

## УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 5

МАЙ — 1986

ТОМ LV

МОСКОВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.15

СПЕЦИФИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО  
ИЗЛУЧЕНИЯ С МОЛЕКУЛЯРНОЙ СРЕДОЙ  
И РОЛЬ ТРЕКОВ В РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ*Каплан И. Г., Митерев А. М.*

Дан обзор процессов взаимодействия заряженных частиц с молекулярной средой; обсуждена природа образуемых при этом высоковозбужденных молекулярных состояний. Подробно рассмотрены процессы поглощения энергии в конденсированной фазе и роль коллективных возбуждений. Проанализирована связь между структурой трека и особенностью протекания радиационно-химических реакций в треках частиц различной природы.  
 Библиография — 170 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	713
II. Процессы взаимодействия заряженных частиц с атомами и молекулами . . . . .	714
III. Природа высоковозбужденных молекулярных состояний, возникающих при воздействии ионизирующего излучения . . . . .	717
IV. Потери энергии заряженной частицы в конденсированной среде. Коллективные состояния . . . . .	721
V. Локализация и делокализация энергетических потерь . . . . .	726
VI. Структура треков заряженных частиц . . . . .	729
VII. Особенности радиационно-химических реакций в треках частиц различной природы . . . . .	736

## I. ВВЕДЕНИЕ

При прохождении заряженных частиц через вещество взаимодействие их с атомами и молекулами среды приводит к передаче энергии среде. Эта энергия расходуется главным образом на возбуждение и ионизацию среды. Энергия медленных тяжелых частиц превращается в кинетическую энергию движения атомов среды. В твердых телах при достаточной величине переданной кинетической энергии атомы могут быть выбиты из положений равновесия. В результате в облучаемой среде образуются области нарушений структуры, в которых локализованы молекулярные возбужденные состояния, положительные и отрицательные ионы, вторичные электроны, выбитые из атомов и ионов. Все эти нарушения сосредоточены вдоль траектории первичной частицы и образуют ее трек в веществе. Поскольку воздействие жесткого электромагнитного излучения на вещество приводит к выбиванию быстрых комptonовских и фотоэлектронов, треки рентгеновских и  $\gamma$ -лучей сводятся к распределенным в образце трекам быстрых электронов.

Треки  $\alpha$ -частиц и выбитых рентгеновскими лучами электронов впервые визуально наблюдались в камере Вильсона. В последующем были разработаны пузырьковые и искровые камеры. Широкое распространение для обнаружения треков получили детекторы, основанные на фиксации изменения структуры образца с помощью его обработки соответ-

ствующими химическими реагентами. Сюда относятся в первую очередь фотоэмulsionи, а также различные типы твердотельных детекторов [1].

Экспериментальные наблюдения треков дают в первую очередь информацию о самой заряженной частице (масса, заряд) и играют важную роль для идентификации неизвестных элементарных частиц. Что касается характеристик трека частицы, то они позволяют измерить лишь плотность ионизации в газах вдоль трека и найти удельные потери энергии. Однако для объяснения изменений, которые происходят в молекулярной среде при прохождении ионизирующего излучения, этой информации совершенно недостаточно. Для конечных химических превращений определяющее значение имеет микроструктура короткоживущих областей первичных возбуждений и ионизаций вдоль трека частицы. Так, для того, чтобы теоретическая модель радиолиза воды соответствовала экспериментальным данным, потребовалось учесть неоднородное распределение активных промежуточных частиц в треках электронов [2, 3].

Спектр состояний, образуемых при воздействии ионизирующих излучений на среду, значительно сложнее, чем в случае облучения ее светом. Сюда входят состояния в области непрерывного спектра, отвечающие ионизации электронов на внутренних оболочках молекул с последующим каскадом ионизаций за счет «встряски» и оже-эффекта, коллективные состояния плазмонного типа и так называемые «сверхвозбужденные» состояния [4]. Все эти состояния короткоживущие, через  $10^{-10}$ — $10^{-12}$  с они распадаются на активные промежуточные продукты, дающие начало цепи радиационно-химических реакций.

Поскольку мгновенная картина первичного распределения возбуждений и ионизации не может быть непосредственно измерена, для ее нахождения применяют численный эксперимент на ЭВМ. Процесс прохождения ионизирующего излучения через вещество моделируется с помощью метода статистических испытаний (метод Монте-Карло). Для моделирования процесса прохождения необходимо знать сечения возбуждения и ионизации молекул.

Машинное моделирование позволяет найти пространственное и энергетическое распределение выбитых электронов, плотности образовавшихся ионов и возбужденных состояний на различных расстояниях от оси трека частицы. Пространственно-энергетическая структура трека является гораздо более информативной характеристикой излучения, чем обычно применяемая — линейная потеря энергии (ЛПЭ). Зная структуру трека, можно выделить особенности протекания первичных радиационно-химических реакций в треках частиц различной природы [5]. Эволюцию представлений о роли треков в радиационной химии можно проследить по обзорам [6, 7].

В настоящем обзоре мы постарались уделить внимание всему комплексу вопросов, связанных с первичной стадией радиолиза и ее влиянием на последующие химические превращения. Рассмотрена последовательная картина физико-химических процессов, протекающих в среде при облучении: от начальной физической стадии радиолиза, при обсуждении которой большое внимание уделено специфике конденсированной фазы, обычно не принимаемой во внимание, до последующей физико-химической стадии. Большое место отведено обсуждению связи между структурой трека и характером протекающих в нем радиационно-химических реакций.

## II. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗАРЯЖЕННОЙ ЧАСТИЦЫ С АТОМАМИ И МОЛЕКУЛАМИ

Процессам взаимодействия заряженных частиц с атомно-молекулярной средой посвящено большое количество книг и обзоров (см., например, [8—13]). Поэтому мы ограничимся здесь кратким обсуждением вопроса и приведем ряд формул, применяющихся при расчетах деградации энергии заряженной частицы в среде.

Для быстрых частиц, скорость которых велика по сравнению со скоростями атомных электронов (энергия частицы  $E \gg (M/m) E_{\text{св}}^{\text{a}}$ , где  $M$  — масса частицы,  $m$  — масса электрона,  $E_{\text{св}}^{\text{a}}$  — энергия связи электрона в атоме), справедливы достаточно простые аналитические выражения для сечений неупругого рассеяния. При достаточно большой величине передаваемой энергии  $\varepsilon \gg I_n$  (где  $I_n$  — потенциал ионизации с  $n$ -ой электронной оболочки) выбиваемый электрон можно рассматривать как свободный, и сечение рассеяния определяется хорошо известной формулой Резерфорда:

$$d\sigma = (2\pi Z^2 e^4 / mv^2 \varepsilon^2) dq \quad (1)$$

где  $Z$  и  $v$  — заряд и скорость налетающей частицы. Такие столкновения принято называть близкими либо лобовыми («knock out collisions»).

Для передач энергий, приводящих к возбуждению атома или молекулы в  $n$ -ое квантовое состояние из исходного нулевого с энергией перехода  $\hbar\omega_{on}$  (такие столкновения называют далекими, или скользящими, «glancing collisions»), сечение оценивают по формуле Бете [9]:

$$d\sigma_{on}(q) = (4\pi Z^2 e^4 f_{on}(q) / mv^2 \hbar\omega_{on} q) dq \quad (2)$$

где  $\hbar q$  — абсолютная величина переданного импульса,  $f_{on}(q)$  — введенная Бете обобщенная сила осциллятора [9]. Подробное обсуждение поведения обобщенных сил осцилляторов, а также полуэмпирических формул для сечений ионизации и полных сечений неупругого рассеяния содержится в работах [12—17].

Для многоатомных молекул сечение ионизации может быть представлено в виде аддитивной величины. Для молекулы  $H_2O$  экспериментальные сечения ионизации в диапазоне энергий электронов от 0,1 до 20 кэВ представлены в работе [18] в виде  $\sigma_i(H_2O) = \sigma_i(H_2) + \frac{1}{2}\sigma_i(O_2)$ . Отличия таких аддитивных сечений от экспериментальных незначительны во всем рассчитанном диапазоне. Авторы работы [19] показали, что сечение ионизации молекулы с хорошей точностью может быть представлено в виде суммы сечений ионизации химических связей. Анализируя экспериментальные данные по сечениям ионизации 40 углеводородных молекул различной природы, авторы [19] вычислили эффективные сечения ионизации связей C—H,  $\pi(C=C)$ ,  $\sigma(C=C)$ , C—O и других. Найденные величины позволяют аппроксимировать сечение ионизации произвольной молекулы с данными химическими связями с точностью до 2%. Подобная аддитивность обнаружена ранее в работе [20].

При исследовании воздействия заряженных частиц на вещество возникает необходимость не только в оценке сечений, но и в нахождении вероятности возбуждения или ионизации частицы как функции ее расстояния от оси трека (прицельного параметра)  $\rho$ . Для этого применяют квазиклассический подход, согласно которому предполагается, что заряженная частица движется по определенной траектории, является бесструктурной и может рассматриваться как лишь источник переменного электромагнитного поля. Такой подход наиболее правомерен для тяжелых заряженных частиц.

Траектория тяжелой заряженной частицы в веществе в значительной степени прямолинейна, так как за исключением лобовых соударений взаимодействие с атомами среды практически не искривляет ее путь. Для далеких соударений в этом случае может быть найдена зависимость вероятности возбуждения  $n$ -го квантового состояния атома (молекулы) от прицельного параметра  $\rho$ . Разложение оператора кулоновского взаимодействия в мультипольный ряд и ограничение дипольным членом приводит в первом порядке теории возмущений к следующему выражению для вероятности перехода системы в  $n$ -ое квантовое состояние [21]:

$$W_{on}(\rho) = (Z^2 e^4 / \hbar^2) \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x_{on}vt + y_{on}\rho}{[(vt)^2 + \rho^2]^{3/2}} \exp(i\omega_{on}t) dt \right|^2 \quad (3)$$

где

$$x_{on} = \sum_{i=1}^N \langle \psi_n | x_i | \psi_0 \rangle; \quad y_{on} = \sum_{i=1}^N \langle \psi_n | y_i | \psi_0 \rangle \quad (4)$$

$\psi_n, \psi_0$  — волновые функции  $N$ -электронной системы; ось  $x$  направлена вдоль траектории налетающей частицы. Величина подынтегрального выражения убывает обратно пропорционально кубу расстояния от оси трека, поэтому взаимодействие существенно только в области расстояний наибольшего сближения.

Можно показать, что эффективное время соударения составляет  $\tau \approx \approx 2\rho/v$ . Столкновение считают адиабатическим, если время соударения намного больше периода квантового перехода  $2\pi/\omega_{on}$ , т. е. выполняется неравенство:

$$\omega_{on}\rho/\pi v \gg 1 \quad (5)$$

В этом случае за время соударения величина подынтегрального выражения в (3) многократно осциллирует и значение интеграла близко к нулю. Следовательно, при адиабатических соударениях атомы не возбуждаются.

Условие неравенства (5) слишком сильное: вместо знака «много больше» достаточно поставить знак «больше», т. е. для возбуждения достаточно, чтобы эффективное время соударения было меньше времени квантового перехода. Для того, чтобы это показать строго, необходимо вычислить интеграл (3). Представляя экспоненту в подынтегральном выражении по формуле Эйлера через косинус и синус и интегрируя почленно, получаем:

$$W_{on}(\rho) = \frac{4Z^2 e^4 \omega_{on}^2}{\hbar^2 v^4} [ |x_{on}|^2 K_0^2(\eta) + |y_{on}|^2 K_1^2(\eta)] \quad (6)$$

где  $\eta = \omega_{on}\rho/v$ ,  $K_0(\eta)$  и  $K_1(\eta)$  — модифицированные функции Бесселя (функции Макдональда [22]). При  $\eta=\pi$  функции  $K_0^2(\eta)$  и  $K_1^2(\eta)$  практически равны нулю (см. график в [22] на с. 196). Приравнивая  $\eta=\pi$ , находим эффективный размер области прямых возбуждений:

$$b_{\text{эфф}} = \pi v / \omega_{on} \quad (7)$$

Таким образом, возбуждение имеет заметную вероятность при  $\rho \leq b_{\text{эфф}}$ .

Сечение возбуждения, согласно выражению (2), пропорционально силе осциллятора квантового перехода. Последняя не равна нулю только для переходов без изменения значения полного электронного спина. Поскольку основное состояние молекул синглетно (исключение составляют только молекулы  $O_2 (S=1)$  и  $NO (S=1/2)$ ), то быстрая заряженная частица при взаимодействии с молекулой возбуждает только синглетные состояния. Триплетные состояния в этом случае, как и при облучении светом, заселяются путем безызлучательных интеркомбинационных переходов  $S \rightarrow T$  [23, 24]. Отметим, однако, что в приведенных выше расчетах сечений не приняты во внимание члены, обусловленные обменом электронов. Если учесть эти члены, то вероятность возбуждения триплетных состояний не будет равна нулю. Сечение возбуждения триплетного состояния, как показано в [25], пропорционально  $E^{-3}$ , т. е. очень быстро падает с ростом энергии электрона (в то время как сечение возбуждения синглетных состояний пропорционально  $E^{-1} \ln E$ ). Поэтому возбуждение триплетных состояний эффективно лишь при малых энергиях электронов. Формула Очкура [25] была модифицирована Раджем [26], расчеты возбуждения триплетных состояний по формуле Очкура — Раджа можно найти в [27, 28].

Молекулы в триплетных состояниях имеют повышенную реакционную способность и большее время жизни, поэтому важно оценить относительную вероятность триплетных возбуждений. Как было указано в работе одного из авторов [29], при облучении вещества потоком заряженных частиц появляются по меньшей мере две дополнительные воз-

можности заселения триплетных состояний по сравнению с облучением светом. Это, во-первых, образование триплетных состояний при рекомбинации положительного иона с термализованным электроном. Вследствие большого статистического веса триплетного состояния вероятность образования молекулы в этом состоянии в три раза выше, чем в синглетном [30]. Вторая возможность обусловлена тем, что в спектре вторичных электронов преобладают медленные электроны с  $E < 100$  эВ, эффективно возбуждающие триплетные состояния. В этом отношении наиболее благоприятные условия создаются при облучении тяжелыми ионами, так как, обладая, как правило, невысокими скоростями, они генерируют вторичные электроны низких энергий. В результате в радиационно-химических процессах роль триплетных состояний должна быть значительно выше, чем в фотохимии [29]. Экспериментальные доказательства этого, основанные на измерении относительных выходов фосфоресценции и флуоресценции, приведены в работе [31].

Электрон, энергия которого меньше нижнего уровня электронного возбуждения среды, называют электроном предвозбуждения («subexcitation electron»). Он не в состоянии передавать свою энергию на возбуждение электронов, однако его энергия достаточна для возбуждения колебаний и вращений молекул. Кроме того, электроны предвозбуждения могут терять энергию в упругих соударениях, а также в процессах их захвата молекулой или положительным ионом. Поэтому поведение электронов предвозбуждения зависит от того процесса, который в данной среде доминирует (см. далее гл. VI).

### III. ПРИРОДА ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОСТОЯНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В отличие от фотохимии, в радиационной химии энергия излучения настолько велика, что появляется возможность передачи молекулам энергий, значительно превышающих первый потенциал ионизации. В результате образуются как дискретные высокозергетические состояния в автоионизационной области спектра (так называемые «сверхвозбужденные» состояния, см. ниже), так и состояния в области непрерывного спектра, которые возникают за счет ионизации электронов внутренних оболочек молекулы и сопровождаются появлением соответствующих вакансий («дырок»). Ион с вакансией во внутренней оболочке должен рассматриваться как находящийся в состоянии высокого возбуждения с энергией, равной энергии реорганизации электронной оболочки молекулы при образовании вакансии. Эта энергия может быть либо передана одному или нескольким электронам молекулы с их последующей ионизацией или переводом на вакантные орбитали (эффект Оже [32—34], см. рис. 1), либо вы светиться в виде рентгеновского кванта.

Для молекул, состоящих из легких атомов, при выбивании электрона из внутренней оболочки характерна многократная ионизация, тогда как флюоресценция начинает заметно проявляться лишь для элементов с атомным номером  $Z_a > 30$ . Отношение вероятностей оже-эффекта и рентгенофлюоресценции  $W_a/W_r \approx 10^6/Z_a^4$  [32]. В табл. 1 приведены значения вероятностей  $W_a$ ,  $W_r$ , ширины уровней  $\Delta E$ , а также выхода флюоресценции  $K-L-L$ -перехода для ряда атомов. Для легких элементов (а также для химических соединений этих элементов) вероятность излучения очень мала, а для тяжелых элементов наблюдается обратная картина. Так, для Tl ( $Z_a = 81$ ) выход  $K$ -флюоресценции составляет 0,96 [32].

Хотя процессы выбивания электрона с внутренних оболочек происходят значительно реже, чем с внешних (спектр деградации сдвинут в сторону электронов с малой энергией), роль таких процессов весьма важна из-за большой вероятности последующей многократной ионизации. Выход ионизации из  $K$ -оболочек легких элементов, согласно оценкам в [35], составляет  $g_K \sim 10^{-2}$  на 100 эВ поглощенной энергии, т. е. при поглощении в среде электрона с энергией 1 МэВ образуется

$\sim 10^2$  ионов с дыркой в  $K$ -оболочке. Для сравнения укажем, что среднее число образующихся при этом ионов равно  $\sim 3 \cdot 10^4$ , так как на образование пары ионов затрачивается  $\sim 30$  эВ. Однако при отрыве  $K$ -электрона возникает каскад последующих ионизаций.

Имеются два физических механизма, приводящие к ионизации при образовании вакансии во внутренней электронной оболочке. Один из них обусловлен «встряской» электронной оболочки при выбивании внутреннего электрона. Резкое изменение при выбивании внутреннего электрона электромагнитного поля, в котором движутся внешние электроны, приводит к дополнительной ионизации (подробнее о механизме

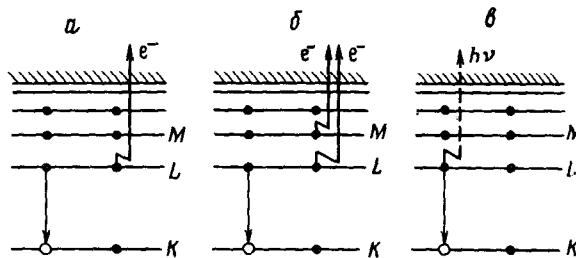


Рис. 1. Возможные пути эволюции состояния с вакансией в  $K$ -оболочке: а —  $KLL$  — оже-эффект; б — двойной  $KLLM$  — оже-эффект; в — высыпывание рентгеновской  $K\alpha$ -линии. В процессах а и б электрон вместо перехода в непрерывный спектр может перейти на вакантную орбиталь

«встряски» см. обзор [33]). Другой механизм обусловлен оже-эффектом [32], когда с одной из расположенных выше орбиталей электрон переходит на вакантную внутреннюю орбиталь, а выделяющаяся энергия передается одному или нескольким внешним электронам (см. рис. 1, а, в). Этот процесс может рассматриваться как внутренняя конверсия кванта электромагнитного излучения, испускаемого при переходе электрона с верхнего уровня на нижний. Оже-эффект происходит уже после образования вакансии за времена  $10^{-15}$ — $10^{-11}$  с (в зависимости от степени разрешенности переходов), тогда как «встряска» электронной оболочки сопровождает образование вакансии и происходит за  $10^{-16}$ — $10^{-15}$  с. В процесс образования многозарядных ионов вносят вклад оба механизма.

Вероятность многократной ионизации при выбивании электрона из  $K$ -оболочки очень велика. Так, например, для Ne ( $Z_a=10$ ) она составляет почти 99 %. При выбивании  $L$ -электрона вероятность ионизации уменьшается до 13 % [36]. В табл. 2 приведены значения относительного выхода ионов Ne различной кратности при рентгеновском облучении

Таблица 1  
Вероятности излучательных и оже- $KLL$ -переходов для разных атомов [32]

Атом	$Z_a$	$10^{-14} W_a$ , с <sup>-1</sup>	$10^{-14} W_r$ , с <sup>-1</sup>	$\Delta E$ , эВ	$W_r/(W_a+W_r)$
Ne	10	7,40	0,063	0,98	0,0085
Mg	12	8,07	0,130	1,07	0,016
Ar	18	11,29	0,83	1,59	0,068
Ni	28	12,23	4,85	2,24	0,284
Kr	36	13,46	14,39	3,85	0,517

Таблица 2  
Относительный выход ионов различной кратности при рентгеновском облучении Ne [36]

Ион	$Ne^+$	$Ne^{2+}$	$Ne^{3+}$	$Ne^{4+}$	$Ne^{5+}$
Выход, %	$6,5 \pm 0,7$	$68,5 \pm 2,0$	$22 \pm 2$	$2,8 \pm 0,5$	0,3

нии газа (линия  $K_{\alpha}Al$  с  $E=1256$  эВ). Суммарный выход многозарядных ионов составляет 93,5% (значение меньшее, чем 99%, связано с ионизацией с  $L$ - и более высоко расположенных оболочек). Такого же распределения следует ожидать и в случае легких молекул. Для более тяжелых элементов вероятность образования ионов с кратностью  $n \geq 4$  становится больше, чем двухкратных [37].

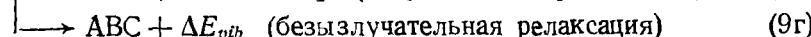
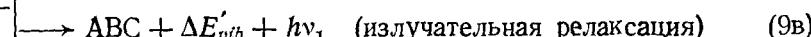
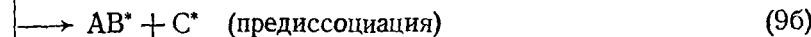
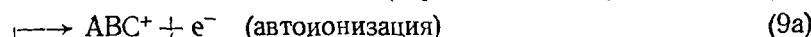
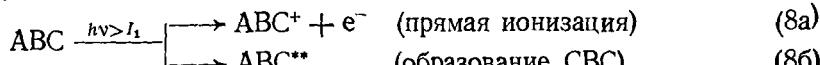
Многократная ионизация молекул при выбивании электронов внутренних оболочек может приводить к их распаду на несколько положительно заряженных фрагментов и в конечном итоге давать иную последовательность реакций, чем в фотохимии. Согласно оценкам, проведенным в работе [38], этот эффект должен возрастать в ультраквантывистской области энергий налетающих частиц. Следует также отметить, что из состояний с внутренней вакансией могут заселяться высоковозбужденные состояния иона, которые при облучении светом не заселяются (например, возможно образование  $N_2^+$  в  $C^2\Sigma^+$ -состоянии [39]).

Возбуждение атомов в дискретные состояния с энергией выше первого потенциала ионизации  $I_1$  приводит, как правило, к автоионизации. Это объясняется тем, что в случае атомов автоионизация происходит за  $10^{-14}$ — $10^{-11}$  с, тогда как время излучения, являющегося единственным конкурирующим процессом, составляет  $10^{-9}$ — $10^{-6}$  с. Лишь в редких случаях имеет место излучение из автоионизованных состояний. Так, для атома О автоионизационные пики при  $\lambda=878$ — $879$  и  $791$ — $793$  Å характеризуются эффективностью ионизации  $\eta(E) < 1$ . Запреты по правилам отбора приводят к временам жизни этих состояний  $\tau = 10^{-8}$  с, что делает возможным их радиационный распад [40]. Для атомов это исключение. Иная ситуация в случае молекул.

Платцман [4] обратил внимание, что, как следует из экспериментов по облучению молекулярных газов вакуумным ультрафиолетовым, для некоторых газов вероятность ионизации  $\eta(E) < 1$  при  $E > I_1$  (для  $E$ , на десять и более эВ превышающих  $I_1$ ). Эти результаты были подтверждены опытами [41] со смесями, включающими благородный газ и различные молекулы. При этом наблюдался изотопный эффект: замена водорода на дейтерий привела к увеличению вероятности ионизации. Отсюда Платцман сделал вывод об эффективной конкуренции между автоионизацией и предиссоциацией. Такие дискретные состояния с  $E > I_1$ , в которых имеет место предиссоциация, Платцман назвал «сверхвозбужденными» состояниями («superexcitation states», см. обзоры [7, 42]). В дальнейшем мы будем сокращенно обозначать их СВС.

Вследствие электронно-колебательных взаимодействий возможен еще один неионизационный канал распада СВС — безызлучательная релаксация путем превращения электронной энергии в колебательную энергию молекулы, а в случае конденсированной фазы — в тепловую энергию среды. Для флюоресцирующих молекул возможна флюоресценция с нижнего возбужденного состояния (согласно эмпирическому правилу Каши [43], молекулярная флюоресценция происходит с нижнего возбужденного уровня независимо от длины волны возбуждающего света).

Реакции образования и распада СВС можно представить следующей схемой:



В оптическом приближении для малых молекул радиационный выход СВС оценивается в пределах  $g_{\text{СВС}} \approx 0,6$ — $1$  [44]; аналогичные оценки дает и Беднарж [35].

Важная роль СВС в радиационной химии заключается в том, что при их распаде образуются высоковозбужденные продукты (радикалы). Такие «горячие» радикалы могут вступать в эндотермические реакции. Уже в своей первой основополагающей работе Платцман [4] указал на возможность реакции с прямым образованием молекулярного продукта:



Ряд данных указывает, что аналогичным путем образуется молекулярный водород при радиолизе углеводородов [42].

Могут быть рассмотрены три возможных пути образования СВС: 1) возбуждение электрона внутренней оболочки на вакантную орбиталь; 2) образование ридберговского состояния, представляющего собой последовательность водородоподобных уровней, сходящихся к потенциальному ионизации  $I \geq I_1$ ; 3) возбуждение двух валентных электронов.

Из-за малого времени жизни состояния первого типа распадаются по оже-механизму, и не могут быть отнесены к СВС, так как последние нейтральны. Водородоподобные возбужденные состояния, называемые ридберговскими, живут значительно дольше, во всяком случае при условии, что значение  $I$  не очень велико, т. е. дырка образуется в валентной оболочке (хотя это могут быть и более глубокие валентные уровни). Взаимодействие электронного и колебательного движений приводит к предиссоциации. В ридберговском состоянии электрон достаточно удален от положительного иона и движется медленнее, что облегчает обмен электронной и колебательной энергиами.

Особый случай СВС — это высоковозбужденные колебательные ридберговские состояния, сходящиеся к  $I_1$ . Колебательные кванты, добавляясь к энергии электрона (значение которой меньше потенциала ионизации), переводят его в состояние с  $E > I_1$ . Большая часть автоионизационных порогов при значениях  $E$ , на несколько эВ превышающей  $I_1$ , имеет электронно-колебательную ридберговскую природу [40]. В этих состояниях предиссоциация конкурирует с автоионизацией, в результате чего  $\eta(E)$  становится меньше 1. На такую возможность возникновения СВС впервые указано в обзоре одного из авторов [7], а также в [45].

Роль ридберговских состояний в радиационной химии обсуждается в работах [46, 47].

Уровни энергии ридберговских состояний описываются «водородоподобной» формулой:

$$E_n = e^2 / 2a_0(n - \delta_r)^2 \quad (11)$$

где  $n$  — главное квантовое число,  $\delta_r$  — ридберговский сдвиг уровня,  $a_0$  — боровский радиус. Для молекул формула (11) справедлива при небольших  $n$ , когда расстояние между электронными уровнями значительно превышает расстояние между вращательными и колебательными уровнями. По мере увеличения  $n$  адиабатическое приближение перестает быть справедливым. Взаимодействие ридберговских электронных состояний с вращательно-колебательным движением приводит к сильному уширению линий, и ридберговский спектр становится почти сплошным. В результате время жизни молекулярных ридберговских состояний на много порядков меньше, чем атомных. Так, в молекуле  $\text{H}_2$  ширина ридберговского уровня для автоионизации составляет  $1-5 \text{ см}^{-1}$ , для  $n=8-11$  [48], что отвечает значению  $\tau = \hbar / \Delta E \sim 10^{-12} \text{ с}$ , т. е. порядка времени колебательных переходов.

Время жизни ридберговских состояний существенно увеличивается, если они характеризуются большим значением углового момента  $l$ . Как показал Фано [49], если энергия налетающего электрона на несколько эВ превышает потенциал ионизации, то в результате образования и последующего распада промежуточного отрицательного комплекса могут образоваться ридберговские состояния с большой величиной орбитального момента  $l$  (см. [50]). За счет возникновения центробежного барьера время жизни таких состояний значительно увеличивается как по отношению к временам автоионизации и предиссоциации, так и по

отношению к времени излучательных переходов. Видимо, такова природа ридберговских состояний с  $\tau=10^{-5}-10^{-4}$  с, обнаруженных в работах [51—52] для молекул N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и др. Следует подчеркнуть, что такие большие времена жизни зарегистрированы в разреженном газе, тогда как в конденсированной фазе картина может быть иной.

Взаимодействие ридберговских уровней с колебательно-вращательным движением в двухатомных молекулах исследовано в работах Голубкова и Иванова, см. [53]. Теоретического рассмотрения ридберговских состояний с дыркой во внутренней оболочке до сих пор не проводилось. Также остается пока не исследованным поведение ридберговских состояний в конденсированной фазе. В этом случае в выражении для энергии (11) должна в знаменатель войти диэлектрическая постоянная среды  $\epsilon(\omega)$ , так как радиус ридберговского состояния может достигать сотен ангстрем, и поэтому между положительным ионным остатком и электроном будет находиться большое число молекул. Пока остается неясным, насколько при этом уменьшится время жизни ридберговских состояний.

Эффективным методом идентификации СВС является измерение свечений продуктов распада в зависимости от энергии ионизирующего излучения. Серию таких измерений провели авторы работы [54, 55]. Так, при облучении электронами углеводородов показано, что при  $E>I_1$ , появляются линии бальмеровской серии атома H, т. е. образуется H<sup>+</sup>. Для CH<sub>4</sub> порог появления линий бальмеровской серии равен 21,8 эВ, что значительно превышает потенциал ионизации  $I_1=12,51$  эВ. При этом интенсивность линий закономерно уменьшается с ростом номера линии  $n$ , что указывает на ридберговскую природу СВС, образуемых при возбуждении внутренних валентных электронов с несвязывающих орбиталей.

В [55] приведены экспериментальные данные, однозначно доказывающие образование СВС при двухэлектронном возбуждении. Измерения вероятностей поглощения энергии и ионизации показали, что для CH<sub>4</sub> в области энергий от 27 до 80 эВ наблюдается  $\eta(E)<1$ . Поскольку высший потенциал ионизации валентных электронов равен 21,3 эВ, а следующий потенциал отвечает ионизации K-оболочки и лежит в области 290 эВ, то образование СВС в данном случае соответствует возбуждению двух либо большего числа электронов.

Таким образом, из перечисленных трех возможных путей образования СВС в действительности реализуются два последних.

#### IV. ПОТЕРИ ЭНЕРГИИ ЗАРЯЖЕННОЙ ЧАСТИЦЫ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЕ. КОЛЛЕКТИВНЫЕ СОСТОЯНИЯ

##### 1. Ионизационные потери энергии заряженной частицей

На большей части длины пробега основной вклад в процесс торможения быстрой заряженной частицы в среде вносят потери на возбуждение и ионизацию электронов среды; эти потери энергии принято называть ионизационными. Определению ионизационных потерь посвящено большое количество публикаций (см., например, монографии [8—10, 56—58]). Среди различных способов вычисления ионизационных потерь наиболее распространен метод Бете — Блоха, согласно которому среда представляет собой ансамбль из независимых атомов (молекул). Средние ионизационные потери на единице длины пути записываются в виде

$$S_e = - (dE/dx)_e = n_0 \sum_n \hbar \omega_{0n} \sigma_{0n} \quad (12)$$

где  $n_0$  — плотность частиц среды, а суммирование включает интегрирование по непрерывным состояниям. Используя для  $\sigma_{0n}$  формулы, полученные в рамках теории Бете для  $S_e$ , можно получить следующее вы-

ражение ( $v/c \ll 1$ ) [10]:

$$S_e = (4\pi Z^2 e^4 n_0 Z_a / mv^2) \ln (2mv^2 / \bar{I}_a) \quad (13)$$

где через  $\bar{I}_a$  обозначен средний потенциал возбуждения атомов среды, введенный согласно соотношению:

$$Z_a \ln \bar{I}_a = \sum_n f_{on} \ln (\hbar\omega_{on}) \quad (14)$$

Величину  $\bar{I}_a$  лучше всего определять из эксперимента, хотя разработаны и методы ее вычисления (см. обзор [59]). Формулы для  $S_e$  с учетом релятивистских эффектов приведены в [8, 56].

В случае молекулярных сред при больших энергиях заряженных частиц значения  $S_e$  рассчитывают согласно правилу Брэгга по аддитивной схеме. При этом в формулах (13) и (14)  $Z_a$  и  $\bar{I}_a$  заменяются на  $N_m$  и  $\bar{I}_m$ , согласно выражениям

$$N_m = \sum_a n_a Z_a; \quad N_m \ln \bar{I}_m = \sum_a n_a \ln \bar{I}_a \quad (15)$$

где  $n_a$  — число атомов сорта  $a$  в составе молекулы.

При скоростях заряженных частиц, ненамного превышающих скорости валентных электронов, правило Брэгга не выполняется. Для протонов заметные расхождения появляются уже при энергиях ниже 150 кэВ [60]. При расчетах  $S_e$  в этих случаях необходимо вводить поправки на эффект связи электронов (подробно об этом см. [56, 59]).

В конденсированной среде при высоких скоростях заряженных частиц условие возбуждения (7) выполняется при значениях прицельного параметра  $\rho$ , существенно превышающих среднее расстояние между молекулами. Вследствие поляризации среды летящей заряженной частицей ее взаимодействие с молекулами, находящимися на далеких расстояниях, ослабляется. В результате реальные энергетические потери становятся меньше, чем рассчитываемые по формуле (13) простым суммированием потерь энергии в индивидуальных актах соударения.

Одним из способов учета влияния макроскопических свойств среды на торможение заряженной частицы является введение в дифференциальное сечение неупругого взаимодействия диэлектрической проницаемости среды  $\epsilon(\omega)$  (см. [14, 61]). В общем случае линейная реакция системы на электрическое поле заряда определяется через диэлектрическую проницаемость, которая зависит от частоты и волнового вектора  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ . Величина  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$  является обобщением (на случай полей, изменяющихся в пространстве) динамической диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\omega)$ . Отнесенная к единице времени вероятность передачи электронам системы от заряженной частицы импульса  $\mathbf{q}$  и энергии  $\hbar\omega$  (в борновском приближении) определяется мнимой частью обратной диэлектрической проницаемости [62]:

$$W(q, \omega) = \frac{8\pi Z^2 e^2}{\hbar q^2} \operatorname{Im} \left[ \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right] = \frac{8\pi Z^2 e^2}{\hbar q^2} \cdot \frac{\epsilon_2(\mathbf{q}, \omega)}{\epsilon_1^2(\mathbf{q}, \omega) + \epsilon_2^2(\mathbf{q}, \omega)} \quad (16)$$

где  $\epsilon_1(\mathbf{q}, \omega)$ ,  $\epsilon_2(\mathbf{q}, \omega)$  — действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости.

Выражение (16) используется как исходное для макроскопического рассмотрения энергетических потерь частицы при взаимодействии с электронным газом. В последние годы это выражение стали применять и для расчета энергетических потерь в молекулярных жидкостях (в частности, в воде [63]). Однако вычисление энергетических потерь по формуле (16) — весьма непростая задача, поскольку явный вид функции  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ , как правило, (исключение составляет электронный газ) неизвестен.

## 2. Возбуждение в молекулярной среде коллективных состояний плазмонного типа

В конденсированной фазе в спектрах энергетических потерь быстрых электронов, помимо максимумов поглощения при энергиях, близких к энергиям электронных переходов в изолированных молекулах, появляются широкие интенсивные максимумы в области 15—25 эВ (см. рис. 2). Эти максимумы принято относить к возбуждению коллективных состояний, имеющих плазмонную природу. Плазмонные состояния делокализованы, т. е. характеризуют состояния не отдельных молекул, а всего коллектива, и имеют очень малое время жизни.

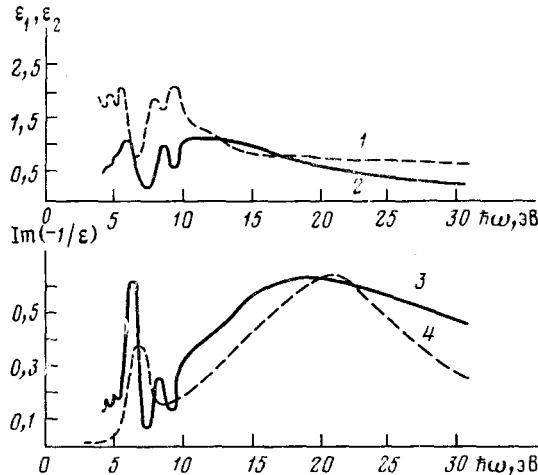


Рис. 2. Вид диэлектрических постоянных  $\epsilon_1(\omega)$  (кривая 1),  $\epsilon_2(\omega)$  (кривая 2) и функции энергетических потерь  $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$  (кривые 3, 4) в полистироле; кривая 3 — расчет по  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  (см. [81]), кривая 4 — экспериментальный спектр энергетических потерь электронов [82]

Теория плазмонных состояний была построена Бомом и Пайнсом для свободных электронов в металлах (см. [64]) и полностью согласуется с экспериментальными данными по неупругим потерям энергии быстрыми электронами в металлических пленках. Хотя на возможность образования в молекулярных средах коллективных возбуждений плазмонного типа указывал Фано еще в 1960 г. [65], этот вопрос длительное время был предметом дискуссий, см. его обсуждение в работах [7, 47, 66]. В 1974 г. Брандт и Ричи (цитируется по [66]) сформулировали критерии, которым должна удовлетворять диэлектрическая функция среды в окрестности точки плазмонного поглощения, а в работе [67] было показано, что для широкого пика поглощения в воде с максимумом при 21,4 эВ удовлетворяются критерии Брандта и Ричи. В дальнейшем поглощения плазмонного типа были обнаружены и в других молекулярных жидкостях [68] и твердых пленках [83].

Остановимся кратко на природе плазменных колебаний. Плазмоны представляют собой кванты колебаний электронной плотности плазмы. Их можно рассматривать как когерентные периодические отклонения электронной плотности в каждой точке от ее среднего значения:

$$\Delta n(r, t) = n(r, t) - \bar{n} = \Delta n_{\max} \exp[i(\omega t - qr)].$$

Эти колебания являются продольными, т. е. направление их распространения  $q$  совпадает с вектором электрической напряженности поля  $E$ .

Согласно уравнениям Максвелла в среде [61]:

$$\text{rot } H = \frac{1}{c} \frac{\partial D}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} j = i\omega \epsilon(\omega) E = 0 \quad (17)$$

Магнитное поле  $H=0$ , так как поля от изменения вектора электрической индукции  $D$  во времени и тока  $j$  компенсируют друг друга. Из (17) следует уравнение для собственных частот плазменных колебаний:

$$\epsilon(\omega) = 0 \quad (18)$$

В случае связанных электронов, например в молекулярной среде, коллективные колебания проявляются не в чистом виде, а всегда в сочетании с внутримолекулярными переходами. Колебания электронной плотности можно представить в этом случае как продольную поляризационную волну, приводящую к колебаниям дипольного момента молекулы. Для неполярных молекул такая волна схематически изображена на рис. 3.

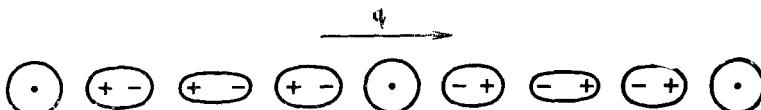


Рис. 3. Схематическое представление продольной поляризационной волны в конденсированной среде, состоящей из неполярных молекул

Прохождение быстрой частицы со скоростью  $v$  и зарядом  $e$  через среду эквивалентно току  $j = ev\delta(x - vt)$ . При этом происходит поляризация среды. Возникающее в результате этой поляризации электрическое поле  $E_{pol}$  взаимодействует с летящей частицей, вследствие чего частица теряет энергию. Решая уравнения Максвелла в среде, можно найти  $E_{pol}$  и получить выражение для вероятности потери энергии  $\hbar\omega$  на длине пути  $l$  при однократном рассеянии частицы в телесном угле  $d^2\Omega$  отклонением на угол  $\theta$  [69]:

$$\frac{\partial^3 W}{\partial(\hbar\omega)\partial^2\Omega} = \frac{l}{(e\pi a_0 q)^2} \operatorname{Im}\left[-\frac{1}{\epsilon(q, \omega)}\right] \quad (19)$$

где величина переданного среде импульса  $q$  зависит от угла рассеяния и находится из законов сохранения энергии и импульса частицы.

Как и в выражении (16), основная зависимость от переданной энергии в (19) заключается в факторе  $\operatorname{Im}[-1/\epsilon(q, \omega)]$ . Максимумы потерь имеют место как в области максимумов  $\epsilon_2(q, \omega)$ , что отвечает разрешенным переходам в изолированных молекулах, так и в области нулевых значений знаменателя, т. е. в области решений уравнения (18), что отвечает возбуждению коллективных состояний; для нахождения частот надо знать явный вид функции  $\epsilon(\omega)$ .

Среду со связанными электронами можно представить в виде набора осцилляторов, каждый из которых характеризуется тремя параметрами:  $\omega_i$  — собственная частота осциллятора,  $f_i$  — сила осциллятора,  $\gamma_i$  — константа затухания (величина, обратная времени жизни состояния). Для диэлектрической проницаемости среды в приближении  $q \rightarrow 0$  справедливо следующее выражение [61, 70]:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \sum_i f_i \omega_p^2 (\omega_i^2 - \omega^2 - i\gamma_i \omega)^{-1} \quad (20)$$

где  $\omega_p$  — частота плазменных колебаний в системе свободных электронов, зависящая от плотности электронов  $n_e$ :

$$\omega_p = (4\pi n_e e^2 / m)^{1/2} \quad (21)$$

Поскольку для коллективных колебаний важна область  $\hbar\omega < 30$  эВ, электроны внутренних атомных оболочек можно не учитывать. Поэтому значение  $n_e$  определяется плотностью валентных электронов, а в сумме по  $i$  уравнения (20) надо рассматривать осцилляторы, отвечающие переходам только валентных электронов. В работе [68] приводят-

ся приближенное выражение для нахождения частоты  $\omega_p$  в молекулярных жидкостях:

$$\hbar\omega_p, \text{ эВ} = 28,8 (N_{v0}/M)^{1/2} \quad (22)$$

где  $N_{v0}$  — число валентных электронов на молекулу,  $M$  — молекулярный вес,  $\rho$  — плотность среды в г/см<sup>3</sup>; для воды  $\hbar\omega_p \approx 19,2$  эВ.

Собственные частоты колебаний среды должны удовлетворять уравнению (18). Рассчитать величину этих частот из выражения (20) — задача очень трудная. Рассмотрим несколько частных случаев.

Для свободных электронов в металле  $f_0 = 1$ ,  $\omega_0 = 0$ , а все  $f_i = 0$  ( $i \neq 0$ ); получаем:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 (\omega^2 - i\gamma_0\omega)^{-1} \quad (23)$$

Если затухание мало, то резонанс проявляется при  $\omega_2 = \omega_p$ , т. е. возбуждаются свободные плазмоны.

Во многих молекулах одному из переходов отвечает наибольшая сила осциллятора. Пусть это будет  $f_1$ ; в этом случае можно приближенно представить:

$$\epsilon(\omega) = 1 + f_1 \omega_p^2 (\omega_1^2 - \omega^2 - i\gamma_1\omega)^{-1} \quad (24)$$

При малой величине затухания функция энергетических потерь имеет только один максимум, отвечающий  $\epsilon(\omega) = 0$ :

$$\omega_r = (f_1 \omega_p^2 + \omega_1^2)^{1/2} \quad (25)$$

При малых плотностях (газовая фаза)  $\omega_p = 0$ , и максимум функции поглощения отвечает  $\omega_r = \omega_1$ , т. е. как для изолированной молекулы. В противоположном случае очень высоких плотностей при условии

$$f_1 \omega_p^2 \gg \omega_1^2 \quad (26)$$

значение  $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$  максимально при  $\omega_r = f_1^{1/2} \omega_p$ , т. е. отвечает продольным коллективным колебаниям свободных электронов. Между этими двумя предельными случаями пики функции энергетических потерь не могут быть отнесены полностью ни к коллективным колебаниям, ни к одноэлектронным переходам. Последняя ситуация типична для молекулярных жидкостей.

На рис. 4 приведены значения  $\epsilon_1(\omega)$ ,  $\epsilon_2(\omega)$  и функции  $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$  для воды в жидком состоянии. Пики на графике  $\epsilon_2(\omega)$  отвечают внутримолекулярным переходам. Наибольшую силу осциллятора  $f_1 = 0,43$  имеет переход  $\hbar\omega_1 = 13,5$  эВ. Пик функции энергетических потерь  $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$  при 21 эВ имеет плазмонную природу, т. е. относится к продольным колебаниям коллектива молекул. Однако это не плазменные колебания свободных электронов, так как условие (26) в данном случае явно не выполняется. Действительно, для воды, согласно (22),  $\hbar\omega_p \approx 19,2$  эВ. Для пика  $\hbar\omega_1 = 13,5$  эВ с  $f_1 = 0,43$  получаем  $f_1 \hbar\omega_p = 159$  эВ<sup>2</sup>, тогда как  $(\hbar\omega_1)^2 = 182$  эВ<sup>2</sup>. Тем не менее, значительное изменение положения максимума указывает на относительно большой вклад коллективных эффектов.

Теоретическое нахождение функции энергетических потерь  $\text{Im}[-1/\epsilon(q, \omega)]$  — очень трудная задача. В области  $q \rightarrow 0$  можно использовать оптические данные. Для электронного газа выражение для диэлектрической проницаемости получено Линдхардом (см. [64]). В работе [71] предложено полуэмпирическое выражение  $\epsilon(q, \omega)$  для воды.

Имеется несколько возможных путей распада коллективных возбуждений. В электронном газе распад происходит вследствие взаимодействия электронов друг с другом. При этом кулоновское взаимодействие электронов сильно экранировано электронным облаком и проявляется только на малых расстояниях. В результате такого короткодействующего взаимодействия колебательная энергия плазmonsа переходит в кинетическую энергию движения отдельных электронов, т. е. распределяется по всему электронному газу [72].

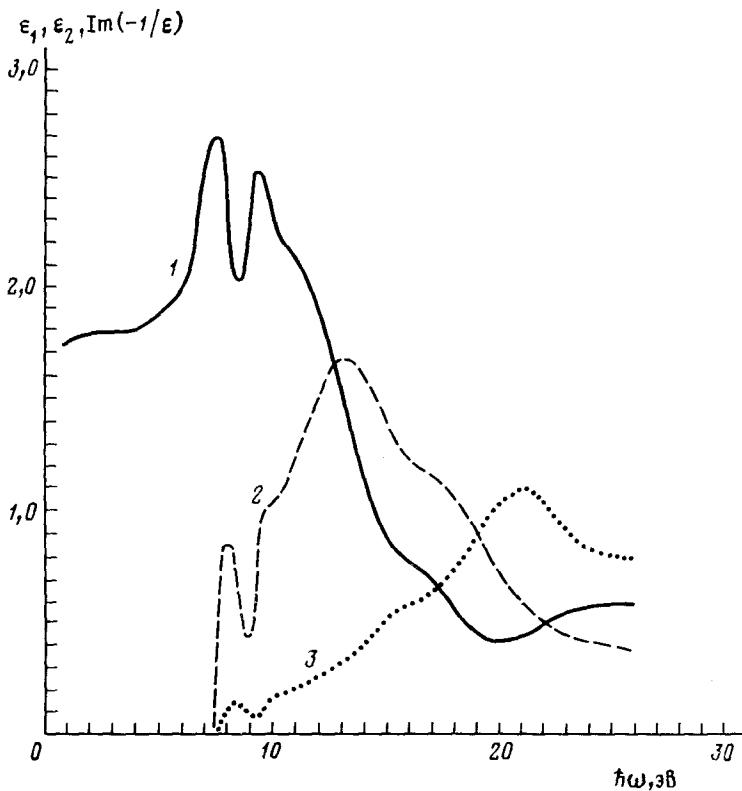


Рис. 4. Вид диэлектрических постоянных  $\epsilon_1(\omega)$  (кривая 1),  $\epsilon_2(\omega)$  (кривая 2) и функции энергетических потерь  $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$  (кривая 3) в жидкой воде [67]

В атомно-молекулярных средах затухание плазмонных состояний обусловлено взаимодействием плазмонов с электронами, а также с колебаниями решетки или с примесями. Электрон-плазмонное взаимодействие носит дальнодействующий характер. При поглощении плазмона происходит передача импульса  $\mathbf{q}$  электрону; в результате коллективное возбуждение превращается в одиночественное. Этот процесс идентичен поглощению фотона с такой же энергией. Вольф [73] (см. также [74]) показал, что время жизни плазмона в этом случае можно выразить через оптические константы: коэффициенты поглощения  $\kappa$  и преломления  $n$ :

$$1/\tau = n\kappa\omega \quad (27)$$

Для воды в области энергии плазмонного состояния  $\hbar\omega_p = 21,4$  эВ  $n=0,76$ ,  $\kappa=0,36$  [67]. Расчет по формуле (27) приводит к значению  $\tau \approx 1,1 \cdot 10^{-16}$  с. Время жизни плазмонного состояния можно оценить также из соотношения неопределенности. Из спектра энергетических потерь в воде следует, что полуширина возбужденного уровня с энергией  $\hbar\omega_r = 21,4$  эВ составляет  $\Delta\hbar\omega_r/2 \sim 3,4$  эВ. В результате получаем  $\tau = 1/\Delta\omega_r \approx 10^{-16}$  с, что хорошо согласуется с расчетом по формуле (27).

## V. ЛОКАЛИЗАЦИЯ И ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ

При исследовании процессов поглощения энергии ионизирующего излучения возникает вопрос о степени локализации поглощаемой энергии. Имеются две возможные причины делокализации этой энергии. Первая связана с квантовомеханической природой микрочастиц, вторая — с возможностью коллективных возбуждений. Рассмотрим обе эти причины подробнее.

Квантовомеханическую природу микрообъектов отражает принцип неопределенности. Ограничения, накладываемые принципом неопределенности, ранее не принимали во внимание при рассмотрении взаимодействия потока частиц с веществом. В [75] это обосновывалось тем, что за время  $10^{-16}$  с возбуждение успевает локализоваться на одной из молекул. Однако такое обоснование нельзя признать правильным. Как было подчеркнуто в [47], поскольку последующая локализация носит стохастический характер, наличие первоначальной делокализации принципиально не позволяет определить место поглощения энергии точнее, чем позволяет принцип неопределенности.

Если микрочастица с энергией  $E$  передает среде энергию  $\Delta E$ , то в момент передачи энергия частицы определяется с точностью до  $\Delta E$ . Эта неопределенность в энергии  $\Delta E$  связана с неопределенностью  $\Delta x$  в положении частицы в процессе передачи энергии. Такая связь найдена в [75] для ультрарелятивистских, а в [47] для нерелятивистских частиц. В работе [76] показано, что и в общем случае значение неопределенности в координате частицы при передаче ею энергии  $\Delta E$  удовлетворяет неравенству:

$$\Delta x \geq \hbar v_x / \Delta E \quad (28)$$

Такой же будет и неопределенность места поглощения энергии.

Чем больше величина передаваемой энергии, тем меньше делокализация. В случае выбивания внутренних  $1s$ -электронов потери энергии носят фактически локализованный характер. Действительно, даже для ультрарелятивистских частиц ( $v=c$ ) при передаче энергии  $\Delta E=300$  эВ (т. е. энергии, большей потенциала ионизации  $K$ -оболочки атома углерода), согласно формуле (28),  $\Delta x=0,66$  нм, а при передаче  $\Delta E=500$  эВ (энергия порядка потенциала ионизации  $K$ -оболочки атома кислорода) получаем  $\Delta x=0,40$  нм.

Однако при малых потерях, которыми сопровождается большинство актов неупругого рассеяния, величина делокализации может быть весьма значительной. При ионизации большая часть выбиваемых электронов обладает малыми энергиями. В качестве наиболее вероятной потери можно взять величину  $\Delta E=15$  эВ. Результаты расчета  $\Delta x$  для  $\Delta E=15$  эВ и различных энергий налетающего электрона приведены в табл. 3. Видно, что для релятивистских электронов величина делокализации акта ионизации не меньше 13,1 нм, т. е. весьма значительна. При возбуждении электронного состояния с энергией 7,5 эВ величины делокализации будут еще в два раза больше, чем приведенные в табл. 3.

Таким образом, область делокализации может охватывать нескользко десятков молекул среднего размера. И хотя в дальнейшем энергия локализуется на какой-то из молекул, эта локализация носит случайный характер, а, следовательно, координаты точек ионизации или возбуждения не могут быть детерминированы с точностью, большей чем  $\Delta x$ .

Согласно неравенству (28), величина делокализации зависит от скорости частицы. Поэтому для тяжелых частиц значения  $\Delta x$ , приведенные в табл. 3, отвечают собственно большим энергиям, равным  $E=(M/m)E_e$ . Так, протон имеет скорость  $v=c$  при  $E \geq 2$  ГэВ.

Вторая причина делокализации энергетических потерь состоит в коллективном характере возбуждаемых состояний, причем эта коллективность может иметь место уже при возбуждении электронных состояний даже одной молекулы. Простейшим примером является возбужде-

Таблица 3

Величина делокализации при передаче среде энергии  $\Delta E=15$  эВ электроном с энергией  $E_e$  [76]

$E_e$ , эВ	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^7$	$10^8$
$10^{-8} \cdot v$ , см/с $\Delta x$ , нм	5,93 0,26	18,7 0,82	58,5 2,56	164 7,2	282 12,3	300 13,1	300 13,1

ние π-электронных состояний, которые делокализованы вдоль молекулы. Быстрый электрон, возбуждая такую молекулу, передает энергию всему коллективу π-электронов. В результате место передачи энергии возбуждения делокализовано вдоль молекулы, которая может быть достаточно длинной, например в случае полимера.

Возбужденные электронные состояния в молекулярных кристаллах из-за периодической симметрии также имеют коллективный характер. Это хорошо изученные экситонные состояния [77]. Энергия экситонных состояний близка к энергии дискретных электронных состояний изолированных молекул (4–8 эВ), но в этих состояниях возбуждение охватывает большее число молекул. При этом возбуждение эффективно мигрирует по кристаллу на расстоянии до 100 нм [77, 78]. Таким же образом возбуждение одного из фрагментов полимерной цепи за счет эффективной миграции быстро распространяется вдоль цепи [79]. Высокая эффективность такой миграции энергии экспериментально подтверждена в работе [80]: насыщение фосфоресценции люминофорами добавок в полистироле в случае β-облучения наблюдалось при соотношении концентраций люминофоров и макромолекул, равном 1 : 1, т. е. при наличии всего одного люминофора на макромолекулу.

Таким образом, возбуждения дискретных электронных состояний ( $\Delta E_n < I_1$ ) в полимерных молекулах и молекулярных кристаллах заведомо делокализованы.

Коллективные возбужденные состояния реализуются не только в кристаллах, но также в жидкостях и полимерных пленках при прохождении через них быстрых заряженных частиц (см. гл. IV). Энергия таких состояний, как правило, превышает первый потенциал ионизации и составляет 15–25 эВ.

Как показано в работе авторов [76], линейный размер области коллективного возбуждения определяется выражением:

$$b_{pl} = \pi v / \omega_r = \pi \hbar v / \Delta E_r \quad (29)$$

где  $\omega_r$  — резонансная частота, которую вычисляют по формуле (25). Максимальный размер области соответствует  $v = c$  и равен  $b_{pl}^{\max} = \pi \hbar c / \Delta E_r$ . Для воды  $\Delta E_r = \hbar \omega_r = 21,4$  эВ [66], что дает  $b_{pl}^{\max} (\text{H}_2\text{O}) = 29$  нм.

Итак, в начальный момент времени  $\sim 10^{-16}$  с, передаваемая быстрой заряженной частицей энергия делокализована как вследствие квантовомеханического принципа неопределенности, так и вследствие кооперативных эффектов.

Делокализация вдоль направления движения, обусловленная принципом неопределенности, приводит к тому, что координаты точек возбуждения и ионизации могут быть определены с точностью, не превышающей значение  $\Delta x$ , даваемое соотношением (28). Для релятивистских электронов величина  $\Delta x$  довольно велика и включает несколько десятков молекул. Так, для возбуждения уровня  $\Delta E = 7,5$  эВ величина  $\Delta x = 26$  нм. Это обстоятельство особенно важно для биологических систем, характеризуемых резкой неоднородностью в отношении чувствительности к излучению. Размеры мишени в радиобиологии не должны быть меньше 10–25 нм (разброс определяется величиной  $\Delta E$ , приводящей к биологическому эффекту).

Как показано выше, линейный размер области коллективного возбуждения плазмонного типа может достигать 30 нм. Поскольку силы осцилляторов при наличии коллективных пиков сосредоточены в области максимума пика, плазмонное поглощение довольно значительно. Как следует из вида функции энергетических потерь в воде [66], наличие плазмонного поглощения ведет к уменьшению доли сил осцилляторов, отвечающих переходам в дискретные возбужденные состояния, по сравнению с их распределением в парах воды. Поскольку коллективное возбуждение плазмонного типа распадается преимущественно путем передачи энергии одной молекуле с последующей ионизацией, то тем самым «перекачка» энергии от дискретных уровней возбуждения к коллективным должна приводить к увеличению доли ионизаций в жидкой

фазе по сравнению с газовой. В то же время распад коллективных возбуждений, как подчеркивал Вольтц [81], может служить дополнительным источником образования сверхвозбужденных состояний (см. гл. III). В случае СВС имеет место конкуренция предиссоциации с автоионизацией. Для возбуждения СВС при распаде коллективного возбуждения необходимо, чтобы освобождаемая при этом энергия находилась в области образования СВС для рассматриваемого типа молекул.

В заключение остановимся на следствиях, вытекающих из локализации электронных возбужденных состояний в длинных молекулах и эффективной миграции электронного возбуждения вдоль полимерной цепи [79]. В результате должны преимущественно разрываться более слабые химические связи, а также химические связи вблизи примеси, либо около дефектов цепи, так как именно там локализуется энергия возбуждения. В такой полимерной матрице не должны проявляться трековые эффекты от энергии, передаваемой электронам среды, поскольку поглощенная энергия быстро диссилирует по электронной подсистеме. Здесь явно видна аналогия с металлами, где электронный газ рассеивает поглощенную энергию по объему металла без образования линейно протяженных треков.

## VI. СТРУКТУРА ТРЕКОВ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

### 1. Треки быстрых электронов

Быстрый электрон при прохождении через среду теряет энергию за счет взаимодействия с атомами и молекулами среды не непрерывно, а отдельными порциями. Вероятность каждого акта потери энергии зависит от типа возбуждаемого состояния и энергии электрона (см. гл. II). Из спектров энергетических потерь при прохождении быстрых электронов через тонкие пленки следует, что величина наиболее вероятной потери энергии составляет 15—30 эВ [6]. Переданная энергия идет на образование ионов и вторичных электронов, а также на возбуждение молекул среды. Образовавшиеся ионы и возбужденные молекулы локализуются в окрестности траектории первичного электрона и составляют его трек.

Расстояние, которое проходит первичный электрон между актами передачи энергии, называют длиной свободного пробега  $l$ . Среднее значение  $\bar{l} = (n\sigma_{tot})^{-1}$ , где  $\sigma_{tot}$  — полное сечение неупругого рассеяния,  $n$  — плотность молекул среды. Для быстрого электрона, вплоть до  $E > 10$  кэВ, значение  $\bar{l}$  значительно превышает размеры области локализации переданной среде энергии. Например, для релятивистского электрона в воде  $\bar{l} = 200$ —300 нм. Следовательно, на своем пути быстрый электрон образует ряд неперекрывающихся микрообластей, состоящих из возбужденных и ионизированных молекул.

Эволюция представлений о структуре трека быстрого электрона рассмотрена в обзоре [6], а также в работе [7]. Мозумдер и Маги [84, 85] ввели классификацию энергетической структуры трека. Согласно этой классификации, энергия быстрого электрона идет на образование собственно шпор («spurs») с энергией 6—100 эВ, так называемых блобов («blobs») с энергией в диапазоне 100—500 эВ<sup>1</sup> и коротких треков («short tracks») с энергией в диапазоне 500—5000 эВ.

С наибольшей вероятностью в шпорах локализуется энергия 20 эВ [85]. Такие шпоры содержат, как правило, одну ионную пару (вероятность  $\sim 0,5$  [87]). Среднее число ионных пар в шпоре, согласно [87], примерно равно 1,78 при средней энергии в шпоре  $\sim 30$  эВ. Максимальная энергия коротких треков (5 КэВ) определяется из условия перекрывания шпор. Короткие треки представляют собой цилиндрические области повышенной концентрации возбуждений и ионизаций с энергетическим распределением, которое находят по формуле Резерфорда (1).

<sup>1</sup> Величина верхней границы энергии блоба весьма условна. В недавней работе Маги и Чэттержи [86] в качестве верхней границы взято значение 1600 эВ.

Для нахождения спектра деградации и энергетической структуры трека быстрого электрона обычно применяют численный эксперимент на ЭВМ с помощью метода Монте-Карло [88—90]. В работах [89, 90] найден спектр деградации и ряд других энергетических характеристик трека монохроматического пучка электронов с  $E=10$  кэВ в воде. В качестве сечений взаимодействия авторы использовали величины, применяемые в случае газовой фазы, т. е. специфику конденсированной фазы не учитывали.

В конденсированной фазе трудно выделить взаимодействие электрона с изолированной молекулой. Поэтому вместо молекулярного сечения возбуждения  $\sigma_k(E)$  здесь обычно используют обратную длину свободного пробега  $l^{-1}=n\sigma_k(E)$  по отношению к возбуждению  $k$ -го состояния, а само сечение выражают через функцию энергетических потерь  $\text{Im}[-1/\epsilon(\mathbf{q}, \omega)]$  (см. гл. IV).

В работах [71, 91, 92] промоделированы треки электрона с  $E_0=1$  и 10 кэВ в воде; в качестве сечений использованы функции энергетических потерь. Однако, поскольку зависимость функции диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$  от  $\mathbf{q}$  неизвестна, ее моделировали с привлечением данных для газовой фазы. Роль фазового состояния в первичных процессах радиолиза исследовалась в работе [91], где были найдены суммарные радиационные выходы ионизаций и возбуждений и спектр деградации электронов в воде и водяном паре<sup>2</sup>. В работе [92] методом машинного моделирования исследована эволюция трека быстрого электрона в воде вплоть до времен  $10^{-7}$  с.

Для более детального исследования влияния структуры трека на радиационно-химические реакции необходимо знать не только энергетические характеристики трека, но и пространственное распределение вторичных электронов, актов возбуждений, ионизаций по объему трека. Для нахождения этого распределения также наиболее удобен метод Монте-Карло. Исследования такого рода выполнены в работах [91—95].

В работах [93, 94] при исследовании треков электронов применен так называемый «стохастический» подход, при котором фиксируется мгновенная картина пространственного распределения актов возбуждений и ионизаций. В этом случае треки представляют собой набор точек пространства, где произошли акты неупругого рассеяния. Имея наборы таких треков, можно вычислить спектр поглощенной энергии в чувствительных объемах облучаемой среды [93], а также рассчитать формы линий и спад сигналов электронного спинового эха [94, 95].

При скорости электрона, превышающей скорость света в среде, появляется дополнительный источник потери энергии — излучение Вавилова — Черенкова. Вклад этого излучения в радиолюминесценцию — достаточно четко идентифицирован в работах [96—99], а его роль в фоторадиационных процессах проанализирована в работах [100, 101]. Показано, что количество квантов такого излучения при облучении на используемых в радиационной химии ускорителях сравнимо со световым потоком от ламп, применяемых в эксперименте. Таким образом, при облучении фоточувствительных сред на ускорителях неизбежны внутренние фоторадиационные процессы. Поскольку при облучении источником  $^{60}\text{Co}$  выход излучения Вавилова — Черенкова значительно меньше, облучение фоточувствительных сред на ускорителе должно при той же дозе быть более эффективным.

## 2. Потери энергии электронами предвозбуждения

Поскольку энергия таких электронов недостаточна для возбуждения электронных состояний, их энергия расходуется на возбуждение колебательных и вращательных состояний, а также на упругие соударения. В полярных жидкостях, кроме того, происходит потеря энергии на ди-

<sup>2</sup> В работе авторов данного обзора с В. Я. Сухоновым проведено сравнительное исследование первичной стадии радиолиза воды в газовой и жидкой фазах: краткое изложение результатов см. в [170].

польную релаксацию. В конденсированной фазе потери энергии определяются зависимостью диэлектрической проницаемости среды от частоты и выражается через функцию энергетических потерь  $\text{Im}\{-1/\epsilon(\omega)\}$  (см. формулу (16)).

В области энергий от 5 до 0,5 эВ большими сечениями обладает резонансный процесс образования отрицательного молекулярного иона путем захвата электрона с последующей ионизацией либо диссоциативной ионизацией [102, 103]. Согласно [104], такие резонансы, или короткоживущие состояния отрицательного иона, можно разделить на две группы. Это, во-первых, резонансы формы потенциала (shape resonance), которые возникают при захвате электрона потенциальной ямой, образуемой в основном электронном состоянии молекулы за счет центробежных либо поляризационных сил. Время жизни таких состояний  $10^{-15} - 10^{-10}$  с. К другой группе относятся резонансы Фешбаха, появление которых связано с возбуждением одного из электронов молекулы. В результате образуется состояние, энергетически выгодное для присоединения лишнего электрона. Часто таким возбужденным состоянием может быть ридберговское состояние [105]. Распад образовавшегося отрицательного иона, как правило, сопровождается возбуждением колебаний молекулы. Резонансным механизмом потерь, который предусматривает образование промежуточного отрицательного иона, интерпретируют характеристические пики потерь энергии электронов с энергией 0,5—3 эВ при прохождении их через тонкие пленки [106—108].

Важной характеристикой при исследовании процессов замедления электронов предвозбуждения является длина термализации  $l_{th}$ . Знать ее величину необходимо при определении размера шпоры и величины выхода свободных ионов. Первые оценки длины и времени термализации  $t_{th}$  медленных электронов провели Самуэль и Маги [109], использовавшие для этих целей классический метод случайного блуждания электрона в кулоновском поле материнского иона. Полагая, что в процессе замедления электрон проходит одинаковые расстояния  $l$  между столкновениями и при каждом столкновении теряет одну и ту же энергию  $\Delta e$ , авторы получили для электрона с энергией 15 эВ значения  $t_{th} \sim \sim 2,83 \cdot 10^{-14}$  с и  $l_{th} = 1,2 - 1,8$  нм. Поскольку при таком малом значении  $l_{th}$  электрон не может преодолеть притяжение материнского иона, то через  $\sim 10^{-13}$  с он захватывается ионом, и в результате образуется способная к диссоциации нейтральная молекула в возбужденном состоянии. Однако экспериментальные данные по выходу свободных ионов свидетельствовали о том, что в процессе термализации часть электронов удаляется на значительные расстояния от иона и не рекомбинирует.

Теоретическое рассмотрение торможения медленных электронов в конденсированной среде с учетом ее диэлектрических свойств проведено Фрелихом и Платцманом [110]. В рамках классической электродинамики они получили выражение для скорости потерь энергии электроном, движущимся по прямолинейной траектории со скоростью  $v$ . Это выражение фактически представляет собой нерелятивистский аналог формулы Ферми [111]:

$$-\frac{dE}{dt} = \frac{2e^2}{\pi v} \int_0^\infty \omega \text{Im} \left[ -\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right] x K_0(x) K_1(x) d\omega \quad (30)$$

где  $x = \omega b_{min}/v$ ,  $b_{min}$  — минимальный прицельный параметр, значение которого принимается равным либо межмолекулярному расстоянию  $d$ , либо длине волны де Бройля электрона  $\lambda$ , если  $\lambda < d$ . Поскольку вид функции  $\text{Im}\{-1/\epsilon(\omega)\}$  в широком диапазоне  $\omega$  не был известен, авторы [110] ограничились вычислением по формуле (30) энергетических потерь лишь на дипольную релаксацию и получили при этом для воды значение  $-dE/dt \sim 10^{13}$  эВ/с, которое не зависит от энергии электрона в исследованном диапазоне от 1 до 10 эВ. Это значение потерь, как полагали авторы, сравнимо с потерями энергии на возбуждение колебаний.

В работах [112, 113] проанализирован вклад различных механизмов в энергетические потери. Согласно результатам [112], основной вклад в общие потери вносят потери энергии на дипольную релаксацию (если они существуют). Они составляют в случае воды  $\sim 1,5 \cdot 10^{13}$  эВ/с, тогда как потери энергии на колебания в ИК-диапазоне равны только  $\sim 10^{12}$  эВ/с. Противоположный результат получен в работе [114], где показано, что основной вклад в замедление электрона предвозбуждения дают резонансные потери на возбуждение заторможенных трансляционных колебаний молекул воды. При расчете энергетических потерь по формуле (30) в [114] использована приближенная аналитическая форма записи величины  $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$ . Более точный расчет по формуле (30), выполненный в работе [115] с использованием экспериментальных данных по оптическим свойствам воды, подтвердил общий вывод работы [114].

Согласно результатам [115], основной вклад в торможение электронов предвозбуждения в полярных жидкостях вносят резонансные потери в ИК-диапазоне на внутримолекулярные колебания. Вклад потерь на дипольную релаксацию оказался на порядок меньше. Этот вывод тем более справедлив для неполярных жидкостей, где основным каналом этих потерь является не релаксация постоянных дипольных моментов (последние равны нулю), а индуцирование пролетающим электроном дипольных моментов молекул среды. В результате в большинстве жидкостей время торможения электрона определяется резонансным поглощением в ИК-диапазоне. Исключения могут составлять жидкости из молекул с высокой симметрией, у которых отсутствуют активные колебания в ИК-диапазоне, например, молекулы метана или неопентана.

Для воды, согласно [115], скорость потерь энергии электроном с  $E=7,5$  эВ на дебаевскую релаксацию составляет  $(-\text{d}E/\text{d}t)_D \approx 10^{12}$  эВ/с, а суммарная скорость резонансных потерь  $(-\text{d}E/\text{d}t)_r \sim 4 \cdot 10^{13}$  эВ/с. Основной вклад в резонансные потери вносят максимумы в области либрации молекул ( $\nu \sim 700 \text{ см}^{-1}$ ) и валентные внутримолекулярные колебания ( $\nu \sim 3400 \text{ см}^{-1}$ ). В D<sub>2</sub>O вследствие увеличения в  $\sim 2$  раза приведенных масс для валентных колебаний скорости потерь должны быть в 2 раза меньше, а следовательно, время замедления и пробег — в 2 раза больше. Этот вывод согласуется с результатами недавних измерений [116].

Вычисление энергетических потерь по формуле (30) с учетом экспериментальных значений  $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$  проведено ранее в работе [117]. Полученные в работах [117] и [115] данные по суммарным энергетическим потерям медленных электронов совпадают. Однако в [117] не проанализирован вклад отдельных механизмов в торможение медленных электронов. В то же время в этой работе рассчитаны полные длины термализации для воды, льда и бензола.

Расчет по формуле (30) позволяет оценить энергетические потери при условии прямолинейного движения электрона. Искривление траектории учтено в работах [112, 113] с использованием метода Монте-Карло, а в [118] — аналитически. Следует отметить также, что формула (30) не учитывает потери энергии в близких столкновениях электрона с молекулами, в том числе, образование при этом промежуточного отрицательного иона. Вклад процессов близких столкновений в энергетические потери оценил Маги [113]. Для воды вклад таких процессов в скорость потерь энергии электрона с  $E=1$  эВ составил  $\sim 5 \cdot 10^{13}$  эВ/с, а в парафиновых углеводородах  $\sim 7 \cdot 10^{13}$  эВ/с. Следовательно, из всех механизмов, ответственных за торможение медленных электронов, трудно выделить один, который был бы определяющим на всей длине термализации.

Выражение (30), даже с учетом энергетических потерь при близких соударениях, не позволяет адекватно определять длины термализации. Электроны с энергией ниже порога возбуждения колебаний испытыва-

ют достаточно эффективное упругое рассеяние. При расчете энергетических потерь упругим рассеянием, как правило, можно пренебречь ввиду малой величины энергии, передаваемой на соударение. В то же время вклад упругого рассеяния в длину термализации сравним и, возможно, даже превышает вклад от неупругих столкновений.

Таким образом, получить сведения о длинах термализации прямым путем оказалось сложной задачей. Поэтому в ряде работ, например, в [119—121], эффективные длины термализации определяли из функций распределения электронных пар по расстояниям. Эти функции находили из данных по выходу свободных ионов либо в отсутствие поля, либо при слабых напряженностях электрического поля. Однако полученные таким путем величины ненадежны, поскольку выход свободных ионов слабо чувствителен к изменению длин термализации.

С развитием методов исследования явлений фотоэмиссии на границе металл — раствор [122—124] появилась возможность прямого экспериментального определения длин термализации медленных электронов (см. цитируемые выше работы, а также [116, 125—127]). Длина пробега электрона с  $E \sim 3$  эВ в  $\text{H}_2\text{O}$  оказалась равной  $\sim 5$  нм, а в  $\text{D}_2\text{O} \sim 10$  нм [116] (для сравнения укажем, что ионизационный пробег в воде электрона с  $E = 100$  эВ составляет  $\sim 1,5$  нм, т. е. значительно меньше термализационного). В обзоре одного из авторов [47] при обсуждении вида функции  $l(E)$ , полученной в [125], указывалось на необходимость объяснения отсутствия зависимости  $l$  от  $E$  при  $E < 2$  эВ. В недавно опубликованной работе [116] для  $\text{D}_2\text{O}$  получено монотонное убывание  $l(E)$  по мере замедления электрона, а для  $\text{H}_2\text{O}$  имеется плато в области энергий  $E = 1—2$  эВ. Однако, как справедливо считают авторы [116], из-за отсутствия данных по энергетическому распределению фотоэлектронов при облучении катода пока еще преждевременно проводить детальную интерпретацию полученных результатов.

После того, как электрон термализуется, он может либо рекомбинировать с положительным ионом (не обязательно материнским), либо может быть захвачен ловушкой. В роли ловушки могут выступать не только молекулы с положительным сродством к электрону, но и структурные нарушения среды, либо поляризационные ямы, образуемые при взаимодействии электрона с окружающими молекулами. Такой захваченный электрон принято называть сольватированным (в воде гидратированным). Поскольку сольватированному электрону посвящено достаточно много монографий и обзоров [128—130], мы на этих вопросах останавливаться не будем. Отметим, что теория сольватированного электрона еще далека от своего завершения [131].

Значительное число работ посвящено также поведению индуцируемых облучением избыточных электронов в неполярных растворах и твердых матрицах (см. обзоры [132—134]). Установлено, что избыточные электроны находятся в среде в двух состояниях: локализованном и квазисвободном. Соотношение между ними зависит от природы молекул, в частности от симметрии: чем выше последняя (например, в неопентане), тем больше доля электронов, находящихся в квазисвободном состоянии [135].

### 3. Структура треков тяжелых ионов

Из всего многообразия процессов взаимодействия тяжелых ионов в среде наиболее эффективными на большей части пробега, как и в случае быстрых электронов, являются неупругие взаимодействия с электронами среды (электронное торможение). Лишь в конце пробега возрастает роль упругих взаимодействий с атомами среды и процессов захвата и потери электронов (перезарядка). Роль последних возрастает с увеличением массы иона.

Процесс передачи энергии иона электронам среды не зависит от массы иона, и его вероятность пропорциональна отношению  $Z^2/v^2$ . Размеры ( $\Delta x$ ,  $b_{\text{эфф}}$ ) области локализации энергии, переданной среде при скользящих соударениях, полностью определяется скоростью заряженной

частицы. Отсюда следует, что тяжелый ион, вообще говоря, рождает такие же трековые структуры, что и быстрый электрон при той же скорости  $v$ . Специфика передачи энергии иона и ее распределения в среде проявляется в следующем.

Тяжелый ион способен при ионизации выбить электрон с максимальной энергией  $\epsilon_{\max} \approx 2mv^2$ , тогда как в случае быстрого электрона, обладающего такой же скоростью,  $\epsilon_{\max} = mv^2/2$ . Следовательно, при лобовых соударениях, когда передача энергии  $\Delta E \approx \epsilon_{\max}$ , эта часть энергии распределится на больших расстояниях от места первичной ионизации, чем в случае соударения электронов той же скорости.

Поскольку потери энергии и изменение импульса первичного тяжелого иона при отдельных соударениях с электронами среды составляют малую долю от энергии и импульса иона ( $\Delta E_{\max}/E_0 \approx 4m/M < 2 \cdot 10^{-3}$ ), электронное торможение оказывает слабое воздействие на искривление траектории иона. Поэтому в той области трека, где доминируют ионизационные потери, траекторию трека тяжелого иона можно считать прямолинейной.

Интенсивность взаимодействия иона со средой пропорциональна квадрату его заряда  $Z^2$ . Увеличение заряда приводит к увеличению энергии, передаваемой среде в отдельных актах потерь, а также средней потери энергии на единицу длины пути и числа вторичных электронов. С другой стороны, с ростом  $Z$  уменьшается средняя длина свободного пробега (поскольку  $\sigma_i \sim Z^2$ ). Поэтому перекрытие трековых структур по мере замедления иона наступает раньше у ионов с большим  $Z$ .

Протон и  $\alpha$ -частица имеют на большей части пробега, пока их скорость достаточно велика, неизменный заряд  $Z$ , равный заряду ядра  $Z_a$ . У многозарядных ионов (например, у осколков деления)  $Z$ , как правило, меньше заряда ядра. Из-за процессов перезарядки после прохождения пучка ионов через слой вещества достаточной величины имеет место распределение ионов по величине заряда. Это распределение характеризуется средним значением — эффективным зарядом  $Z_{\text{эфф}}$ , которое принимается в качестве  $Z$  при расчете ионизационных потерь энергии. При скорости иона  $v \ll Z_a^{3/4}v_0$  для  $Z_{\text{эфф}}$  справедливо выражение  $Z_{\text{эфф}} = \eta Z_a^{1/4}v/v_0$ ; здесь  $v_0 = e^2/\hbar$  — скорость электрона на первой боровской орбите, а  $\eta$  — константа, зависящая от  $Z_a$  и свойств среды (см. [136]). Если теперь в формуле (13) заменить  $Z$  на  $Z_{\text{эфф}}$ , то зависимость от скорости иона в множителе перед логарифмом пропадает и остается лишь в логарифмическом члене. В результате по мере замедления многозарядового иона его ионизационные потери снижаются по логарифмическому закону. Ниже будет показано, как эта особенность проявляется в специфике структуры трека многозарядового иона.

При высоких скоростях трек тяжелого иона можно представить состоящим из отдельных трековых структур, подобных трековым структурам быстрого электрона. В радиационной химии, однако, имеют дело с ионами, начальная энергия которых, как правило, не превышает 10 МэВ/нуклон. При таких начальных энергиях скорость ионов менее  $4 \cdot 10^9$  см/с; на большей части длины трека шпоры перекрываются, образуя вдоль пути область сплошной ионизации. Внутреннюю часть этой области, которая характеризуется повышенной концентрацией ионизаций и возбуждений, принято называть сердцевиной («соге»). При малых значениях скорости иона радиус сердцевины, согласно [137], принимается равным 1 нм. Такое значение выбрано из условия замедления вторичных электронов с энергией 100 эВ.

Часть энергии вторичных электронов поглощается в сердцевине трека. Лишь высокоэнергетические  $\delta$ -электроны способны выйти за пределы сердцевины и образовать отдельные трековые структуры. В случае перекрытия треков  $\delta$ -электронов образуется сплошная, суживающаяся к концу трека, оболочка, окружающая сердцевину [138].

Распределение актов ионизаций и возбуждений, образуемых вторичными электронами, изучали во многих работах. Для детального исследования наиболее эффективным оказался метод Монте-Карло [139—

Таблица 4

Характеристика треков  $\alpha$ -частицы и многозарядного иона  $^{127}\text{I}$  в воде \*

Характеристика трека	$10^{-8} \cdot v, \text{ см}/\text{с}$				
	9	7	6	5	4
$E, \text{ МэВ}$	1,7 53	1,0 32	0,75 24	0,5 16,5	0,3 10
$S_e, \text{ эВ}/\text{нм}$	168 6000	212 5540	230 5240	240 3600	252 3210
$Z_{\text{эфф}}, \text{ е}$	1,85 11,0	1,68 8,6	1,58 7,4	1,47 6,0	1,38 5,0
$N_\delta, \text{ нм}^{-1}$	3,3 118	4,5 118	5,0 117	5,7 87	6,7 84,5
$N_t \text{ нм}^{-1}$	5,2 190	6,8 177	7,4 168,5	7,9 118	8,4 107
$10^{-21} \cdot \bar{n}_i^c, \text{ см}^{-3}$	1,46 52,6	2,0 52,3	2,18 51	2,4 36,6	2,66 33,7
$10^{-19} \cdot \bar{n}_i, \text{ см}^{-3}$	0,27 9,7	0,54 14,0	1,0 23,8	3,8 58,7	7,4 94
$r_{\text{max}}, \text{ нм}$	25,0	20,0	15,0	8,0	6,0

\* Для каждого параметра в верхней строке приведены значения для  $\alpha$ -частицы, в нижней — для многозарядного иона;  $N_i, N_\delta$  — число ионов и  $\delta$ -электронов, образованных частицей на 1 нм длины трека соответственно;  $\bar{n}_i^c$  — средняя концентрация ионов в сердцевине трека;  $\bar{n}_i$  — средняя концентрация ионов в треке;  $r_{\text{max}}$  — максимальный радиус трека;  $v_t$  — скорость иона.

141]. В работе [140] изучено пространственное распределение актов ионизации и изменение энергетического распределения  $\delta$ -электронов в зависимости от расстояния от оси трека и вдоль трека. На основе полученных данных проведено сравнение структур треков ионов различной природы с удельной энергией от 82 до 420 кэВ/нуклон. В табл. 4 представлены результаты для треков в воде  $\alpha$ -частицы и многозарядного иона  $^{127}\text{I}$ . Видно, что геометрические размеры треков ионов, обладающих одинаковыми скоростями, равны между собой. Однако качественная структура сердцевины и зависимость характеристик трека многозарядного иона от величины линейной передачи энергии (ЛПЭ) выглядят иначе, чем в треке  $\alpha$ -частицы (или протона).

Как уже отмечалось выше, из-за эффективной нейтрализации заряда по мере замедления многозарядного иона его ЛПЭ в области энергий, где доминируют ионизационные потери, падает. Тем не менее, в связи с тем, что при замедлении многозарядного иона радиус трека сжимается быстрее, чем уменьшается ЛПЭ, средняя концентрация и выход первичных ионов в треке такого иона ведут себя так же, как и в треке  $\alpha$ -частицы, т. е. растут с уменьшением энергии иона. Этот рост будет продолжаться до тех значений энергии, при которых потери на упругие столкновения станут сопоставимыми с ионизационными потерями (т. е. до  $v \sim 4 \cdot 10^6 \text{ м}/\text{с}$ ).

В результате первичного действия многозарядный ион ионизирует практически все молекулы, находящиеся в цилиндре диаметром 0,7 нм (см. оценки в [138]). Большая часть энергии вторичных электронов также локализуется в сердцевине трека. Вследствие этого в сердцевине трека многозарядного иона число актов ионизации превышает число молекул. Таким образом, практически каждая молекула в сердцевине подвергается многократным процессам ионизации и возбуждения и, следовательно, диссоциирует на фрагменты. Поэтому область, прилегающая к оси трека многозарядного иона (радиусом 1 нм), представляет собой цилиндрическую ионную сердцевину, преимущественно заполненную осколочными ионами. Как показано в работе [142], по окончании физической стадии процесса торможения сердцевина трека многозарядных ионов состоит из низкотемпературной, неизотермической, пространственно неоднородной неидеальной плазмы (аналогичное заключение сделали позднее авторы работы [143]). Отдельные компоненты

такого плазменного шнура находятся в локальных квазиравновесных состояниях (см. подробнее в [142]). Процессы в таких треках протекают в существенно неравновесных условиях, когда нельзя ввести единую температуру для всех степеней свободы молекулы. В результате обычные представления о константах скорости реакций теряют смысл. При описании процессов в треках многозарядных ионов следует пользоваться методами плазмохимии [144].

## VII. ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ТРЕКАХ ЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

### 1. Влияние фазового состояния и роль ЛПЭ в радиолизе

В газе трековые структуры содержат, как правило, малое число активных частиц и находятся на значительном расстоянии друг от друга. Вследствие диффузии первоначальная неоднородность в распределении активных частиц быстро сглаживается, и к началу химических реакций промежуточные частицы распределены в облучаемом объеме практически гомогенно. Поэтому роль треков в газовой фазе пренебрежимо мала. Лишь при воздействии на газ многозарядных ионов, таких как осколки деления, пространственная неоднородность может оказывать влияние на протекание химических реакций [145, 146].

Пространственная неоднородность в распределении реагентов в жидкости более ярко выражена из-за большей плотности среды. Диффузионные процессы в жидкостях напротив, протекают медленнее. Кроме того, фазовое состояние среды оказывает воздействие на перераспределение первичных активных частиц (в сторону увеличения числа ионизированных состояний в жидкости, см. гл. V), а также на последующие релаксационные процессы и на распад возбужденных и ионизированных состояний [147]. При переходе от газа к жидкости увеличивается роль обратных процессов рекомбинации электронов с материнским ионом и снижается степень распада молекул на радикалы вследствие так называемого эффекта клетки [148].

Различия в кинетике газо- и жидкофазных реакций, зависящие от многих факторов, не позволяют в чистом виде выделить роль треков посредством изменения плотности среды. Наиболее плодотворным, по-видимому, является путь исследования зависимости радиационных эффектов от структуры трека при неизменных физических и химических свойствах среды.

Одной из характеристик излучения (его ионизирующей способности) служит линейная передача энергии. Количественно ЛПЭ равна средней энергии, переданной среде при прохождении ионизирующей частицей единицы длины пути. Для быстрых частиц ЛПЭ практически равна ионизационным потерям. Принято считать, что чем выше ЛПЭ, тем выше плотность химически активных частиц в треке и тем вероятнее протекают реакции активных частиц между собой, а не с молекулами растворенного вещества [149—151]. Так, хорошо известны факты увеличения выхода молекулярного водорода и снижения выхода стабилизованных электронов и свободных радикалов с ростом ЛПЭ при радиолизе воды [152, 153]. При исследовании радиолиза некоторых органических веществ получены данные, свидетельствующие также об увеличении с ростом ЛПЭ выхода молекулярных продуктов, образование которых можно объяснить рекомбинацией химически активных частиц, например, радикалов, в треках [154].

Расчет радиолиза жидкостей проводят на основе решения уравнений диффузионной кинетики радиационно-химических реакций в треках [155—158]. Использование представлений о трековых структурах как о сферических или цилиндрических образованиях и применение уравнений диффузионной кинетики позволило объяснить многие экспериментальные факты, наблюдающиеся при радиолизе водных растворов [156, 159, 160], в частности, зависимость выхода продуктов от ЛПЭ. Это обстоятельство привело к тому, что ЛПЭ стали считать некоторой универ-

сальной характеристикой качества излучения, ставя в прямую зависимость концентрации активных частиц в треке от ЛПЭ, без учета типа заряженной частицы.

Однако многие экспериментальные результаты, полученные при изучении зависимости выхода продуктов радиолиза органических жидкостей от ЛПЭ, не находили должного теоретического обоснования в рамках существовавших представлений о связи структуры трека с ЛПЭ. Среди таких экспериментальных фактов можно выделить следующие: резкое увеличение выхода низкомолекулярных продуктов радиолиза при высоких значениях ЛПЭ [161, 162]; увеличение выхода ряда продуктов радиолиза метанола (например, этиленгликоля [163]), образование которых связывается с рекомбинацией радикалов в треках, при уменьшении ЛПЭ; различия в выходах водорода  $G(H_2)$  при радиолизе бензола протонами и  $\alpha$ -частицами, имеющими одинаковые значения ЛПЭ [164]. Для объяснения всех этих экспериментальных результатов потребовалось привлечь представления о детальной структуре трека и ее зависимости от вида заряженной частицы [5].

## 2. Влияние структуры трека на радиационно-химические процессы в жидкостях

Наиболее четко роль структуры трека прослеживается на примере радиолиза жидкостей под действием тяжелых ионов. Именно в этом случае удается варьировать в широких пределах геометрические размеры треков и значения концентраций активных частиц в них. Влияние структуры треков ионов исследовано в работах [164, 165], а также в работе [5].

Используя детальные представления о структуре треков ионов, можно следующим образом объяснить ход зависимостей выхода продуктов от ЛПЭ [5]. Низкие значения ЛПЭ характерны для радиолиза жидкостей при облучении протонами высоких энергий. Трек протона в этом случае состоит из сердцевины и ответвлений — треков  $\delta$ -электронов, причем чем выше энергия протона, тем большая часть его энергии будет выноситься за пределы сердцевины  $\delta$ -электронами. Сама сердцевина, в конечном счете, трансформируется в отдельные неперекрывающиеся шпоры, т. е. трек протона, за исключением некоторых особенностей (см. гл. VI) будет напоминать трек электрона. В результате характер радиолиза будет приближаться к радиолизу под действием быстрых электронов.

По мере замедления протона его ЛПЭ и число  $\delta$ -электронов увеличиваются, а размеры трека, напротив, уменьшаются, поскольку снижается максимальная энергия  $\delta$ -электрона. В результате наблюдается резкий рост как локальных, так и средних концентраций вблизи оси трека. Это способствует повышению выхода продуктов рекомбинации активных частиц с ростом ЛПЭ, т. е. имеется прямое соответствие между плотностью активных частиц в треке и ЛПЭ. Аналогичная картина наблюдается в треке  $\alpha$ -частицы.

Высокие значения ЛПЭ (более 1 кэВ/нм) наблюдаются при воздействии на жидкость многозарядных ионов, таких как осколки деления. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, структура треков таких ионов имеет ряд особенностей. Первая из них связана с тем, что средняя концентрация активных частиц увеличивается при уменьшении ЛПЭ. Поэтому выходы ряда продуктов радиолиза сначала растут с уменьшением ЛПЭ осколка, достигают максимума, а затем (когда в ходе дальнейшего замедления осколка становятся существенными потери энергии на упругие соударения) падают. Именно этим можно объяснить результат эксперимента по радиолизу метанола осколками деления различной начальной энергии [163].

Вторая особенность структуры трека многозарядного иона — высокая концентрация осколочных ионов в сердцевине трека — проявляется в том, что в сердцевине трека образуются преимущественно низкомоле-

кулярные продукты радиолиза, тогда как выходы продуктов более сложной структуры уменьшаются. С этим связан высокий выход  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  при радиолизе жидких углеводородов под действием многозарядных ионов [161, 163, 164].

Промежуточные значения ЛПЭ отвечают радиолизу жидкостей при их облучении различными ионами. В результате оказывается, что два и более иона могут обладать одинаковыми значениями ЛПЭ (см., например, [166]). За исключением области малых энергий, ЛПЭ определяется величиной ионизационных потерь  $S_e$  (см. формулу (13)). Если заряды ионов  $Z$  различны, то равенство  $S_e$  (до пика Брэгга) выполняется при различных скоростях ионов. Ион с большим  $Z$  обладает более высокой скоростью  $v$  и поэтому сердцевина его трека ( $r_c \sim v$ ) и область,

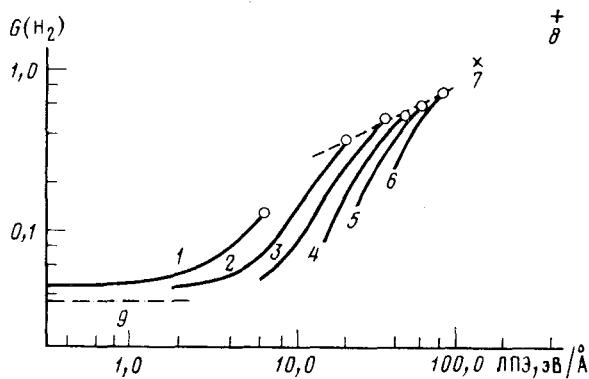


Рис. 5. Зависимость дифференциального выхода молекулярного водорода  $G(\text{H}_2)$  от ЛПЭ в бензole для различных ионов: 1 —  $^1\text{H}$ , 2 —  $^4\text{He}$ , 3 —  $^7\text{Li}$ , 4 —  $^9\text{Be}$ , 5 —  $^{11}\text{B}$ , 6 —  $^{12}\text{C}$ , 7 —  $^{29}\text{Ne}$ , 8 — осколки деления, 9 — быстрые электроны [166]

прилегающая к сердцевине (образуемая треками  $\delta$ -электронов), имеют большие размеры. В результате локальные и средние концентрации активных частиц в треке такого иона ниже.

Таким образом, чем выше заряд иона, тем в большем объеме его трека распределены линейные потери энергии, т. е. тем ниже локальные концентрации активных частиц. В результате радиолиз в треке иона с большим  $Z$  по существу соответствует процессу, который наблюдается при меньших ЛПЭ в треках иона с меньшим зарядом. Именно такое поведение наблюдается при измерении выхода  $\text{H}_2$  при радиолизе бензола различными ионами [164, 166] (см. рис. 5).

Итак, из анализа влияния структуры треков на радиационно-химические процессы следует важный вывод: прямое соответствие между величиной ЛПЭ и значениями локальных и средних концентраций активных частиц в треке отсутствует. Поэтому ЛПЭ не может служить универсальной характеристикой качества излучения вне связи с конкретной частицей.

Предпринимались попытки ввести вместо ЛПЭ другую характеристику качества излучения, например, отношение  $Z^2/v^2$  [167, 168]. Однако полного описания в терминах  $Z^2/v^2$  получить не удалось [169], что легко объяснимо. Фактор  $Z^2/v^2$  является некоторым приближением к ЛПЭ, и все замечания, относящиеся к использованию ЛПЭ в качестве универсальной характеристики излучения, в полной мере относятся и к этому параметру.

В работе [166] авторы сравнили зависимости дифференциального выхода  $G(\text{H}_2)$  от средней плотности поглощенной энергии в сердцевине трека для разных ионов. Оказалось, что при одной и той же плотности  $G(\text{H}_2)$  существенно зависит от вида иона, а следовательно, и от распределения энергии (и первичных частиц) за пределами сердцевины, т. е. от полной структуры трека.

По-видимому, безуспешны попытки ввести универсальный параметр, характеризующий радиационно-химическое воздействие излучения. Такой характеристикой может служить лишь пространственное распределение активных частиц в треке. Вид последнего на большей части пребывающей частиц определяется как зарядом  $Z$ , так и скоростью  $v$  частицы, а не только их отношением. Именно два этих параметра и следует использовать в качестве характеристик заряженных частиц. Для сравнительных оценок радиационного воздействия различных видов излучения полезны также некоторые усредненные по объему трека характеристики, такие как средняя плотность энергии в треке, средняя концентрация активных частиц в треке и т. п.

Сказанное выше имеет непосредственное отношение к дозиметрии ионизирующего излучения с помощью жидкостных систем. Поскольку радиационный эффект в таких системах, вообще говоря, зависит от структуры трека заряженных частиц, то нахождение зависимости показаний жидкостных дозиметров от ЛПЭ имеет смысл лишь при использовании одного типа излучения. Более того, применение дозиметра, калиброванного по одному типу излучения, для измерения поглощенных доз от других типов излучения требует введения поправок на специфику трековых эффектов.

\* \* \*

В заключение отметим, что в связи с многообразием и сложностью образующихся при радиолизе активных первичных частиц и промежуточных продуктов даже при такой интенсивно изучаемой среде как вода до настоящего времени не существует твердо установленного механизма радиолиза как на первичной, так на последующих стадиях. Прежде всего, отсутствие надежных данных о сечениях взаимодействия медленных электронов с молекулярными средами не позволяет получить детальное пространственное распределение первичных активных частиц в треках электронов. Пока достоверно не установлены пути превращений первичных активных частиц в конденсированной среде: ионов, сверхвоздужденных молекулярных состояний (например ридберговских состояний), а также плазмонных возбуждений в неметаллических средах. Решение этих задач позволило бы рассчитать процесс радиолиза вплоть до нахождения радиационных выходов конечных продуктов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Флейшер Р. Л., Прайс П. Б., Уокер Р. М. Треки заряженных частиц в твердых телах, ч. 1, 2, 3. М.: Энергоиздат, 1981.
- Girija G., Gopinathan G. Radiat. Phys. Chem., 1980, v. 16, p. 245; 1982, v. 19, p. 107.
- Short D. R., Trumbore C. N., Olson J. H. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 2328.
- Platzman R. L. Radiat. Res., 1962, v. 17, p. 419.
- Kaplan I. G., Mitrev A. M. In: Proc. V Symp. on Radiation Chemistry. Budapest, 1982, p. 33.
- Mozumder A. In: Advances in Radiation Chemistry/Ed. by Burton M., Magee J. N. Y.: Wiley à Intersc., 1969, v. 1, p. 1.
- Каплан И. Г., Скурат В. Е. Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 252.
- Бете Г., Ашкин Ю. В кн.: Экспериментальная ядерная физика. т. 1. М.: Изд-во иностр. лит., 1955.
- Mott H., Meiss G. Теория атомных столкновений. М.: Мир, 1969.
- Ландau Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
- Fano U. In: Ann. Rev. Nucl. Sci., 1963, v. 13, p. 1.
- Inokuti M. Rev. Mod. Phys., 1971, v. 43, p. 297.
- Inokuti M., Itikawa Y., Turner J. E. Ibid, 1978, v. 50, p. 23.
- Асосков В. С., Гришин В. М., Ермилова В. К., Котенко Л. П., Мерзон Г. И., Чечин В. А. Труды ФИАН, 1982, т. 140, с. 1.
- Zeiss G. D., Meath W. J., MacDonald J. C. F., Dawson D. J. Radiat. Res., 1975, v. 63, p. 64; 1977, v. 70, p. 284.
- Tan K. N., Brion C. E., Van der Leew Ph. E., Van der Wiel M. J. Chem. Phys., 1978, v. 29, p. 299.
- Inokuti M., Saxon R. P., Dehmer J. L. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1975, v. 7, p. 109.
- Schutten J., de Heer F. J., Moustafa H. R., Boezboom A. J. H., Kistemaker J. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 3924.
- Grosse H. J., Bothe H. H. Z. Naturforsch., 1968, B. 23a, S. 1583; 1970, B. 25a, S. 1970.

20. Schram B. L., Van der Wiel H. J., de Heer F. J., Moustafa H. R. *J. Chem. Phys.*, 1966, v. 44, p. 49.
21. Давыдов А. С. Квантовая механика. М.: Наука, 1963, с. 322.
22. Справочник по специальным функциям/Под ред. Абрамовича М., Стигана И. М.: Наука, 1979.
23. Алфимов М. В. Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 3.
24. Плотников В. Г., Овчинников А. А. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 444.
25. Очкур В. И. Журн. эксперим. и теорет. физики, 1963, т. 45, с. 734.
26. Rudge M. R. Proc. Phys. Soc., 1965, v. 85, p. 607; 1965, v. 86, p. 763.
27. Matsuzawa M. *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, p. 4705.
28. Cartwright D. C. *Phys. Rev. A*, 1970, v. 2, № 4, p. 1331.
29. Каплан И. Г. В сб.: Элементарные процессы химии высоких энергий. М.: Наука, 1965, с. 253.
30. Magee J. L. In: Comparative Effects of Radiation/Ed. by Burton M. Kirby-Smith J. S., Magee J. L., 1960, p. 130.
31. Каплан И. Г., Лисовская И. А. В сб.: Спектроскопия. Методы и применение. М., 1973, с. 258.
32. Парилис Э. С. Оже-эффект. Ташкент: Фан, 1969.
33. Матвеев В. И., Парилис Э. С. Успехи физ. наук, 1982, т. 138, с. 573.
34. Atomic Inner-Shell Processes/Ed. by Crasemann B. N. Y.—L.: Acad. Press, 1975, v. 1.
35. Bednar J. Jaderná Energie, 1984, v. 30, p. 211.
36. Karlson T. A., Krause M. C. *Phys. Rev. A*, 1965, v. 140, p. 1057.
37. Karlson T. A., Krause M. O. *Ibid.*, 1965, v. 137A, p. 1653.
38. Byakov V. M., Kalyazin E. P. *Radiochem. Radioanal. Letters*, 1982, v. 56, p. 67.
39. Van der Wiel M. J. In: Radiation Research-Biomedical, Chemical and Physical Perspectives/Ed. by Nygaard O. F., Adler H. I., Sinclair W. K. N. Y.: Acad. Press, 1975, p. 205.
40. Berkowitz J. *Ibid.*, p. 188.
41. Jesse W. P., Platzman R. L. *Nature*, 1962, v. 195, p. 790.
42. Макаров В. И., Полак Л. С. Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 3.
43. Kasha M. *Disc. Faraday Soc.*, 1950, v. 9, p. 14.
44. Hatano Y. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1968, v. 41, p. 1126.
45. Nishikawa S., Watanebe T. *Chem. Phys. Letters*, 1973, v. 22, p. 590.
46. Bednar J. Jaderná Energie, 1982, v. 28, p. 8.
47. Каплан И. Г. Химия высоких энергий, 1983, т. 17, с. 210.
48. Dehmer P. M., Chupka W. A. *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 65, p. 2243.
49. Fano U. *J. Phys. B*, 1974, v. 7, p. L401.
50. Tarr S. M., Schavone J. A., Freund R. S. *Phys. Rev. Letters*, 1980, v. 44, p. 25, 1660.
51. Куприянов С. Е., Перов А. А., Заяц А. Ю., Степанов А. Н. Письма в ЖТФ, 1981, вып. 14, с. 861.
52. Заяц А. Ю., Перов А. А., Симонов А. П. Химич. физика, 1983 с. 333.
53. Голубков Г. Е., Иванов Г. К. Журн. эксперим. и теорет. физики, 1981, т. 80, с. 1321.
54. Beenakker C. I., de Heer F. J. *Chem. Phys.*, 1974, v. 6, p. 291; 1975, v. 7, p. 130.
55. De Heer F. G. *Int. J. Radiat. Chem.*, 1975, v. 7, p. 137.
56. Стародубцев С. В. Полное собрание научных трудов. Ташкент: Фан, 1970, т. 2, кн. 2, с. 3.
57. Готт Ю. В. Взаимодействие частиц с веществом в плазменных исследованиях. М.: Атомиздат, 1978.
58. Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. М.: Атомиздат, 1979.
59. Ahlen S. P. *Rev. Mod. Phys.*, 1980, v. 52, p. 121.
60. Каплан И. Г., Маркин А. П. Оптика и спектроскопия, 1965, т. 19, с. 856.
61. Ландау Л. Д., Лишин С. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
62. Пайнс Д., Ноззер Ф. Теория квантовых жидкостей. М.: Мир, 1967.
63. Ashley J. C. *Radiat. Res.*, 1982, v. 89, № 1, p. 25.
64. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. М.: Мир, 1965.
65. Fano U. *Phys. Rev.*, 1960, v. 118, p. 451.
66. Kutcher C. J., Green E. S. *Radiat. Res.*, 1976, v. 67, p. 408.
67. Heller J. M., Hamm R. N., Birkhoff R. D., Painter L. R. *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 60, p. 3483.
68. Williams M. W., Hamm R. N., Arakawa E. T., Painter L. N., Birkhoff R. D. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 1975, v. 1, p. 95.
69. Raether H. Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons. Springer Tracts in Modern Physics. Berlin: Springer Verlag, 1980, v. 88, p. 1.
70. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. М.: Мир, 1969.
71. Hamm R. N., Wright H. A., Ritchie R. N., Turner J. E., Turner T. P. Proc. V Symp. on Microdosimetry, 1975, p. 1037.
72. Pines D. *Rev. Mod. Phys.*, 1956, v. 28, p. 184.
73. Wölf P. *Phys. Rev.*, 1953, v. 92, p. 18.
74. Nazireea P., Pines D. *Ibid.*, 1958, v. 109, p. 762.
75. Mozumber A., Magee J. L. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 1975, v. 7, p. 83.
76. Каплан И. Г., Митрев А. М. Докл. АН СССР, 1985, т. 280, с. 127.
77. Давыдов А. С. Теория молекулярных экситонов. М.: Наука, 1967.
78. Агранович В. М., Галанин И. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978.

79. Каплан И. Г., Плотников В. Г. Химия высоких энергий, 1976, т. 1, с. 507.
80. Heusinger H. Z. Naturforsch, 1960, B15a, S. 1068.
81. Voltz R. In: Progress and Problems in Contemporary Radiation Chemistry/Ed. by Teply J. Prague, 1971, v. 1, p. 139.
82. Swanson N., Powell C. J. Phys. Rev., v. 145, p. 195.
83. Ritsko J. J., Brillson L. J., Bigelow R. W., Fabish T. J. J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 3931.
84. Mozumder A., Magee J. L. Radiat. Res., 1966, v. 28, p. 203.
85. Mozumder A., Magee J. L. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 3332.
86. Magee J. L., Chatterjee A. J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 2219.
87. Magee J. L., Chatterjee A. Radiat. Phys. Chem., 1980, v. 15, p. 125.
88. Berger M. J. In: Methods in Computation Physics. N. Y.: Acad. Press, 1963, v. 1, p. 135.
89. Каплан И. Г., Попова Л. В., Жаджебекова Л. М. Химия высоких энергий, 1973, т. 7, с. 241.
90. Paretzke H. G., Berger M. J. In: Proc. VI Symp. on Microdosimetry. Brussels, 1978, p. 749.
91. Turner J. E., Paretzke H. C., Hamm R. N., Wright H. A., Ritchie R. H. Radiat. Res., 1982, v. 92, p. 47.
92. Turner J. E., Magee J. L., Wright H. A., Chatterjee A., Hamm R. N., Ritchie R. H. Ibid., 1983, v. 96, p. 437.
93. Питкеевич В. А., Дуба В. В. Радиобиология, 1981, т. 21, с. 829.
94. Трегуб В. А., Райцимринг А. М., Моралев В. М. Препринт № 7, 1980, ИХКИГ СО АН СССР, Новосибирск.
95. Raitsimring A. M., Tregub V. V. Chem. Phys., 1985, v. 77, p. 123.
96. Steen H. B. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1975, v. 7, p. 489.
97. Zagorski Z. P., Zimek Z. Ibid., 1975, v. 7, p. 529.
98. Журавлева Т. С., Бах Н. А., Бугаенко Л. Т. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1975, т. 39, с. 2428.
99. Katsumura Y., Tagawa S., Tabata Y. Radiat. Phys. Chem., 1982, v. 19, p. 243.
100. Каплан И. Г., Полянский Н. В. Химия высоких энергий, 1982, т. 16, с. 387.
101. Kaplan I. G., Polyansky N. V. In: Proc. V Symp. on Radiation Chemistry Budapest, 1982, p. 3.
102. Christophorou L. G. In: Progress and Problems in Contemporary Radiation Chemistry. Prague, 1971, v. 1, p. 95.
103. Месси Г. Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979.
104. Schulz C. J. Rev. Mod. Phys., 1973, v. 45, p. 378, p. 423.
105. Weiss A. W., Krauss M. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 4363.
106. Hunter L. M., Lewis D., Hamill W. H. Ibid., 1970, v. 52, p. 1733.
107. Merkel P. B., Hamill W. H. Ibid., 1971, v. 55, p. 1409.
108. Hiraoka K., Hamill W. H. Ibid., 1972, v. 57, p. 3870, p. 3881; 1973, v. 59, p. 5749.
109. Samuel A. H., Magee J. L. Ibid., 1953, v. 21, p. 1080.
110. Frohlich H., Platzman R. L. Phys. Rev., 1953, v. 92, p. 1152.
111. Ферми Э. Научные труды, т. 2. М.: Наука, 1972, с. 22.
112. Magee J. L., Helmam W. P. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 310.
113. Magee J. L. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 1847.
114. Бяков В. М., Гришкин В. Л. Препринт ИТЭФ, 1977, № 41.
115. Гарин Б. М., Бяков В. М. Препринт ИТЭФ, 1983, № 26.
116. Коновалов В. В., Райцимринг А. М., Цветков Ю. Д. Химия высоких энергий, 1984, т. 18, с. 5.
117. Raitsimring A. M., Samoilova R. I., Tsvetkov Y. D. Radiochem. Radioanal. Letters, 1979, v. 38, p. 75.
118. Tachiya M., Sano H. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 5111.
119. Hummel A., Schmidt W. F. Radiat. Res. Rev., 1974, v. 5, p. 199.
120. Dodelet J. P. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 2050.
121. Райцимринг А. М., Рапацкий Л. А. Химия высоких энергий, 1983, т. 17, с. 35.
122. Плесков Ю. В., Ротенберг З. А. Там же, 1974, т. 8, с. 99.
123. Бендерский В. А., Бродский А. М. Фотоэмиссия из металлов в раствор электролитов. М.: Наука, 1977.
124. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В., Ротенберг З. А. Итоги науки и техники. Серия: Радиационная химия. Фотохимия, т. 1. М., 1978.
125. Райцимринг А. М., Бабенко С. Д., Величко Г. И., Кривенко А. Г., Бендерский В. А., Овчинников А. А., Цветков Ю. Д. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 627.
126. Райцимринг А. М., Цветков Ю. Д. Химия высоких энергий, 1980, т. 14, с. 229.
127. Крейтус И. В., Бендерский В. А., Бескровный В. М., Тиклис Ю. Е. Там же, 1982, т. 16, с. 112.
128. Пикаев А. К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М.: Наука, 1969.
129. Харт Э., Айбар М. Гидратированный электрон. М.: Атомиздат, 1973.
130. Ванников А. В., Журавлева Т. С. Химия высоких энергий, 1980, т. 14, с. 221.
131. Пикаев А. К. Там же, 1980, т. 14, с. 248.
132. Davis H. T., Brown K. G. Adv. Chem. Phys., 1975, v. 31, p. 329.
133. Яковлев Б. С. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1153.
134. Ванников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П., Тюстнев А. П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982.
135. Tewari P. H., Freeman G. K. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 2342; 1969, v. 51, p. 1276.
136. Митрев А. М., Борисов Е. А. Атомная энергия, 1974, т. 36, с. 320.

137. Mozumber A. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 1145.
138. Митерев А. М., Каплан И. Г., Борисов Е. А. Химия высоких энергий, 1974, т. 8, с. 537.
139. Paretzke H. G. In: IV Symp. on Microdosimetry. Luxemburg, 1974, p. 141.
140. Каплан И. Г., Митерев А. М., Хаджебекова Л. М. Химия высоких энергий, 1971, т. 11, с. 409.
141. Митерев А. М., Каплан И. Г. В сб.: III Всесоюз. совещ. по микродозиметрии. М.: Изд. МИФИ, 1979, с. 28.
142. Митерев А. М. Химия высоких энергий, 1980, т. 14, с. 483.
143. Ritchie R. H., Claussen C. Nucl. Instr. Methods, 1982, v. 198, p. 133.
144. Полак Л. С., Овсянников А. А., Словецкий Д. И., Вурзель Ф. Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975.
145. Meisels G. G., Gregory J. P., Siddigi A. A., Freeman J. P., Richardson W. C. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 987.
146. Meisels G. G., La Verne J. A., Richardson W. B., Hsieh T. C. J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 2231.
147. Lipsky S. Chemical Education, 1981, v. 58, p. 93.
148. Freeman G. R. In: Advances in Radiation Research. Physics and Chemistry, 1973, v. 2, p. 351.
149. Пшежецкий С. Я. Механизм и кинетика радиационно-химических реакций. М.: Химия, 1968.
150. Burns W. G., Barker R. Progress in Reaction Kinetics, 1965, v. 3, p. 303.
151. Бернс В., Баркер Р. В сб.: Углеводороды. Аспекты радиолиза. М.: Мир, 1971, с. 40.
152. Anbar M. In: Fundamental Processes in Radiation Chemistry/Ed. by Ausloos P. N. Y.: Intersci. Publ., 1968, p. 651.
153. Thomas J. K. In: Advances in Radiation Chemistry, 1969, v. 1, p. 103.
154. Holroyd R. A. In: Fundamental Processes in Radiation Chemistry/Ed. by Ausloos P. N. Y.: Intersci. Publ., 1968, p. 413.
155. Kupperman A., Belford G. G. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 1412, 1427.
156. Верещинский И. В., Пикаев А. К. Введение в радиационную химию. М.: Наука, 1963.
157. Freeman G. R. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1972, v. 4, p. 237.
158. Naumann W., Stiller W. Ibid., 1976, v. 8, p. 407.
159. Хенли Э., Джонсон Э. Радиационная химия. М.: Атомиздат, 1974.
160. Buxton G. V. In: Study of Fast Processes and Transient by Electron Pulse Radiolysis/Ed. by Baxendale J. H., Busi F. Proc. NATO Adv. Study Inst. Dordrecht: 1982, p. 241.
161. Matsui M., Imamura M. IPCR Cyclotron Progr. Rept., 1971, v. 5, p. 93.
162. Кильчицкая С. П., Петряев Е. М., Калягин Е. П. Химия высоких энергий, 1979, т. 13, с. 213.
163. Буланов Л. А., Стародубцева Е. В., Борисов Е. А. Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 476.
164. Burns W. G. In: Charged Particle Tracks in Solids and Liquids/Ed. by Adams G. E., Bewley D. K., Boag J. W. The Phys. Soc. Conf. Series № 2, Cambridge, 1970, p. 143.
165. Burns W. G. In: Proc. VII Symp. on Microdosimetry. Brussels, 1980, v. 1, p. 471.
166. La Verne J. A., Schuler R. H. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 1200.
167. Katz R. Health Phys., 1970, v. 18, p. 175.
168. Paretzke H. G. In: Proc. III Symp. on Microdosimetry. Luxemburg, 1972, p. 141.
169. Katz R. In: Proc. VII Symp. on Microdosimetry. Brussels, 1980, v. 1, p. 583.
170. Каплан И. Г., Митерев А. М. Химия высоких энергий, 1985, т. 19, с. 208.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова, Москва