. Prague, 1963.
- E. J. Hart, R. L. Platzman, An Introduction to Radiation Chemistry (в печати).
- A. J. Swallow, Introduction to Radiation Chemistry, Longmans Green, London (подготавливается).
- Annual Review of Physical Chemistry, I.
- Actions chimiques et biologiques des radiations, I. M. Haissinsky, Ed. Masson et Cie, Paris.
- R. O. Bolt, J. G. Carroll, Radiation Effects on Organic Materials, Academic Press, N. Y., 1963.
- J. J. Stobbs, A. J. Swallow, Metallurg. Revs., 7, 95 (1962).
- A. D. Little, Inc., Cambridge, Mass., USA, Radiation a Tool for Industry, report dated January 1959.
- L. E. Brownell, Radiation Uses in Industry and Science, USAEC, Wash. D. C., 1961.
- A. J. Swallow, Brit. chem. Engng, 8, 27 (1963).
- Anonymous, Chem. Engng News, 22 April, 1963, 80.
- S. C. Lind, S. B. Akad. Wiss. Wien IIa, 120, 1709 (1911).

\* Исследования по радиационной химии, проведенные в СССР, изложены в ряде сборников <sup>167-171</sup>. Обширный материал содержался в докладах на XX Конгрессе ЮПАК (Москва, 1965 г.). Прим. перев.

24. R. Porter, D. C. Bardwell, S. C. Lind, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2603 (1926).
25. H. Eyring, J. O. Hirschfelder, H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **4**, 479 (1936).
26. J. L. Magee, K. Funabashi, *Rad. Res.*, **10**, 622 (1959).
27. H. Eyring, J. O. Hirschfelder, H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **4**, 570 (1936).
28. L. Bouby, A. Chapiro, M. Magat, E. Migidicyan, A. Prevot-Berninas, L. Reinisch, J. Sebban, *Proc. UN Int. Conf. PUAE*, **7**, 526 (1955).
29. C. S. Schoepfle, C. H. Fellows, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1396 (1931).
30. J. P. Manion, M. Burton, *J. Phys. Chem.*, **56**, 560 (1952).
31. S. O. Thompson, O. A. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 533 (1958).
32. W. F. Libby, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1714 (1961).
33. F. Williams, *Quart. Rev.*, **17**, 107 (1963).
34. Е. Л. Франкевич, Б. С. Яковлев, *Изв. АН СССР. ОХН*, **1962**, (1699).
35. J. D. Morrison, *Rev. pure appl. Chem.*, **12**, 117 (1962).
36. D. P. Stevenson, D. O. Schissler, *Action chimiques et biologiques des radiations*, **5**, M. Haissinsky, Ed. Masson et Cie, Paris, 1961, стр. 167.
37. F. W. Lampe, J. L. Franklin, F. H. Field, *Progr. Reaction Kinetics*, **1**, 67 (1961).
38. J. Dutup, *Les réactions entre ions positifs et molécules en phase gazeuse — application à la chimie des rayonnements*, Gauthier-Villars Cie, Paris, 1960.
39. J. P. Guarino, M. R. Ronayne, W. H. Hamill, *Rad. Res.*, **17**, 379 (1962).
40. E. P. Bertin, W. H. Hamill, неопубликованные результаты, помещенные в работе<sup>41</sup>.
41. J. Roberts, W. H. Hamill, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2446 (1963).
42. N. Shiomu, S. Tahira, H. Yoshida, T. Higashimura, *Bull. Soc. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **1963**, 55.
43. R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **33**, 935 (1960); **39**, 2147 (1963).
44. H. A. Gillis, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1399 (1963).
45. A. MacLachlin, R. L. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2519 (1962).
46. J. H. Baxendale, E. M. Fielden, C. Capellos, J. M. Francis, J. V. Davies, M. Ebert, C. W. Gilbert, J. P. Keene, E. J. Land, A. J. Swallow, J. M. Nosworthy, *Nature*, **201**, 468 (1964).
47. J. L. Magee, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **12**, 389 (1961).
48. W. G. Burns, R. Barker, U. K. A. E. A. Rpt. AERE—R4240 (1963).
49. U. Fano, *Comparative effects of radiation* (M. Burton et al., Eds). Wiley, N. Y., 1960.
50. J. C. Lorquet, S. G. Elkommoss, J. L. Magee, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1991 (1962).
51. Справни Exciton Symposium, *Rad. Res.*, **20**, 53—160 (1963).
52. T. Westermark, *Phys. Rev.*, **93**, 835 (1954).
53. R. L. Platzman, *Symposium on Radiobiology* (Nickson, Ed.), Wiley, N. Y., 1952, стр. 139.
54. R. L. Platzman, *The Vortex*, **1962**, 23.
55. J. Lamborn, A. J. Swallow, *J. Phys. Chem.*, **65**, 920 (1961).
56. J. A. Stone, P. J. Dyne, *Rad. Res.*, **17**, 353 (1962).
57. M. Burton, P. J. Berry, S. Lipsky, *J. chim. phys.*, **52**, 657 (1955).
58. J. M. Nosworthy, J. L. Magee, M. Burton, *J. Chem. Phys.*, **34**, 83, (1961).
59. S. Kato, S. Lipsky, C. L. Braun, *J. Chem. Phys.*, **37**, 190 (1962).
60. E. Collinson, J. J. Conlay, F. S. Dainton, *Nature*, **194**, 1074 (1962); *Disc. Faraday Soc.*, 1963.
61. F. Giesel, *Ber.*, **36**, 347 (1903).
62. A. T. Cameron, W. Ramsay, *J. Chem. Soc.*, **93**, 966 (1908).
63. W. Duane, C. Scheuer, *Le Radium*, **10**, 33 (1913).
64. O. Risse, *Strahlentherapie*, **34**, 578 (1929).
65. H. Fricke, E. R. Bowncombe, *Phys. Rev.*, **44**, 240 (1933).
66. P. Günther, L. Holzapfel, *Ztschr. phys. Chem.*, **44B**, 374 (1939).
67. A. O. Allen, C. J. Hochanadel, J. A. Ghormley, T. W. Davis, *J. Phys. Chem.*, **56**, 575 (1952).
68. J. A. Ghormley, *Rad. Res.*, **5**, 247 (1956).
69. W. H. Bragg, *Phil. Mag.* (6) **13**, 333 (1907).
70. M. Curie, *Traité de radioactivité*, I. Gauthier-Villars, Paris, 1910, стр. 247.
71. H. Fricke, E. J. Hart, H. P. Smith, *J. Chem. Phys.*, **6**, 229 (1938).
72. D. E. Lea, *Action of Radiations on Living Cells*. Cambridge University Press, 1946.
73. H. Fricke, E. J. Hart, *J. Chem. Phys.*, **4**, 418 (1936).
74. H. Fricke, *Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology*, **3**, 55 (1935).
75. J. Weiss, *Nature*, **153**, 748 (1944).
76. M. Burton, J. L. Magee, A. H. Samuel, *J. Chem. Phys.*, **20**, 760 (1952).
77. A. O. Allen, *Disc. Faraday Soc.*, **12**, 79 (1952).
78. E. J. Hart, *Rad. Res.*, **1**, 53 (1954).

79. J. L. Magee, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3270 (1951).
80. A. H. Samuel, J. L. Magee, J. Chem. Phys., **21**, 1080, (1953).
81. T. J. Sworski, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4687 (1954); Rad. Res., **2**, 26 (1955).
82. H. A. Schwarz, Там же, **77**, 4960 (1955).
83. A. Kuppermann, Actions chimiques et biologiques des radiations **5** (M. Haissinsky, Ed.), Masson et Cie, Paris, 1951, стр. 85.
84. E. Hayon, J. Weiss, Proc. 2nd UN Int. Conf. PUAE, **29**, 80 (1958).
85. J. Weiss, Nature, **186**, 751 (1960).
86. R. L. Platzman, Physical and Chemical Aspects of basic mechanisms in radiobiology. US National Research Council, 1953.
87. G. Stein, Disc. Faraday Soc., **12**, 227 (1952).
88. N. F. Barr, A. O. Allen, J. Phys. Chem., **63**, 928 (1959).
89. J. H. Baxendale, G. Hughes, Ztschr. phys. Chem., **14**, 306 (1958).
90. J. H. Baxendale, G. Hughes, Там же, **14**, 323 (1958).
91. E. J. Hart, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4198 (1954).
92. D. A. Armstrong, E. Collinson, F. S. Dainton, Trans. Faraday Soc., **55**, 1375 (1959).
93. G. Czapski, H. A. Schwarz, J. Phys. Chem., **66**, 471 (1962).
94. E. Collinson, F. S. Dainton, D. R. Smith, S. Tazuke, Proc. Chem. Soc., **1962**, 140.
95. R. H. Schuler, A. O. Allen, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1965 (1957).
96. C. A. Брусянцева, П. И. Долинин, ДАН, **181**, 117 (1960).
97. J. Puchault, Actions chimiques et biologiques des radiations. **5**, M. Haissinsky, Masson et Cie, Paris, 1961, стр. 36.
98. H. C. Sutton, J. Rotblat, Nature, **180**, 1332 (1957). Proc. Roy. Soc., **A255**, 490 (1960).
99. H. R. Schwarz, J. Phys. Chem., **66**, 255 (1962).
100. L. M. Dorfman, Science, **141**, 493 (1963).
101. J. W. Boag, E. J. Hart, Nature, **197**, 45 (1963).
102. E. J. Hart, J. W. Boag, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4090 (1962).
103. J. P. Keene, Nature, **197**, 47 (1963).
104. E. J. Hart, J. K. Thomas, S. Gordon, Rad. Res., suppl., **4**, 74 (1964).
105. S. Gordon, E. J. Hart, M. S. Matheson, J. Rabani, J. K. Thomas, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1375 (1963).
106. S. Gordon, E. J. Hart, M. S. Matheson, J. Rabani, J. K. Thomas, Disc. Faraday Soc., **1963**, № 36, 193.
107. M. S. Matheson, J. Rabani, Rad. Res., **19**, 180 (1963).
108. I. Loeff, A. J. Swallow, J. Phys. Chem., **68**, 2470 (1964).
109. K. C. Kurien, P. V. Phung, M. Burton, Rad. Res., **11**, 282 (1959).
110. J. Weiss, Int. J. appl. Rad. Isotopes, **4**, 89 (1958).
111. Selected Topics in Radiation Dosimetry. IAEA, Vienna, 1961.
112. E. J. Hart, Proc. Int. Conf. Radiation Research, Natick, Massachusetts, 14—16 January 1963, USAEC, Wash. D. C. 1963.
113. H. Fricke, S. Morse, Amer. J. Roentgenol., **18**, 430 (1927).
114. T. Rigg, W. Taylor, J. Weiss, J. Chem. Phys., **22**, 575 (1954).
115. J. P. Keene, Rad. Res., **22**, 14 (1964).
116. T. Rigg, G. Stein, J. Weiss, Proc. Roy. Soc., **A211**, 375 (1952).
117. N. Uri, Chem. Rev., **50**, 375 (1952).
118. J. Halpern, G. Czapski, J. Jortner, G. Stein, Nature, **186**, 629 (1960).
119. C. J. Hochanadel, J. A. Ghormley, J. Chem. Phys., **21**, 880 (1953).
120. N. Miller, J. Wilkinson, Disc. Faraday Soc., **12**, 50 (1952).
121. H. A. Dewhurst, J. Chem. Phys., **19**, 1329 (1951).
122. J. L. Haybittle, R. D. Saunders, A. J. Swallow, J. Chem. Phys., **25**, 1213 (1956).
123. J. V. Davies, J. Law, Phys. Med. Biol., **8**, 91 (1963).
124. J. P. Keene, J. Law, Там же, **8**, 83 (1963).
125. N. W. Holm, A. Brynjolfsson, J. E. Maul, Selected Topics in Radiation Dosimetry, IAEA, Vienna, 1961, стр. 371.
126. N. Miller, Actions chimiques et biologiques des radiations, **2**, M. Haissinsky, Ed., Masson et Cie, Paris, 1956, стр. 145.
127. J. Weiss, A. O. Allen, H. A. Schwarz, Proc. Un. Int. Conf. PUAE, **14**, 179 (1955).
128. A. J. Swallow, Radiation Chemistry of Organic Compounds, Pergamon Press, Oxford, 1960, стр. 42.
129. J. R. Puig, J. Sutton, J. chim. phys., **56**, 699 (1959).
130. G. W. Grodstein, US National Bureau of Standards, circular 583 (1957).
131. R. T. McGinnies, US National Bureau of Standards, Suppl. to circular 583 (1959).

132. W. Bernstein, R. H. Schuler, Nucleonics, **13** (II), 110 (1955).  
 133. A. O. Allen, V. D. Hogan, W. G. Rothschild, Rad. Res., **7**, 603 (1957).  
 134. T. J. Hardwick, J. Chem. Phys., **31**, 226 (1959).  
 135. G. Rudstam, T. Svedberg, Nature, **171**, 648 (1953).  
 136. S. C. Sigoloff, Selected Topics in Radiation Dosimetry, IAEA, Vienna, 1961, стр. 337.  
 137. W. A. Armstrong, R. A. Facey, D. W. Grant, W. G. Humphreys, Canad. J. Chem., **41**, 1575 (1963).  
 138. S. I. Saimuty, L. H. Towle, D. L. Peterson, Nucleonics, **17** (8), 103, (1959).  
 139. P. Harteck, S. Dondes, Там же, **14** (3), 66 (1956).  
 140. A. Charlesby, R. J. Woods, Inst. J. Appl. Rad. Isotopes, **14**, 413 (1963).  
 141. J. W. Boag, Actions chimiques et Biologiques des radiations, **6**, M. Haissinsky Ed. Masson et Cie, Paris, 1963, стр. 1.  
 142. F. L. Hopwood, J. T. Phillips, Proc. phys. Soc., **50**, 438 (1938).  
 143. W. H. T. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall, Chem. a. Ind., **1957**, 1274.  
 144. M. Magat, Polymer, **3**, 449 (1962).  
 145. R. Roberts, Radiation-initiated polymerization and graft polymerization. Review Series No. 13, IAEA, Vienna, 1961.  
 146. J. F. Brown, D. M. White, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5671 (1960).  
 147. D. M. White, Там же, **82**, 5678 (1960).  
 148. C. D. Bopp, O. Sisman, USAEC Rpt. ORNL-928 (1951), ORNL-1373 (1953).  
 149. M. G. Ormerod, Advances in Nuclear Science and Technology Acad. Press, N. Y.—L., 1964, **2**, 108.  
 150. E. E. Schneider, Disc. Faraday Soc., **19**, 158 (1955).  
 151. M. G. Ormerod, A. Charlesby, Polymer, **15**, 67 (1964).  
 152. L. H. Piette, NMR and ESR Spectroscopy, Pergamon Press, Oxford, 1960, стр. 218.  
 153. I. D. Campbell, F. D. Looney, Austral. J. Chem., **15**, 642 (1962).  
 154. P. Alexander, A. Charlesby, M. Ross, Proc. Roy. Soc., **A223** (1954), 392.  
 155. S. Ohnishi, I. Nitta, J. Polymer Sci., **38**, 451 (1959).  
 156. R. Lenk, Czech. J. Phys., **B11**, 876 (1961).  
 157. M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., **1963**, 1186.  
 158. D. J. E. Ingram, M. C. R. Symons, M. G. Townsend, Trans. Faraday Soc., **54**, 409 (1958).  
 159. R. J. Abraham, H. W. Melville, D. W. Ovnall, D. H. Whiffen, Там же, **54**, 1133 (1958).  
 160. C. H. Bamford, G. C. Eastmond, Y. Sakai, Nature, **200**, 1284 (1963).  
 161. I. S. Ungar, W. B. Gager, R. I. Leininger, J. Polymer Sci., **44**, 295 (1960).  
 162. A. Todd, J. Polymer Sci., **342**, 223 (1960).  
 163. M. Ebert, J. Law, A. J. Swallow (исследования продолжаются).  
 164. R. A. Sliemers, I. S. Ungar, E. Gulbarg, W. B. Gager, J. F. Kircher, R. I. Leininger, Radiations Effects in Physics, Chemistry and Biology, M. Ebert, A. Howard, Eds. North-Holland Publ., Amsterdam, 1963, стр. 76.  
 165. A. Carrington, G. Stein, Nature, **193**, 976 (1962).  
 166. W. Kohlein, A. Muller, T. Henriksen, A. Ehrenberg, L. Ehrenberg, G. Lofroth, J. J. ten Bosch, R. Braams, A. Redhardt, M. L. Randolph, Там же, стр. 205.

#### Дополнительная литература

167. Сб. работ по радиац. химии, Изд. АН СССР, М., 1955.  
 168. Тр. I Всес. совещ. по радиац. химии, Изд. АН СССР, М., 1958.  
 169. Тр. II Всес. совещ. по радиац. химии, Изд. АН СССР, М., 1962.  
 170. Сб. Элементарные процессы химии высоких энергий, Изд. «Наука», М., 1965.  
 171. Проблемы физической химии, вып. 1, 1958; вып. 2, 1959.

#### Физическое отделение, Мед. школы больницы Гай

и

Лаборатория Патерсон, больница Кристи,  
 Институт радио им. Холта, Великобритания