

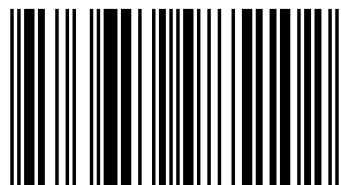
Начала радиационной химии

Пособие охватывает наиболее важные положения радиационной химии, науки, изучающей химические процессы в веществе, инициируемые прохождением через него ионизирующих излучений. Интерес к радиационной химии стимулируется интенсивным развитием ядерной энергетики (ядерных реакторов, ускорителей заряженных частиц, радиоактивных источников излучений), а также радиационных технологий. Цель пособия - помочь студентам, начинающим изучение предмета, понять основы радиационной химии. Курс адаптирован к уровню знаний математики, физики и химии студентов начальных курсов (бакалавриата) технических вузов. На обложке: фотография атомной электростанции на острове Хатчинсон, Флорида, США.



Всеволод Бяков

Родился в 1931 г. В 1954 г. окончил физический факультет МГУ. В 1995 г. защитил докторскую диссертацию на тему «Физико-химические процессы в треках ионизирующих частиц в жидкостях». Работает в Институте теоретической и экспериментальной физики, на кафедре радиохимии МГУ им. М.В.Ломоносова, а также преподает в РХТУ им. Д.И.Менделеева и в НИЯУ МИФИ.



978-3-659-98510-2

Начала радиационной химии

Бяков, Степанов, Магомедбеков



Всеволод Бяков · Сергей Степанов · Эльдар Магомедбеков

Начала радиационной химии

Элементарные процессы радиолиза


Palmarium
academic publishing

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	8
Глава 1. Исходные понятия	11
Глава 2. Ионизирующие излучения: классификация и источники	18
2.1. Природные источники ионизирующих излучений . .	19
2.1.1. Альфа-радиоактивные ядра	19
2.1.2. Бета-радиоактивные ядра	21
2.1.3. Гамма-радиоактивность	23
2.1.4. Спонтанно делящиеся ядра	23
2.1.5. Судьба атомов-остатков	25
2.1.6. Закон радиоактивного распада	25
2.1.7. Изменение изотопного состава урана с возрастом Земли	27
2.1.8. Природный ядерный реактор Окло	28
2.1.9. Распределение урана в Земле	29
2.1.10. Космические лучи	31
2.1.11. Радиоактивные ядра, образованные космическими лучами	34
2.2. Техногенные источники излучений	36
2.2.1. Ядерные реакторы	36
2.2.2. Ускорители заряженных частиц	37

Глава 3. Ионизационные потери энергии быстрых заряженных частиц в веществе	39
3.1. Формула Бете для одноатомного газа	40
3.2. Пробеги тяжёлых быстрых заряженных частиц . . .	53
3.3. Композиционный закон Брэгга для ЛПЭ в молекулярных газах	55
3.4. Ионизационные потери энергии быстрых электронов	57
Глава 4. Структура треков быстрых заряженных частиц. Внутритрековые электроны	61
4.1. Сечение ионизации	61
4.2. Энергетический спектр выбиваемых при ионизации электронов	63
4.3. Средняя энергия образования ион-электронной пары	65
4.4. Структурные элементы трека ионизирующей части- цы, формируемые вторичными электронами	66
4.5. Неионизирующие электроны. Время и длина термализации. Размеры шпор и блобов	68
4.6. Строение треков быстрых заряженных частиц	73
4.7. Модель квазисвободного электрона	76
4.8. Судьба квазисвободного электрона: локализация, сольватация, захват акцептором	84
4.9. Поляронная модель сольватированного электрона . .	87
4.10. Выходы “свободных” и “связанных” ион-электронных пар	93
4.11. Амбиполярная диффузия заряженных частиц в блобе	98
4.12. Квазинейтральность распределения электронов и ионов в блобе	100

4.13. Химические эффекты в конденсированных средах, производимые нейтронным облучением	102
Глава 5. Межмолекулярные взаимодействия и потенциалы ионизации	108
Глава 6. Химически активные продукты радиолиза: образование, свойства и химические реакции	117
6.1. Возбуждённые молекулы	118
6.1.1. Основные пути образования возбуждённых со- стояний молекул	120
6.1.2. Сохранение спиновой мультиплетности при электронной активации молекулы	123
6.1.3. Релаксация возбуждённых состояний	126
6.1.4. Релаксация возбуждённых состояний и радиационная стойкость органических соединений	133
6.1.5. Химические свойства возбуждённых молекул .	136
6.2. Электроны	139
6.2.1. Свойства электрона как химического реагента	139
6.2.2. Химические реакции электронов в газовой фазе	141
6.2.3. Химические реакции “горячих” электронов в жидкостях	142
6.2.4. Импульсный радиолиз. Определение реакционной способности сольватированных электронов	147
6.2.5. Электроны в полярных средах	149
6.2.6. Электроны в неполярных средах	152
6.2.7. Электроны в твёрдых телах	154
6.3. Катион-радикалы	154

6.3.1. Косвенная ионизация	157
6.4. Свободные радикалы	159
6.5. Закономерности образования молекул из свободных радикалов	162
Глава 7. Тепловые эффекты в треках ионизирующих частиц	170
Список литературы	181

Использованные обозначения

$a_B = \hbar^2/(m_e e^2) = 0.53 \cdot 10^{-8}$ см – радиус первой боровской орбиты

$c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с – скорость света в вакууме

c_S – концентрация растворённого вещества S, моль/л

D – поглощённая доза ионизирующего излучения, Гр = Дж/кг

$\dot{D} = dD/dt$ – мощность поглощённой дозы, Гр/с

D_i – коэффициент диффузии частицы сорта i , см²/с

E_i – энергия возбуждения i -го состояния атома, молекулы

$e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл = $4,8 \cdot 10^{-10}$ СГСЭ – элементарный электрический заряд

G_i (частица/100 эВ) – радиационно-химический выход образования i -го продукта радиолиза или разложения облучаемого вещества

\hbar, h – постоянные Планка, $\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-27}$ эрг · с = $0,658 \cdot 10^{-15}$ эВ · с

I_M – ионизационный потенциал молекулы M

$k_B = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град = $0,861 \cdot 10^{-4}$ эВ/град – постоянная Больцмана

M, M^{+•} – молекула и её катион-радикал соответственно

$m_e = 0,902 \cdot 10^{-27}$ г – масса электрона, $m_e c^2 = 511$ кэВ

n – количество молекул (атомов) в единице объёма

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ молекула/моль – число Авогадро

$r_e = e^2/(m_e c^2) = 2,8 \cdot 10^{-13}$ см – классический радиус электрона

$r_c = e^2/(\varepsilon k_B T)$ – радиус Онзагера

R_{WS} – радиус Вигнера–Зейтца; радиус шарового объёма, $4\pi R_{WS}^3/3 = M/(N_A \rho)$, приходящегося на каждую молекулу конденсированной среды

$R_y = m_e e^4/(2\hbar^2) = \hbar^2/(2m_e a_B^2) = e^2/(2a_B) = 13,6$ эВ – ридберговская энергия (потенциал ионизации атома водорода)

S – растворённое вещество

T (К) – абсолютная температура; при $T = 300$ К: $k_B T = 1/40$ эВ

$v_B = e^2/\hbar = \alpha c = 2.2 \cdot 10^8$ см/с – боровская скорость электрона в атоме

W_i – кинетическая энергия частицы сорта i

W_{iep} – средняя энергия образования ион-электронной пары

$\alpha = e^2/(\hbar c) = \hbar/(a_B m_e c) = \sqrt{2Ry/(m_e c^2)} = 1/137$ – постоянная тонкой структуры

ε – диэлектрическая проницаемость вещества

ϵ_{tr} – энергия, передаваемая при столкновении выбитому электрону

$\mu_B = e\hbar/(2m_e c) = 5.7 \cdot 10^{-9}$ эВ/Гс – магнетон Бора

μ_i – подвижность частицы сорта i , см²/(В·с)

ρ – плотность среды

σ – поперечное сечение взаимодействия

Соотношения между некоторыми единицами измерения

$$1 \text{ \AA (ангстрем)} = 10 \text{ нм} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-10} \text{ м}$$

$$1 \text{ Бк (Беккерель)} = 1 \text{ распад/с}$$

$$1 \text{ год} \approx \pi \cdot 10^7 \text{ с}$$

$$1 \text{ Грей (Гр)} = 1 \text{ Дж/кг} = 100 \text{ рад}$$

$$1 \text{ рад} = 6,24 \cdot 10^{13} \text{ эВ/Г} = 0,01 \text{ Дж/кг} = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ кал/Г}$$

$$1 \text{ Зв (Зиверт)} = 1 \text{ Гр} \cdot \text{ОБЭ (ОБЭ – относительная биологическая эффективность, см. гл. 1)}$$

$$1 \text{ Ки (Кюри)} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ распад/с}$$

$$1 \text{ моль/л (М)} – \text{единица измерения концентрации, выраженной числом молей вещества в 1 л раствора}$$

$$1 \text{ электрон-вольт (эВ)} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 3,8 \cdot 10^{-20} \text{ кал}$$

$$1 \text{ эВ соответствует температуре } T = 1 \text{ эВ}/k_B \approx 11600 \text{ К}$$

$$1 \text{ эВ/частица} = 96,4 \text{ кДж/моль} = 23,1 \text{ ккал/моль}$$

$$\mu_i \left[\frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}} \right] = 1,17 \cdot 10^4 \frac{D_i [\text{см}^2/\text{с}]}{T [\text{К}]}$$

$$G_i \left[\frac{1}{100 \text{ эВ}} \right] = 9,68 \cdot G_i \left[\frac{\text{микромоль}}{\text{Дж}} \right]$$

Введение

Подобно классической химии, которая по существу является химией процессов, инициируемых теплом, электрохимии и фотохимии, вызванных к жизни появлением мощных источников электрической и световой энергий, *радиационная химия* изучает химические процессы в веществе, инициируемые прохождением через него ионизирующих излучений. Радиационная химия – дитя ядерной энергетики: ядерных реакторов, ускорителей заряженных частиц, изотопных источников радиоактивных излучений.

За сто лет своего существования радиационная химия проникла во многие современные технологии, сделав ионизирующую радиацию эффективным инструментом для придания материалам многих полезных свойств. Немалую помощь она оказала и общей химии, способствуя углубленному пониманию элементарных механизмов протекания химических реакций.

Л. Полинг как-то высказался в том смысле, что химики лучше других исследователей понимают окружающий нас мир. Экстраполируя его слова, можно полагать, что из всех химиков лучше других будут понимать природу именно химики радиационные.

С ионизирующими излучениями люди познакомились более 100 лет назад в результате открытия Рентгеном в 1895 г. X-лучей, часто называемых его именем, и открытия А. Беккерелем (1896) явления радиоактивности. **Радиоактивность** (от лат. *radio* – излучаю, *radius* – луч и *activus* – действенный) – это способность некоторых атомных ядер самопроизвольно (спонтанно) превращаться в другие

ядра с испусканием быстрых ионизирующих частиц (α -, β -, γ - и X -лучи). Радиоактивность есть проявление нестабильности ядер из-за переизбытка в них протонов или нейтронов. В 1887 г. Генрих Герц открыл фотоэффект, как потом выяснилось, — способность ультрафиолетового света ионизовать атомы, т.е., выбивать из них электроны.

Воздействие ионизирующего излучения на вещество стали называть *облучением*, а вызываемые им химические эффекты — радиационно-химическими или радиолитическими эффектами, а ещё короче — *радиолизом*. Радиационная химия изучает всё многообразие физико-химических эффектов в облучаемых объектах. Она возникла одновременно с открытием радиоактивности. Собственно, сама радиоактивность была открыта благодаря фотографическому, т.е. одному из радиационно-химических эффектов, производимому α -, β - и γ -лучами.

Первый этап развития радиационной химии стимулировался биологическими эффектами, производимыми ионизирующей радиацией, начиная от радиационных ожогов и кончая летальным исходом для человека. Эффекты облучения проявились очень скоро после открытий Рентгена и Беккереля. Тогда же было показано, что облучение вызывает деструкцию, полимеризацию, окислительно-восстановительные превращения.

Однако по-настоящему интенсивное развитие радиационной химии началось лишь с появлением ядерных реакторов. Сам термин “радиационная химия” был введён в 1944 г. Бертоном (*M. Burton*), одним из основоположников этой науки. Основными задачами радиационной химии стали определение стойкости веществ, материалов и химических систем по отношению к воздействию ионизирующего излучения, создание радиационно-стойких материалов, затем

осуществление синтеза и модификации материалов за счёт энергии ионизирующего излучения.

Развитие ядерной энергетики расширяет и учебную аудиторию. При этом мы сталкиваемся с отсутствием современных учебных пособий по радиационной химии. Детальная трёхтомная монография А. К. Пикаева “Современная радиационная химия” (1985–1987) [2–4] не может служить подходящим учебным материалом для тех, кто только начинает знакомиться с предметом. Здесь необходима гораздо меньшая по объёму книга, главная цель которой – помочь студенту усвоить теоретические основы предмета. На это направлен материал данного учебного пособия, адаптированный к уровню знаний математики, физики и химии студентов младших курсов.

Предлагаемое пособие не претендует на полный охват радиационно-химических явлений и процессов. Здесь не рассмотрены экспериментальные аспекты радиационной химии. С ними можно познакомиться, обратившись к недавно вышедшей книге [1].

ГЛАВА 1.

Исходные понятия

Изложение основ радиационной химии естественно начать с разъяснения основных относящихся к ней понятий.

Ионизирующие излучения осуществляют не только ионизацию. Они производят также электронные возбуждения молекул среды. Эти две наиболее важные разновидности процесса передачи энергии мы будем объединять одним общим термином, *электронная активация*.

Электрически нейтральные молекулы, как правило, обладают чётным числом электронов, поэтому их суммарный спин и магнитный момент равны нулю. Встречаются, правда, отдельные исключения. Наиболее известными примерами парамагнитных молекул являются O_2 , NO. Диамагнитная молекула, теряя в результате ионизации электрон, превращается в катион-радикал.¹

Радикал — это молекула или атом с одним или несколькими неспаренными электронами, а потому химически активная. Свободные радикалы всегда находятся в поисках партнёра, стремясь образовать связь. Обладая, как правило, нечётным числом электронов, а потому отличным от нуля магнитным моментом, радикал есть парамагнитная частица. Простейшие радикалы — атомы с нечётным числом электронов: H, Li, Na и т.д.

¹Введение терминов *катион* и *анион* восходит к Фарадею. Так он называл частицы, движущиеся соответственно к погруженным в электролит катоду и аноду в процессе электролиза (по-гречески *ион* означает движущийся).

Катион – положительно заряженный ион. Возникающий при ионизации молекулы *катион-радикал* – частица с неспаренным электроном, несущая к тому же положительный электрический заряд. В зависимости от того, какой электрон оказался выбитым, молекула воды, например, превращается в одну из двух разновидностей катион-радикала, а именно, в $\text{H}^+\ddot{\text{O}}\cdot\text{H}$, когда выбит электрон, участвовавший в образовании ОН-связи, или – в $\text{H}\cdot\ddot{\text{O}}^+\text{H}$, когда выбит электрон из неподелённой электронной пары атома кислорода.

Анион – отрицательно заряженный ион. *Анион-радикал* возникает при присоединении электрона к электронно-чётной молекуле или иону. Например, в результате присоединения электрона к молекуле кислорода, обладающей положительным сродством к электрону, возникает анион-радикал:



Электрон не присоединяется к молекуле, электронное сродство которой отрицательно. Примерами таких молекул служат молекулы азота, воды, диоксида углерода и многих углеводородов. Понятие *сродство к электрону* по отношению к аниону имеет тот же смысл, что и первый ионизационный потенциал по отношению к нейтральной молекуле (атому).

Воздействие ионизирующих излучений на вещество в зависимости от его природы может производить в нём самые разные превращения: физические, химические и биологические. Каждое из них по-своему отзывается на те или иные особенности взаимодействия данного вида излучения со средой. Поэтому не существует единого универсального параметра, способного служить мерой любых эффектов, производимых излучениями. Так, оказывается, что степень

многих физико-химических превращений можно связать с величиной энергии ионизирующего излучения, поглощённой в макроскопически малой массе облучаемого вещества. Эту величину называют *поглощённой дозой* D (*absorbed dose*). В сущности она представляет собой плотность энергии, накопленной веществом в ходе облучения. В системе СИ единицей измерения поглощённой дозы служит Грей (Гр; Gy; Л. Г. Грей – английский физик-радиобиолог). Если вещество получило дозу 1 Гр, то это означает, что каждому килограмму облучённого вещества передана ионизирующим излучением энергия, равная 1 Дж. Продолжает употребляться и более старая единица дозы – 1 рад = 100 эрг/г = 0.01 Гр (“рад” образовано от начальных букв английских слов *radiation absorbed dose*). Поглощённую дозу можно выразить также и в электрон-вольтах на грамм (или см³), основываясь на соотношении:

$$1 \text{ [Гр]} = 6.24 \cdot 10^{15} \text{ [эВ/г]} = 6.24 \cdot 10^{15} \text{ [эВ/г]} \cdot \rho \text{ [г/см}^3\text{]},$$

где ρ – плотность вещества.

Поглощённая доза характеризует только поглощение энергии. Эффекты воздействия ионизирующих излучений на организм в расчёт не принимаются. Однако из-за того, что разные виды излучения (α , β , γ и нейтроны) оказывают разное воздействие на ткани живого организма при одном и том же уровне поглощённой энергии, становится необходимым ввести “коэффициент качества”, называемый также *относительной биологической эффективностью* (ОБЭ) того или иного вида излучения. ОБЭ показывает, во сколько раз поглощённая доза D_i излучения i -го вида отличается от поглощённой дозы D_γ γ -излучения ^{60}Co при одинаковом воздействии на живые ткани организма. Для γ -излучения ^{60}Co , принятого за стандарт,

ОБЭ = 1. Для остальных видов ионизирующего излучения обычно $\text{ОБЭ} \geq 1$. Например, для быстрых нейтронов в зависимости от их энергии $\text{ОБЭ} = 5\text{--}10$, для α -частиц и более тяжёлых ускоренных ионов $\text{ОБЭ} = 10\text{--}20$.

Энергетическая доза, помноженная на $(\text{ОБЭ})_i$ i -го вида излучения, называется *эквивалентной дозой* H_i . Она измеряется в других единицах, несмотря на то, что ОБЭ – величина безразмерная. Единицей эквивалентной дозы является 1 зиверт (Зв; Sv; Рольф Зиверт – шведский физик):

$$H_i [\text{Зв}] = (D_\gamma [\text{Гр}]) \cdot (\text{ОБЭ})_i.$$

Экспериментальные данные обычно представляют в виде зависимости какой-либо количественной характеристики наблюдаемого эффекта от поглощённой дозы. Это может быть концентрация c_i возникшего продукта i радиолиза, вязкость среды, её электропроводность и т.д. Например, $c_i = f(D)$ Такую зависимость называют *дозной кривой*, кривой накопления или кривой разложения (“кривой” – если даже получающаяся зависимость оказывается линейной).

Для количественной характеристики наблюдаемого эффекта было введено понятие *радиационно-химического выхода*, G_i , продукта сорта i . G_i – это число dn_i возникших, распавшихся или изменившихся частиц (молекул, ионов, радикалов и др.) при поглощении исследуемым объектом энергии излучения dE :

$$G_i = \frac{dn_i}{dE}.$$

В качестве dE в радиационной химии была принята энергия,

равная 100 эВ. В последнее время вместо 100 эВ используется 1 Дж. При этом выход выражают числом молей накопившегося или распавшегося продукта в результате поглощения облучаемым объектом 1 Дж радиационной энергии. Имеет место следующее соотношение, связывающее эти значения выходов: $G(\text{частица}/100 \text{ эВ}) = 9.68 \cdot 10^6 G(\text{моль}/\text{Дж})$.

Радиационно-химический выход для каждой системы зависит от большого числа факторов – концентрации компонентов, температуры, массопереноса и др., которые меняются в ходе облучения. Поэтому, вообще говоря, выход есть функция поглощенной дозы: $G_i = f(D)$.

Различают *начальный выход* G_i^0 и *текущий (или наблюдаемый) выход* $G_i(D)$. Под начальным выходом G_i^0 понимают выход, экстраполированный к нулевой дозе, под наблюдаемым – выход при поглощённой дозе D . Выход определяют либо графическим дифференцированием дозной кривой, либо дифференцируя её аналитическое выражение:

$$G_i = \frac{dn_i}{dE} = \frac{d(n_i/\rho V)}{d(E/\rho V)} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dc_i}{dD}, \quad (1.2)$$

где ρ – плотность облучаемого объекта, c_i – концентрация радиоли- тического продукта сорта i . Последний способ является предпочтительным.

При действии ионизирующего излучения на вещество начальный выход первичных и промежуточных продуктов радиолиза (электронов, ионов и возбуждённых состояний), как правило, не превосходит значения ~ 10 частиц/(100 эВ).

Первичные и промежуточные частицы, будучи в основном радикалами, являются высокореакционными. Они могут взаимодейство-

вать между собой, распадаться, реагировать с исходным веществом или с находящимися в нём примесями. Возможны следующие сценарии:

- промежуточные продукты в основном взаимодействуют между собой, регенерируя исходное вещество. Тогда наблюдаемый выход разложения исходного вещества, например, $G(-\text{H}_2\text{O})$, будет мал по сравнению с начальными выходами первичных продуктов. Такие вещества, материалы и системы принято называть *радиационно стойкими*;

- промежуточные продукты способны инициировать цепную реакцию превращения исходных веществ. В этих условиях выходы конечных продуктов существенно превышают выходы первичных продуктов.

Наблюдаемые выходы радиационно-химических продуктов в различных веществах изменяются в очень широких пределах – от 10^{-6} до 10^8 частиц на 100 эВ.

Радиолиз можно проводить, воздействуя на систему постоянным во времени потоком излучения, прерывистым (с паузами) или отдельным импульсом, когда система однократно получает высокую дозу.

Радиационно-химический выход G_i при стационарном облучении определяет скорость химического процесса в системе в ходе поглощения ею излучения. В самом деле, по определению скорость химической реакции равна dc_i/dt , где c_i – концентрация i -го реагента [частиц/см³], $G_i = dn_i/dE$, где n_i – количество частиц, образовавшихся (распавшихся) в результате поглощения энергии E (100 эВ).

Пусть ρ – плотность среды [г/см³], D – поглощённая доза излучения [эВ/г], а dD/dt [эВ/(г·с)] – *мощность дозы (dose rate)* – приращение поглощённой дозы излучения за единицу времени. Тогда

имеем:

$$\frac{dc_i}{dt} = G_i \cdot \frac{dD}{dt} \cdot \frac{\rho}{100} \quad \text{или} \quad \frac{dc_i}{dt} = G_i \cdot \frac{dD}{dt} \cdot \frac{\rho}{100} \cdot \frac{1}{N_A}. \quad (1.3)$$

В уравнении (1.3) концентрация c_i выражена в моль/дм³ ([М]), ρ – в кг/дм³, а поглощённая доза – в эВ/кг, $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро.

ГЛАВА 2.

Ионизирующие излучения: классификация и источники

Ионизирующие излучения бывают двух видов: корпускулярные и электромагнитные. *Корпускулярные излучения* – это обладающие массой быстро движущиеся элементарные и атомные частицы как заряженные (электроны, протоны, ускоренные ионы), так и электронейтральные (быстрые нейтроны). *Электромагнитные излучения* – это ультрафиолетовые, рентгеновские и γ -лучи, иначе, фотоны разных энергий, начиная от 10 эВ и выше.

Источник рентгеновских лучей был рукотворным (рентгеновская трубка), источниками альфа-, бета- и гамма-лучей были природные соли урана. Как правило, атомы, образовавшиеся в результате радиоактивного распада, в свою очередь, являются радиоактивными и за счёт дальнейших превращений переходят во всё более простые атомы. В конце концов распад заканчивается образованием стабильных, нерадиоактивных атомов. Такова сущность явления *радиоактивности* (Резерфорд, Содди, 1903), объясняющая длительное выделение энергии радиоактивным веществом без внешнего подвода энергии к нему. При ядерных превращениях образуются новые химические элементы, которые отличаются от исходных не только физическими, но и химическими свойствами.

Впоследствии к радиоактивным атомам (земным источникам

ионизирующих излучений) добавилось внеземное ионизирующее излучение – космические лучи. Деление источников ионизирующих излучений на две группы – природные и искусственные (техногенные) – сохраняется и в настоящее время.

Искусственные источники – это ядерные реакторы и разнообразные ускорители заряженных частиц. Природные источники (помимо космических лучей) – это многочисленные радиоактивные нуклиды. Около 30 из них испускают α -частицы с энергией 5–8 МэВ. Примерно такое же число изотопов испускают β -частицы (электроны и позитроны) с энергией обычно 0,1–2 МэВ. Уран, торий и продукты их распада, образующие семейства (радиоактивные ряды) являются основными природными источниками радиации. Другим вездесущим радиоактивным нуклидом является ^{40}K , испускающий β -частицы с энергиями до 1 МэВ. Количество этого изотопа – один на каждые из 10^5 атомов калия в почве, горных породах, воде и в живых существах (включая людей). Радиоактивные излучения урана, тория и калия играют исключительную роль в образовании природных энергоносителей – угля и нефти. Кроме перечисленных элементов, которые существуют со времени образования Земли и ещё будут сохраняться в течение миллиардов лет, в природе встречаются и другие радиоактивные атомы, правда в заметно меньшем количестве.

2.1. Природные источники ионизирующих излучений

2.1.1. Альфа-радиоактивные ядра

При α -распаде ядра из него спонтанно вылетает положительно заряженная альфа-частица – ядро гелия, ^4_2He . При этом заряд ис-

ходного ядра уменьшается на $2e$, а число нуклонов в нём уменьшается на 4. Испускаемые данным типом нуклидов α -частицы имеют весьма значительную, причём вполне определённую кинетическую энергию (5–8 МэВ в зависимости от вида нуклида). Максимальная энергия α -частиц, испускаемых природными нуклидами, обычно не превосходит 8 МэВ.

Проделанные супругами Кюри измерения тепла, выделяющегося при поглощении α -излучения, испускаемого одним граммом радия, дали величину 100 кал/ч. При таком тепловыделении за четыре дня можно вскипятить чашечку кофе, поместив в неё 1 г Ra. Известие о существовании в этом элементе столь гигантского запаса энергии в своё время способствовало возникновению к нему огромного интереса.

В простейшей теории α -распада (Г. Гамов, 1928) считается, что α -частица уже существует внутри материнского ядра, которое является для неё своего рода потенциальной ямой. Энергии α -частицы в ядре оказывается недостаточно для “классического” преодоления потенциального барьера, удерживающего её внутри ядра. Тем не менее, вылет α -частицы возможен благодаря туннельному эффекту, экспоненциально малой, но отличной от нуля вероятности прохождения частицы под потенциальным барьером конечных размеров. Момент вылета α -частицы непредсказуем, явление радиоактивного распада имеет вероятностный характер. Теория позволяет найти лишь вероятность распада в единицу времени или обратную ей величину, называемую средним временем жизни радиоактивного ядра.

2.1.2. Бета-радиоактивные ядра

Существуют три разновидности β -распада: испускание ядром быстрой (0,1–2 МэВ) β^- -частицы (электрона), β^+ -частицы (позитрона) и электронный захват, процесс, при котором ядро захватывает электрон обычно из ближайшей к нему электронной К-оболочки. Во всех случаях заряд ядра изменяется на единицу без изменения числа нуклонов (имеет место лишь незначительное уменьшение атомной массы).

В отличие от α -частиц, вылетающих из данного ядра с вполне определённой энергией, испускаемые одним и тем же изотопом β -частицы обладают разной энергией. Наиболее быстрые из них движутся со скоростями, близкими к скорости света. Различные значения энергии распределены между β -частицами определённым образом. Если графически представить зависимость $f(E)dE$, числа β -частиц, имеющих энергию между E и $E + dE$, от величины энергии E , то получим кривую, форма которой примерно одинакова для β -лучей любого радиоактивного вещества. С увеличением энергии β -частиц их число сначала растёт, проходит через максимум и затем постепенно падает до нуля (рис. 2.1).

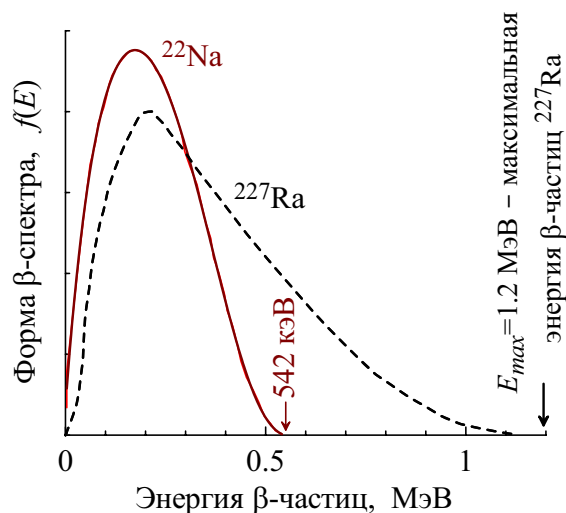


Рис. 2.1: Спектры β -частиц при распаде ^{22}Na (β^+ -распад) и ^{227}Ra (β^- -распад)

Энергия E_{max} , при которой число β -частиц обращается в ноль, является максимальной энергией, которую можно обнаружить у β -частиц, испускаемых данным веществом. Для каждого β -активного изотопа она является характерной величиной, точно так же, как величина энергии α -частиц для альфа-активных изотопов. Для природных β -излучателей величины E_{max} чаще всего находятся в пределах 0.3–3 МэВ. Лишь один имеющий важное значение изотоп водорода ^3H (тритий) испускает β -лучи со много меньшей энергией (18 кэВ – максимальная энергия и 5.5 кэВ – средняя).

При каждом акте β -распада ядро теряет вполне определённую энергию, E_{max} . Причина же отсутствия моноэнергетичности β -частиц (В. Паули, 1931) связана с тем, что при каждом β -распаде ядро испускает две частицы – несущий электрический заряд электрон (позитрон) и электронейтральную частицу антинейтрино (нейтрино). Нейтрино и β -частица делят между собой энергию ядерного распада. В среднем (анти)нейтрино уносит $2/3$ энергии E_{max} , а β -частица – $1/3$.

Вылетающий при β -распаде электрон (позитрон) не существует внутри ядра, а образуется там при превращении нейтрона или протона:

$$n \rightarrow p + e^- + \tilde{\nu}_e, \quad p \rightarrow n + e^+ + \nu_e.$$

В этом смысле говорят, что β -распад – это не внутриядерный, а внутринуклонный процесс. Он затрагивает более глубокие структуры материи, чем α -распад. Теория β -распада построена Энрико Ферми в 1934 г.

2.1.3. Гамма-радиоактивность

В отличие от α - и β -распадов так называемая γ -радиоактивность не связана с изменением зарядового или массового числа. Вылет из ядра γ -кванта (фотона высокой энергии) происходит при спонтанном переходе ядра из некоторого долгоживущего возбуждённого состояния в основное. Естественно, что испускание γ -лучей не сопровождается изменением ни атомного номера, ни числа нуклонов в ядре.

Помимо испускания γ -кванта существует также другой процесс, называемый *внутренней конверсией* γ -излучения, в котором освобождаемая ядром энергия передается без посредства γ -кванта одному из атомных электронов, вызывая ионизацию атома. В обратном процессе, называемом *электронным захватом*, ядро спонтанно поглощает один из собственных орбитальных электронов (чаще всего К-электрон). Каждый из этих процессов сопровождается испусканием рентгеновского излучения, поскольку происходит заполнение вакансии во внутренней электронной оболочке атома электроном с одной из внешних оболочек.

2.1.4. Спонтанно делящиеся ядра

Спонтанным делением (К. А. Петржак, Г. Н. Флёрв, 1940) называется самопроизвольное расщепление ядер с $Z \geq 90$ (Th, Pa, U и трансурановые элементы) на два ядра-осколка, несущих огромную энергию. Например, при делении ядра ${}^{235}_{92}\text{U}$ суммарная кинетическая энергия осколков составляет 160 МэВ. Её происхождение связано с тем, что масса исходного ядра больше суммарной массы ядер-осколков. Их массы относятся как $\approx 2 : 3$ при делении U и стремятся к единице по мере увеличения массового числа. Симметричное де-

ление характерно уже для ${}_{100}^{257}\text{Fm}$. Ядра-осколки сильно возбуждены и перегружены нейтронами. Причина состоит в том, что для стабильных лёгких ядер отношение числа нейтронов к числу протонов равно единице, тогда как для тяжёлых оно стремится к 1,6. После своего образования осколки быстро испускают несколько нейтронов и γ -квантов, переходя в основное состояние. Возбуждение снимается одним или несколькими β -распадами. Период полураспада по отношению к спонтанному делению у ${}^{235}\text{U}$ составляет $1.9 \cdot 10^{17}$ лет, а у ${}^{238}\text{U}$ – $5.9 \cdot 10^{15}$ лет, что намного больше возраста Вселенной, $\sim 14 \cdot 10^9$ лет. При этом в 1 грамме природного урана происходит одно спонтанное деление за 100 с. Львиную долю в скорость процесса, очевидно, вносит деление ядер ${}_{92}^{238}\text{U}$. В целом скорость спонтанного деления чётно-чётных ядер в сотни раз превышает скорость деления чётно-нечётных. Сходная ситуация имеет место и при делении ядер, вызванном захватом ими теплового нейтрона. Большие сечения деления характерны для ядер ${}_{92}^{233}\text{U}$, ${}_{92}^{235}\text{U}$, ${}_{94}^{239}\text{Pu}$ и ${}_{94}^{241}\text{Pu}$, при захвате нейтрона которыми возникают чётно-чётные ядра.

Спонтанное деление имеет большое значение, так как позволяет иметь естественный нейтронный источник. Так, без всякого воздействия извне 1 мкг ${}_{98}^{252}\text{Cf}$ в единицу времени дает столько же ядер-осколков, сколько 1 мкг урана при интенсивном облучении его нейтронами в ядерном реакторе. При каждом делении ${}^{252}\text{Cf}$ рождается в среднем 3,82 нейтрона. В настоящее время ${}^{252}\text{Cf}$ – один из самых перспективных радиоактивных источников нейтронов. Заметим, что время жизни ${}^{252}\text{Cf}$ определяется α -распадом, протекающим с полупериодом в 2,65 года, тогда как параллельно идущее спонтанное деление характеризуется полупериодом в 85 лет.

2.1.5. Судьба атомов-остатков

Казалось бы, после испускания α -частицы оставшийся атом будет иметь отрицательный заряд, равный удвоенному заряду электрона. Однако выяснилось, что атомы-остатки заряжены положительно. Положительный заряд связан с тем, что после испускания α -частицы остающийся двухзарядный анион испытывает отдачу, как орудие после выстрела. Скорость аниона после α -распада достигает 0,001 от скорости света. Благодаря столь большой скорости анион производит сильную ионизацию молекул, с которыми сталкивается. В ходе столкновения с молекулами среды он теряет свои электроны, причём не только оба “избыточных”, но и один-два сверх того. В высоком вакууме, когда столкновения с молекулами исключены, перезарядка атомов отдачи не происходит.

2.1.6. Закон радиоактивного распада

В результате того, что радиоактивный нуклид при своём распаде превращается в другой радиоактивный нуклид, а этот – в третий и т.д., образуются продукты распада, совокупность которых составляет радиоактивный ряд соответствующего элемента. Нуклид ряда, из которого непосредственно образуется следующий, называют *материнским нуклидом*, а его продукт распада – *дочерним нуклидом*. Встречающиеся в природе радиоактивные элементы образуют три радиоактивных ряда: ряд тория, ряд урана-радия и ряд актиния. Четвёртый радиоактивный ряд порождается α -распадом нептуния, элемента, возникающего в ядерных реакторах и при взрывах атомных бомб. Каждый из этих рядов заканчивается одним из стабильных изотопов свинца.

Радиоактивный распад не зависит от внешних условий в широ-

ком интервале изменения таких параметров, как температура и давление. Закон радиоактивного распада, т.е. зависимость от времени числа $N(t)$ ещё не распавшихся к данному моменту ядер некоторого радиоактивного образца, легко получается из предположения, что вероятность распада является постоянной для данного вида ядер величиной, не зависящей от того, сколько времени уже “прожило” данное радиоактивное ядро. Тогда за малый промежуток времени dt число нераспавшихся ядер $N(t)$ изменится на dN , пропорциональное количеству имеющихся ядер $N(t)$ и промежутку времени dt :

$$dN = -\lambda \cdot N(t) \cdot dt. \quad (2.1)$$

Коэффициент пропорциональности λ – не зависящая от времени *вероятность распада ядра*. Знак минус в формуле (2.1) соответствует уменьшению со временем числа нераспавшихся ядер. Из формулы (2.1) видно, что $N(t)$ убывает со временем по экспоненциальному закону:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} = N_0 \exp \left(-\frac{t}{\tau_{37}} \right), \quad (2.2)$$

где N_0 – начальное число радиоактивных ядер при $t = 0$, а величина $\tau_{37} = 1/\lambda$ – среднее время жизни радиоактивного ядра.

Часто закон радиоактивного распада записывают в виде

$$N(t) = N_0 \cdot 2^{-t/T_{1/2}}, \quad (2.3)$$

используя основание 2 вместо числа e . Величина $T_{1/2}$ называется *периодом полураспада*. За время $T_{1/2}$ распадается половина первоначального количества ядер. Сравнивая правые части формул (2.2)

и (2.3), получим, что

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \tau_{37} \cdot \ln 2 \approx 0.693 \cdot \tau_{37}. \quad (2.4)$$

2.1.7. Изменение изотопного состава урана с возрастом Земли

Закон радиоактивного распада позволяет оценить соотношение изотопов ^{235}U и ^{238}U в веществе, извергаемом при взрывах сверхновых звезд, этих по современным представлениям вселенских “фабрик” урана. Около 5–6 млрд лет назад вещество от одной из взорвавшихся поблизости от протосолнца сверхновой звезды было привнесено в формирующуюся в то время Солнечную систему, а значит, и на Землю.

Обозначим через $^{235}\text{U}(t)$ и $^{238}\text{U}(t)$ массовые концентрации изотопов урана, средние по земной коре. На рис. 2.2 показано изменение их в зависимости от геологического времени t .

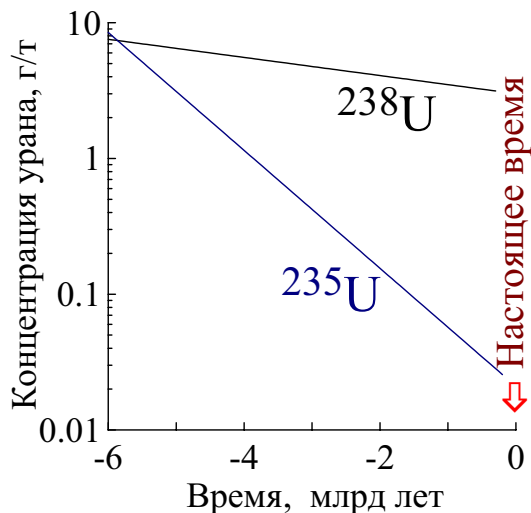


Рис. 2.2: Изменение массовых концентраций $^{235}\text{U}(t)$ и $^{238}\text{U}(t)$ (г/т) изотопов урана в земной коре в зависимости от геологического времени. Среднее содержание урана в земной коре принято равным 3 г/т

В настоящее время средняя суммарная концентрация обоих изотопов урана в земной коре – 3–4 грамма в одной тонне (г/т), а отно-

шение массы ^{235}U к массе ^{238}U равно 0.0072. Видно, что в далёком прошлом из-за более короткого времени жизни ^{235}U это отношение было намного больше из-за разницы времён жизни этих изотопов ($\tau_{238} = 6.5 \cdot 10^9$ лет и $\tau_{235} = 10^9$ лет). На стадии формирования Земли оно кардинально отличалось от нынешнего: пять миллиардов лет назад содержания изотопов ^{235}U и ^{238}U в земной коре были соизмеримы.

2.1.8. Природный ядерный реактор Окло

Считается (и вполне справедливо), что создание ядерных реакторов – одно из величайших достижений первой половины XX в. Однако природа давно опередила человека.

В 1972 г. французские учёные обнаружили, что изотопный состав поступающего с рудников Окло (Габон) природного урана в ряде партий был существенно отличен от общеизвестного: в некоторых случаях содержание ^{235}U составляло лишь 0,64 % вместо обычных 0,72 %. Сначала решили, что нашли остатки ядерных реакторов, которыми пользовались космические пришельцы, некогда посетившие Землю, и срочно засекретили все сведения об этом открытии. Но потом было установлено, что такой ядерный реактор образовался сам по себе, естественным путём и весьма давно. Выше отмечалось, что период полураспада ^{235}U , равный $0,71 \cdot 10^9$ лет, меньше, чем период полураспада ^{238}U , равный $4,5 \cdot 10^9$ лет. Поэтому на ранних стадиях развития Земли содержание ^{235}U было примерно в 40 раз выше, чем сейчас. В результате анализа содержания изотопов, которые образуются при делении урана ^{235}U , было установлено, что около $2 \cdot 10^9$ лет тому назад в Окло в течение $\approx 0,6 \cdot 10^9$ лет работал природный ядерный реактор на простой воде. Это было возможно, так как

в то время доля ^{235}U в естественном уране превышала пороговую концентрацию (3 %), обеспечивающую критичность реактора. Он состоял из четырёх блоков ураноносного вещества объёмом по 300 м³ каждый. Суммарная мощность достигала 0,1 МВт. Температура в активных зонах реактора составляла 400–600 °С.

Пока получены доказательства существования в прошлом около двух десятков природных ядерных реакторов, правда, только в местечке Окло и соседних с ним регионах. Однако существует мнение, что в докембрийскую эпоху “феномен Окло” был не единственным. Роль природных ядерных реакторов в эволюции Земли в ту эпоху могла быть заметной как с точки зрения энергии, выделяемой в цепном процессе деления, так и эффектов от ионизирующих излучений, испускаемых осколками деления.

2.1.9. Распределение урана в Земле

Среднее по массе содержание урана в одной тонне земной коры составляет 3–4 грамма, а среднее содержание тория – около 10 грамм [Г. В. Войткевич и др. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1977, 184 с.]. Один грамм природного урана, находящегося в равновесии со своими продуктами распада, выделяет каждую секунду энергию, равную 0.95 эрг, а один грамм тория – 0.27 эрг. Таким образом, скорость энерговыделения в одной тонне земной коры есть $q \approx 6 \text{ эрг}/(\text{т}\cdot\text{с}) = 1.4 \cdot 10^{-7} \text{ кал}/(\text{т}\cdot\text{с})$.

Допустим, что отнесённая к единице массы земного вещества плотность радиоактивных источников постоянна внутри земного шара и равна значению, определенному для земной коры. Тогда количество тепла Q , каждую секунду выделяющееся во всей Земле ($M_{\oplus} = 6 \cdot 10^{21} \text{ т}$ – её масса) составит:

$$Q = qM_{\oplus} = 1.4 \cdot 10^{-7} \cdot 6 \cdot 10^{21} \approx 8,6 \cdot 10^{14} \text{ кал/с.} \quad (2.5)$$

В стационарных условиях внутренний разогрев Земли должен компенсироваться теплоотводом с её поверхности. Это означает, что:

$$Q = 4\pi R^2 \cdot \chi \left. \frac{dT(r)}{dr} \right|_{r=R}, \quad (2.6)$$

где $\chi \approx 0.004 \text{ кал/(град}\cdot\text{см}\cdot\text{с)}$ – среднее значение коэффициента теплопроводности осадочных пород, а $R = 6,4 \cdot 10^8 \text{ см}$ – радиус Земли.

Отсюда можно оценить величину геотермического градиента, обусловленного радиоактивным распадом семейств урана и тория, в предположении их равномерного распределения по всему объёму Земли:

$$\left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=R} = \frac{Q}{4\pi R^2 \chi} \approx \frac{8,6 \cdot 10^{14}}{4\pi \cdot (6,4 \cdot 10^8)^2 \cdot 0.004} \approx 0.04 \text{ град/см.} \quad (2.7)$$

Полученное значение более чем в 100 раз превосходит наблюдаемую величину, равную $3 \cdot 10^{-4} \text{ град/см}$, и приводит к очень высокой температуре в центре Земли.

Разумеется, найденная оценка даёт максимально возможную величину градиента температуры на поверхности Земли, поскольку предполагает, что на Земле успел установиться стационарный тепловой режим. В действительности же он вряд ли достигается, поскольку время установления этого режима порядка $R^2/(6D_T) \approx 3 \cdot 10^{11}$ лет ($D_T = 0.006 \text{ см}^2/\text{с}$ – значение коэффициента температуропроводности гранитов и базальтов), т.е. значительно превосходит возраст Земли.

Устранить возникшее расхождение помогает предположение о концентрации радиоактивных элементов преимущественно в земной

коре. Впервые оно было высказано в 1905 г. английским геологом Дж. Джоли (*J. Joly*), а в 1970-х гг. получило частичное подтверждение после измерений концентраций урана и тория в образцах пород мантии, извлечённых со дна океана. Поэтому попробуем отказаться от гипотезы равномерного распределения радиоактивных элементов по объёму Земли и допустим, что они сосредоточены только в её поверхностном слое толщиной h . В этом случае в стационарном режиме и в предположении $h \ll R$ имеем:

$$4\pi R^2 \cdot \chi \left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=R} = q\rho \int_{R-h}^R 4\pi r^2 dr \approx 4\pi R^2 \cdot q\rho h. \quad (2.8)$$

Отсюда

$$\left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=R} \approx \frac{q\rho h}{\chi}. \quad (2.9)$$

Полагая значение температурного градиента равным $3 \cdot 10^{-4}$ град/см, значение плотности земной коры $\rho = 3$ г/см³, находим, что толщина слоя, где сосредоточены уран и торий, примерно равна толщине земной коры: $h \approx 30$ км.¹

2.1.10. Космические лучи

В 1912 г. к радиоактивным атомам, земным источникам ионизирующих излучений, добавилось открытое австрийским физиком Виктором Гессом внеземное природное ионизирующее излучение – космические лучи.

Поднимаясь на аэростате и имея (по нашим понятиям) примитивный прибор – ионизационную камеру, – Гесс обнаружил поток

¹Норвежский учёный В. М. Гольдшмидт показал (1923-1927), что содержание радиоактивных элементов в основном в верхней (гранитной) оболочке Земли связано с изоморфным вхождением U и Th в структуру силикатов. Выплавление силикатной земной коры из мантии по принципу зонного плавления неизбежно приводит к обогащению коры торием, ураном и щелочными элементами.

излучения, возрастающий с высотой, т.е. приходящий на Землю из космического пространства. В последующие годы выяснилось, что космические лучи представляют собой заряженные и нейтральные частицы, которые приходят к верхней границе земной атмосферы из космического пространства.

Космическое излучение состоит в основном из протонов (90 %) и α -частиц (7 %). Оно содержит и другие частицы, главным образом более тяжёлые ядра (1.2 %), электроны (1.5 %), позитроны (0.3 %) и антипротоны. В небольших количествах в космическом излучении обнаружены фотоны. Несомненным является присутствие в нём нейтрино. К особенностям химического состава космических лучей следует отнести то, что в них в 10^5 раз больше ядер лития, бериллия и бора, чем в среднем во Вселенной. Кроме того, космические лучи гораздо богаче тяжёлыми элементами ($Z > 30$), чем небесные тела.

Интенсивность первичного космического излучения составляет около двух частиц/(см²·с). Концентрация космических частиц у Земли и в значительной части Галактики ничтожно мала по сравнению с концентрацией частиц межзвёздного газа и составляет около одного атома водорода в кубическом сантиметре. При этом, однако, плотность энергии космического излучения равна плотности кинетической энергии газа в Галактическом диске и межгалактической среде и составляет ~ 1 эВ/см³. Энергия, приносимая космическими лучами на Землю, в 300 млн раз меньше энергии, поступающей от Солнца, и примерно равна энергии видимого света звёзд. Если исключить влияние магнитных полей Земли и межпланетного пространства, то первичное космическое излучение оказывается изотропным и стационарным.

Энергетический спектр первичного компонента космического излучения простирается от 10^8 эВ до очень высоких энергий – 10^{20}

эВ. Средняя энергия космических частиц порядка 10^{10} эВ. В области энергий E больше 10^9 эВ на нуклон поток $F(E)$ космических лучей монотонно уменьшается с ростом энергии примерно по степенному закону: $F(E)dE \propto E^{-2,7}dE$. Как видно, значительная часть частиц космического излучения обладает энергией, какую даже сегодня невозможно достигнуть на ускорителях.

Основными источниками космических лучей, по-видимому, являются сверхновые звёзды. В окрестности Земли существенный вклад вносят и космические лучи, возникающие на Солнце.

При прохождении через земную атмосферу частицы первичного космического излучения (исключая нейтрино) в столкновениях с ядрами атмосферных атомов теряют энергию и трансформируются во вторичное излучение. На уровне моря регистрируются совершенно иные частицы, чем в первичном излучении. Это мюоны ($\approx 70\%$), образующие проникающую жёсткую компоненту, электроны с фотонами ($\approx 30\%$) – это мягкая компонента и нейтрино. Поток нейтрино составляет 0,1 от полного потока первичного излучения. Адроны (протоны, нейтроны и пионы) составляют менее 1 % (рис. 2.3).

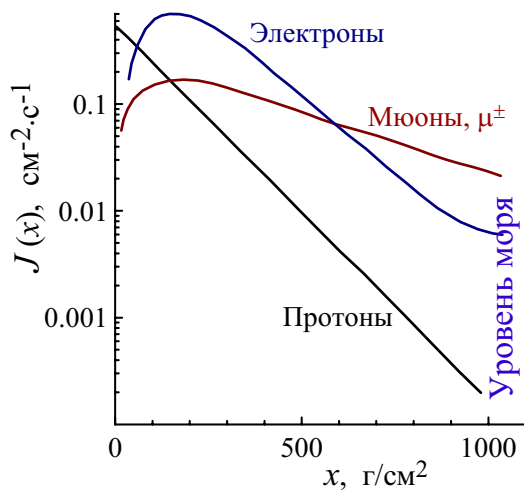


Рис. 2.3: Зависимость плотности потока $J(x)$ различных компонент космического излучения, падающего на горизонтальную площадку 1 см^2 в 1 с , от глубины x атмосферы. В глубине атмосферы после многих столкновений с ядрами потоки протонов и нейтронов становятся одинаковыми

На рис. 2.3 глубина атмосферы x выражена в единицах массы столба воздуха площадью 1 см^2 . Если частица проходит $z\text{ см}$ в ве-

ществе с плотностью $\rho(z)$, г/см³, говорят, что она достигла глубины $x(z) = \int_z^\infty \rho dz$; $x(0) = 1013$ г/см³.

Энергия космического излучения на уровне моря (после прохождения атмосферы) ослабляется в 30 раз. Атмосфера служит надёжным щитом, защищающим развитие жизни на Земле. Но даже то ослабленное вторичное излучение, которое достигает уровня моря, составляет до половины от естественного фона радиации на поверхности Земли. Остальное дают радиоактивные изотопы, находящиеся в горных породах, почве, воде и атмосфере.

Средняя мощность дозы космического облучения жителей Земли приблизительно равна 0.5 мЗв/год, тогда как среднее значение общей эквивалентной дозы, получаемой человеком от всех естественных источников радиации (γ -излучение радиоактивных минералов, излучение радиоактивных элементов в тканях организма и космического излучения) составляет примерно 1–10 мЗв/год.

2.1.11. Радиоактивные ядра, образованные космическими лучами

Столкновения вторичных космических лучей с ядрами молекул атмосферы порождают осколки ядер, часть которых радиоактивна (рис. 2.4).

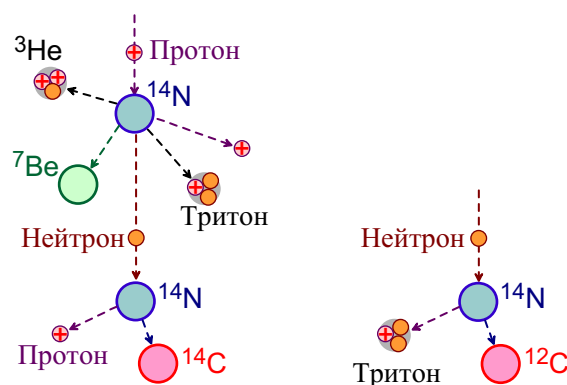
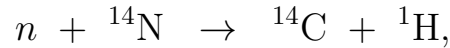
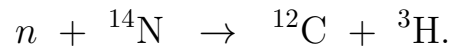


Рис. 2.4: Образование ядер ^{14}C и трития в атмосфере

Высокоэнергичные протоны разбивают ядра ^{14}N . Выбитые нейтроны взаимодействуют с другими ядрами ^{14}N , большей частью приводя к образованию ядер ^{14}C :



а 5 % нейтронов с энергией выше 4 МэВ приводят к образованию ядер трития:



Полная скорость образования ^{14}C в атмосфере составляет около $2.2 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, а трития, образующегося непосредственно в виде осколков деления, — $0.2 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Эти радиоактивные продукты, возникающие в верхних слоях атмосферы, быстро окисляясь, образуют соединения $^{14}\text{CO}_2$, ^3HOH и затем принимают участие в обычных процессах, происходящих в атмосфере. Периоды полураспада ^{14}C и ^3H равны соответственно 5568 лет и 12.46 года. Время пребывания этих продуктов в атмосфере составляет около 25 лет. Затем они выпадают в море или на сушу с дождями и усваиваются живыми организмами. По содержанию ^{14}C и ^3H можно определить возраст образцов, включающих остаточное органическое вещество. Тритий используется как меченый атом в метеорологических исследованиях, а также для определения возраста сельскохозяйственных продуктов.

Радионуклид ^{14}C широко используется в археологических исследованиях и является основой радиоуглеродного метода датировки. Точность этого метода лимитируется непостоянством скорости образования ^{14}C вследствие вариации среднего потока космических лучей, обусловленной изменениями геомагнитного поля и солнечного ветра. Эти факторы можно исследовать, сравнив возраст, найден-

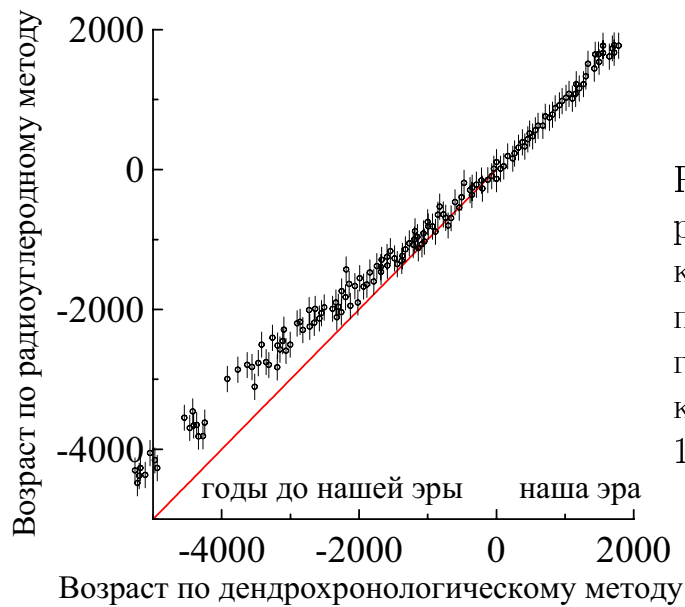


Рис. 2.5: Датировка образцов годовичных колец секвойи и остистой сосны при помощи ^{14}C [М. Лонгейр. Астрофизика высоких энергий. М. : Мир, 1984]

ный радиоуглеродным методом, с возрастом, определенным каким-либо независимым методом. Самая длинная последовательность дат была получена по годовичным кольцам очень старых деревьев (например, остистой сосны в горах Калифорнии). Это позволило провести сравнение дат вплоть до 5500 г. до н.э. Калибровочная кривая показана на рис. 2.5. Возраст, определённый радиоуглеродным методом, оказался несколько ниже найденного дендрохронологическим методом.

2.2. Техногенные источники излучений

2.2.1. Ядерные реакторы

Ядерные реакторы – наиболее мощные источники нейтронов. Поток нейтронов в реакторных установках достигает 10^{15} нейтрон/(см²·с). Энергетический спектр вылетающих нейтронов непрерывен и простирается от 0.01 эВ до 10 МэВ (средняя энергия нейтронов деления около 2 МэВ).

Во всяком ядерном реакторе в результате процессов деления

ядер урана и плутония образуется большое количество β -активных ядер. Но β -распад всегда сопровождается образованием антинейтрино, а потому ядерный реактор служит мощным источником и этих частиц. Недаром антинейтрино было экспериментально обнаружено именно в ядерных реакторах (США, 1956 г).

Ядерные реакторы постоянно добавляют к природным радиоактивным элементам всё растущее количество радиоактивных отходов. Бомбардируя стабильные изотопы нейтронами, полученными в ядерном реакторе, можно создавать искусственные радиоактивные материалы, которые испускают главным образом β -частицы и γ -лучи. Например, ^{60}Co производится облучением стержней из кобальта нейтронами внутри реактора. ^{60}Co является мощным и незаменимым для радиационных технологий источником γ -квантов с энергиями 1,1 МэВ и 1,3 МэВ.

2.2.2. Ускорители заряженных частиц

Ускорители – это устройства для получения заряженных частиц больших энергий с помощью их ускорения в электрическом поле. По типу ускоряемых частиц различают ускорители электронные, протонные и ускорители ионов. По характеру траектории ускоряемых частиц ускорители делятся на линейные и циклические, где траектории близки к окружности или спирали.

Первый линейный ускоритель был построен в 1931 г. американским физиком Ван де Граафом. Он генерирует обычно непрерывные пучки электронов с энергией от 0,5 до 5 МэВ. Получение таких энергий связано с большой громоздкостью аппаратуры. Однако вместо того, чтобы ускоряемым частицам сразу сообщать огромные энергии, можно многократно повышать энергию малыми порциями. Эта

идея нашла воплощение в циклотроне (Э. Лоуренс, США, 1931 г.), родоначальнике разветвлённого семейства всех современных циклических резонансных ускорителей.

Рентгеновские установки используют высокое напряжение для ускорения электронов, вылетающих из “горячего” катода, пролетающих в вакууме трубки и внезапно налетающих на анод. При этом часть кинетической энергии электронов переходит в кванты высокой энергии. Трубка, изобретённая Рентгеном, работала при напряжении 40 кВ; рентгеновские установки, используемые в наши дни, работают при напряжениях от нескольких киловольт до миллионов вольт. Чем больше напряжение, тем больше энергия квантов рентгеновских лучей и тем больше их проникающая способность.

Современные ускорители, применяемые в промышленных целях, такие как циклотрон, генератор Ван де Граафа и линейный ускоритель, могут ускорять заряженные частицы до энергий, равных многим миллионам электрон-вольт.

ГЛАВА 3.

Ионизационные потери энергии быстрых заряженных частиц в веществе

Все виды взаимодействия излучений со средой можно разделить на две основные группы: процессы поглощения и рассеяния. В процессах поглощения, характерных главным образом для фотонов и нейтронов, атакующая частица исчезает. В одних случаях (поглощение фотона, захват нейтрона) её энергия целиком расходуется на возбуждение атомов или их ядер, в других (фотоэффект, образование пар) помимо этого энергия передаётся ещё и рождающимся при взаимодействии частицам.

Процессы рассеяния – изменение направления движения бомбардирующей частицы – также сопровождаются передачей энергии среде. Процессы рассеяния бывают двух видов: упругие и неупругие. При упругих процессах суммарная кинетическая энергия системы (например, молекулы и налетающего на неё электрона или фотона) в ходе взаимодействия не меняется. При неупругом рассеянии кинетическая энергия системы уменьшается.

В процессах поглощения и неупругого рассеяния атомы и молекулы газовой среды переходят из основного состояния в возбуждённое (вращательное, колебательное, электронное, в частности, ионизованное) с более высокой внутренней энергией. В конденсиро-

ванной среде, кроме того, возникают коллективные возбуждённые состояния (фононы, экситоны, плазмоны), а также делокализованные заряды (дырки, электроны проводимости).

Быстрые заряженные частицы, взаимодействуя с атомами и молекулами среды, передают часть своей кинетической энергии атомным электронам. Атомному электрону может быть передана энергия, меньшая или бóльшая потенциала ионизации. В первом случае молекула будет возбуждена, во втором, как правило, – ионизована. Оба процесса объединяет общее название: электронная активация. Возникший при ионизации электрон называют *вторичным*. Если энергия вторичного электрона достаточна, чтобы в свою очередь произвести ионизацию хотя бы нескольких десятков атомов и молекул среды, то такой электрон называют *δ -электроном*. Его минимальная начальная энергия ~ 1 кэВ.

Чтобы составить представление о структуре трека быстрой заряженной частицы, необходимо предварительно рассмотреть механизмы потерь её энергии, а также остановиться на характере движения выбиваемых ею при ионизации электронов.

3.1. Формула Бете для одноатомного газа

Основные зависимости, описывающие ионизационные потери тяжёлых заряженных частиц (мюон, протон, α -частица и т.д.), получаются из сравнительно простых качественных рассуждений (N. Bohr, 1915).

Пусть частица с массой $m \gg m_e$ и зарядом ze движется в газообразной среде, состоящей из атомов с атомным номером Z . Предположим, что скорость v частицы гораздо больше скорости орбитальных электронов атомов, тогда в течение времени пролета частицы

около атома, движением электронов атома можно пренебречь. В качестве оценки скорости валентных электронов можно использовать боровскую скорость $v_B = e^2/\hbar = 2.2 \cdot 10^8$ см/с. Она вместе с боровским радиусом $a_B = \hbar^2/(m_e e^2)$ получается из решения уравнений боровской модели атома водорода: $m_e v_B^2/a_B = e^2/a_B^2$, $m_e v_B a_B = \hbar$. Боровской скоростью обладают электроны с энергией $Ry = 13.6$ эВ, протоны с энергией 25 кэВ, α -частицы с энергией 100 кэВ.

Рассмотрим сначала упругое лобовое столкновение нерелятивистской частицы со свободным покоящимся электроном, моделируя их твёрдыми шарами. Из законов сохранения энергии и импульса вытекает, что скорость, приобретаемая электроном при столкновении с частицей массы m , равна $2mv/(m + m_e)$ и стремится к $2v$, когда $m \gg m_e$. При этом энергия, переданная электрону, равна

$$\frac{m_e v^2}{2} = W \frac{4mm_e}{(m + m_e)^2} \quad m \gg m_e \quad \frac{4m_e}{m} W,$$

где $W = mv^2/2$ – кинетическая энергия налетающей частицы. Если $m \gg m_e$, переданная электрону энергия определяется только скоростью налетающей частицы. Если $m = m_e$, то переданная энергия равнялась бы W .

Итак, в случае упругого рассеяния тяжёлой частицы на электроном, максимальная скорость, приобретенная электроном, не может быть больше $2v$, а максимальная переданная ему энергия не может превысить величину

$$\frac{4m_e}{m} W = 2m_e v^2.$$

Как видно, относительная потеря энергии тяжёлой налетающей частицы в упругом столкновении очень мала, она не превышает $4m_e/m$. Это означает, что направление движения налетающей ча-

стицы практически не меняется, а атомный электрон приобретает некоторый импульс вследствие электростатического притяжения (или отталкивания) частицей. Динамику взаимодействия иллюстрирует рис. 3.1.

Полный импульс, передаваемый электрону, равен

$$\Delta p_{\perp} = \int_{-\infty}^{\infty} F_{\perp} dt,$$

где F_{\perp} – составляющая силы, перпендикулярная направлению пролёта.

Из соображений симметрии очевидно, что вклады сил, параллельных вектору скорости пролетающей частицы, сокращаются:

$$F_{\perp}(t) = \frac{ze^2}{r^2} \sin \theta; \quad dt = \frac{dx}{v}.$$

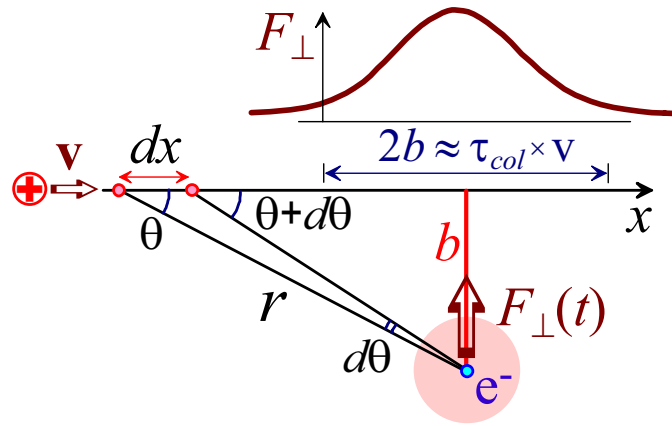


Рис. 3.1: Схема движения быстрой заряженной частицы вблизи атомного электрона. Время столкновения $\tau_{col} \approx 2b/v$

Выражая r и dx через θ и b – *прицельное расстояние* (или *параметр удара*), $r = b/\sin \theta$, $dx = r d\theta/\sin \theta$, а также принимая во внимание $v = \text{const}$ (малость относительной потери энергии), име-

ем:

$$\Delta p_{\perp} = \int_{-\infty}^{+\infty} F_{\perp}(t) dt = \frac{ze^2}{bv} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta = \frac{2ze^2}{bv}, \quad (3.1)$$

Здесь уместно ввести ещё один полезный параметр, характеризующий столкновение заряженной частицы с электроном, а именно, *длительность столкновения*. Что понимать под длительностью столкновения, τ_{col} (от *collision*)? Очевидно, это такой интервал времени, в течение которого сила, действующая на атомный электрон, близка к своей максимальной величине, $F_{\perp max} = ze^2/b^2$ (рис. 3.1). Поэтому определим τ_{col} из требования, чтобы произведение $F_{\perp max} \cdot \tau_{col}$ в точности совпадало с полученным выше выражением (3.1):

$$F_{\perp max} \cdot \tau_{col} = \Delta p_{\perp} = \frac{2ze^2}{bv}.$$

Тогда $\tau_{col} = 2b/v$.

Из (3.1) следует, что кинетическая энергия ϵ , переданная атомному электрону, равна

$$\epsilon(b) = \frac{\Delta p_{\perp}^2}{2m_e} = \frac{2z^2e^4}{m_e v^2 b^2}, \quad (3.2)$$

а направление переданного импульса перпендикулярно вектору скорости атакующей частицы.¹

Проделав аналогичное вычисление для кулоновского столкновения быстрой частицы (ze , m) с покоящимся ядром, обладающим зарядом Ze и массой $\approx 2Zm_p$ (m_p – масса протона), найдём, что средняя энергия, приобретаемая ядром, будет в $2m_p/m_e \approx 4000$ раз меньше, чем энергия, приобретаемая электроном. Поэтому ниже нет нужды рассматривать потери энергии при кулоновских столкнове-

¹Этот результат остаётся справедливым и при использовании релятивистских выражений для продольных и поперечных компонент поля, создаваемых пролетающей частицей на выбиваемом электроном.

ниях с атомными ядрами.

Формула (3.2) – естественно приближенная в силу указанных выше допущений. В частности, она утрачивает смысл для лобового столкновения. Её применение к случаю $b = 0$ приводит к абсурдному результату: энергия, переданная электрону, получается бесконечно большой. Поскольку, однако, максимальная энергия, передаваемая атомному электрону, не может превысить величину $2m_e v^2$, приходится ограничить снизу значения прицельного параметра подходящей величиной b_{min} . Формула (3.2) также перестаёт быть справедливой, когда прицельный параметр настолько велик, что передаваемая электрону энергия оказывается меньше его энергии электронного возбуждения атома: $\epsilon < I_1$. Указанные ограничения выражения (3.2) придётся учитывать в последующих вычислениях ионизационных потерь энергии заряженных частиц.

Найдём теперь энергию, теряемую частицей на ионизацию в веществе по прохождении тонкого слоя dx . Для этого необходимо, во-первых, найти число соударений с прицельными параметрами от b до $b+db$ (оно равно числу электронов в объёме $2\pi b db \cdot dx$), во-вторых, умножить это число соударений на потерю энергии частицей в каждом столкновении и проинтегрировать по всем значениям прицельного параметра b – от b_{min} до b_{max} (рис. 3.2).

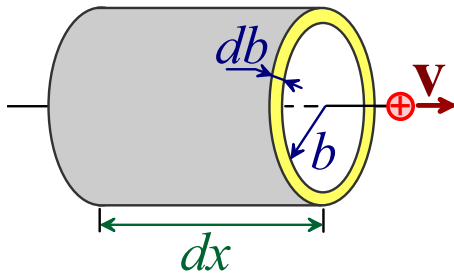


Рис. 3.2: К определению переменных интегрирования при вычислении потерь энергии быстрой заряженной частицы

В итоге полная потеря энергии ($-dW$) частицы при её пролете через слой вещества dx равна:

$$-dW = \int_{b_{min}}^{b_{max}} \epsilon(b) n_e dx 2\pi b db = Zn dx \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} \int_{b_{min}}^{b_{max}} \frac{db}{b}, \quad (3.3)$$

где n – число атомов с порядковым номером Z в единице объёма среды.

Отсюда получаем следующее выражение для потери энергии заряженной частицей на единице длины её пути:

$$-\left. \frac{dW}{dx} \right|_{ion} = \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} n_e \ln \frac{b_{max}}{b_{min}}. \quad (3.4)$$

Индекс *ion* означает, что энергия тратится на ионизацию молекул.

Хотя полученное выражение кажется простым, с определением величин b_{max} и b_{min} связаны некоторые трудности. В рамках проделанного классического рассмотрения величины величин b_{max} и b_{min} могут быть оценены, исходя из из следующих двух условий:

- чтобы произошёл акт ионизации переданная электрону энергия ϵ должна быть больше первого ионизационного потенциала атома, $I_1 \approx Ry = 13,6$ эВ: $\epsilon(b) > I_1 \Rightarrow b_{max} \approx 2a_B z \sqrt{2Ry/m_e v^2}$;
- максимальная переданная энергия не может превысить величину $2m_e v^2$: $\epsilon(b) < 2m_e v^2 \Rightarrow b_{min} \approx 2a_B z \cdot Ry/m_e v^2$.

Из этих двух условий получаем, что

$$\frac{b_{max}}{b_{min}} = \sqrt{\frac{2m_e v^2}{I_1}}$$

и

$$-\left. \frac{dW}{dx} \right|_{ion} = \frac{2\pi z^2 e^4}{m_e v^2} Zn \ln \frac{2m_e v^2}{I_1}. \quad (3.5)$$

Однако найденное таким образом выражение для тормозной способности вдвое занижает значение $-(dW/dx)_{ion}$, к которому при-

водит рассмотрение на основе квантовой теории столкновений [5]. Последовательный вывод формулы для потерь энергии выходит за рамки данного пособия, поэтому мы ограничимся эвристическими рассуждениями, воспроизводящими точный квантово-механический результат.

В квантовой теории нижний предел b определяется недопустимостью классических представлений для описания близких столкновений. Максимальная скорость, которую может приобрести атомный электрон, равна $\Delta v \approx 2v$, а значит, максимальный импульс $\Delta p \approx 2m_e v$. В соответствии с принципом Гайзенберга возникает неопределённость в положении электрона, $\Delta x \approx \hbar/(2m_e v)$; b_{min} следует положить равным этой величине:

$$b_{min} \approx \Delta x \approx \frac{\hbar}{2m_e v}. \quad (3.6)$$

Величина b_{min} имеет смысл половины дебройлевской длины волны электрона, $\lambda/2$, в системе координат, в которой ионизирующая тяжёлая частица покоится (по существу в системе центра инерции), а атомный электрон, следовательно, имеет скорость v . Таким образом, положение электрона относительно тяжелой “точечной” частицы определяется с погрешностью, не меньшей $\lambda/2 = \hbar/(2m_e v)$.

Ограничение сверху на параметр удара b возникает из того, что он лимитирует максимальную длительность столкновения τ_{col} . Покажем это на примере столкновения ионизирующей частицы с электроном атома водорода. Поскольку атомный электрон, находясь в связанном состоянии, “вращается” вокруг ядра с полупериодом $\tau_e = \pi a_B / v_B \approx \hbar / I_1$, где $a_B = \hbar^2 / (m_e e^2)$, $v_B = e^2 / \hbar$, то пролетающая частица может выбить его, если только длительность столкновения $\tau_{col} = 2b/v$ будет меньше полупериода движения электрона:

$\tau_{col} < \tau_e$. В противном случае за время столкновения поле частицы будет совершать над электроном при его движении в прямом и в обратном направлениях как положительную, так и отрицательную работу. По мере дальнейшего увеличения длительности столкновения переданная энергия будет стремиться к нулю, т.е. столкновение будет становиться *адиабатическим*. Это условие ограничивает скорость первичной частицы снизу:

$$\tau_{col} < \tau_e \quad \Rightarrow \quad \frac{2b_{max}}{v} < \frac{\pi a_B}{v_B} \quad \Rightarrow \quad v > \sqrt{z} \cdot v_B. \quad (3.7)$$

Если определить b_{max} из условия $\tau_{col} \approx \tau_e$, переписав его в виде

$$b_{max} \approx \frac{\pi}{4} \cdot \frac{\hbar v}{Ry} \approx \frac{\hbar v}{I_1} \quad (3.8)$$

(округление произведено, чтобы далее имело место полное согласование с квантово-механическим расчётом ионизационных потерь). При скорости атакующей частицы $v = 0.1c$ получаем $b_{max} \approx 14 \text{ \AA}$.

Попутно отметим, что из ограничения (3.7) выражение для минимальной энергии частицы (m, ze) , при которой она еще способна производить ионизацию:

$$W_{min} \approx z \cdot \frac{m}{m_e} \cdot Ry. \quad (3.9)$$

Таким образом, объединяя выражения (3.6) и (3.8)

$$\frac{b_{max}}{b_{min}} = \frac{2m_e v^2}{I_1}. \quad (3.10)$$

В итоге, подставляя это соотношение в (3.4), мы приходим к результату, получающемуся при строгом квантово-механическом рассмотрении, известном под названием формулы Бете (*H. Bethe*, 1930):

$$-\left.\frac{dW}{dx}\right|_{ion} = \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} Z n \ln \frac{2m_e v^2}{\langle I \rangle}. \quad (3.11)$$

Величина $-(dW/dx)_{ion}$ в физической литературе носит название тормозной способности среды, в радиационно-химической литературе она известна как *линейная передача энергии* (ЛПЭ) ионизирующей частицы среде.

Входящий в уравнение (3.11) предлогарифмический множитель в два раза больше аналогичного в выражении (3.5).

Помимо оговоренных выше поправок формула Бете (3.11) содержит ещё одно уточнение. Оно связано с тем, что из многоэлектронных атомов электроны могут быть выбиты с разных энергетических уровней. Поэтому в уравнение (3.11) вместо I_1 введена величина $\langle I \rangle$, учитывающая это обстоятельство. Её называют иногда *средней энергией ионизации*, иногда *тормозным потенциалом* (*stopping potential*). Теоретический расчёт $\langle I \rangle$ – трудная задача. Тормозной потенциал остаётся в сущности неопределённым параметром, значения которого для разных веществ находят, подгоняя формулу для ионизационных потерь под экспериментальные данные.

На рис. 3.3 представлена зависимость $\langle I \rangle$ от порядкового номера атома Z . Как видно, для одноэлементных веществ с хорошей точностью имеет место следующее соотношение, установленное Ф. Блохом²:

$$\langle I \rangle \approx Z \cdot Ry, \quad (3.12)$$

где Z – полное число электронов в атоме. Выражение (3.12) мож-

²Феликс Блох (*Felix Bloch*, 1905–1983) – американский физик, известный своими работами по теории твёрдого тела. В 1952 г. удостоен Нобелевской премии за открытие ядерного магнитного резонанса. В частности, он уточнил формулу Бете (3.11) для ЛПЭ ионизирующей частицы.

но получить, предположив, что $\langle I \rangle$ есть среднее геометрическое из энергий связи внешнего атомного электрона (первого ионизационного потенциала атома), I_1 , и электрона, находящегося на K -орбитали: $\langle I \rangle = \sqrt{I_1 \cdot I_K}$. Внешний электрон любого атома, по-видимому, движется в поле эффективного ядерного заряда, близкого к заряду протона, что проявляется в приближённом равенстве $I_1 \approx R_y$. Скорость же K -электрона примерно Z раз больше боровской, v_B , а его энергия связи $I_K \approx m_e v_B^2 \cdot Z^2 / 2 = Z^2 R_y$. Отсюда $\langle I \rangle = Z \cdot R_y$.

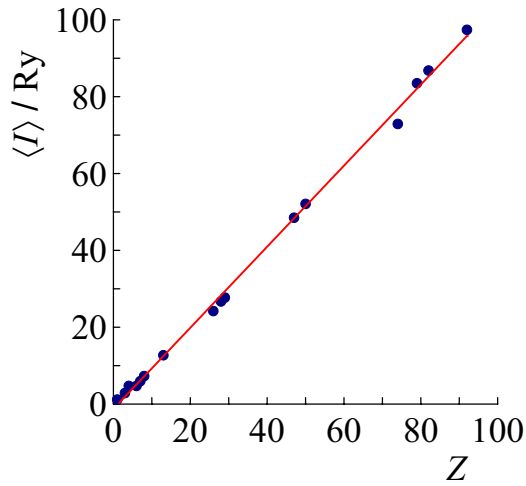


Рис. 3.3: Зависимость средней энергии ионизации (возбуждения) $\langle I \rangle$, делённой на $R_y = 13.6$ эВ, от порядкового номера элемента

Проанализируем зависимость ионизационных потерь от свойств среды и параметров бомбардирующей частицы. Если пренебречь слабо меняющимся логарифмическим множителем, то имеем

$$-\left. \frac{dW}{dx} \right|_{ion} \propto Zn,$$

где Zn – число атомных электронов в единице объёма, так называемая *электронная плотность среды*. Если её выразить через обычную плотность вещества, ρ ($n = \rho N_A / M$, N_A – число Авогадро, M – молярная масса), то тормозная способность среды оказывается пропорциональна плотности среды:

$$-\left.\frac{dW}{dx}\right|_{ion} \propto \rho N_A \frac{Z}{M} \propto \rho.$$

В самом деле, отношение Z/M почти одно и то же для большинства элементов (оно меняется от 0,5 для лёгких до 0,4 для тяжёлых). Поэтому удобно поделить $-(dW/dx)_{ion}$ на ρ . Получающуюся величину, $-dW/(\rho dx)_{ion}$, называют *массовой тормозной способностью*. Она почти одинакова для различных элементов. Изменения свойств среды при переходе от элемента к элементу проявляются лишь в вариации $\langle I \rangle$. Несмотря на сравнительно широкий диапазон значений тормозного потенциала $\langle I \rangle$ для разных элементов, его влияние на их тормозную способность малó. Это обусловлено тем, что в формулу (3.11) входит логарифм $\langle I \rangle$.

Из (3.11) видно, что удельные потери энергии пропорциональны квадрату заряда налетающей частицы, не зависят от её массы и определяются её скоростью. Поэтому для протона и дейтона, движущихся с одной и той же скоростью, ЛПЭ будут одинаковы. ЛПЭ возрастает при торможении частицы, так как при этом возрастает время передачи импульса. Однако когда движение частицы становится столь медленным, что её скорость сравнивается со средней скоростью атомных электронов, столкновения становятся адиабатическими и ЛПЭ должна уменьшаться. Следовательно, должна существовать такая скорость, при которой линейная передача энергии максимальна. Дифференцируя величину $-(dW/dx)_{ion}$ по v^2 и приравнявая производную нулю, убеждаемся, что линейная потеря энергии ионизирующей частицы достигает максимального значения, когда скорость частицы удовлетворяет условию

$$\ln \frac{2m_e v_{Br}^2}{\langle I \rangle} = 1.$$

Скорость v_{Br} и соответствующая ей кинетическая энергия W_{Br} ,

$$v_{Br}^2 = \frac{e_n}{2} \cdot \frac{\langle I \rangle}{m_e}, \quad W_{Br} \approx \frac{e_n}{4} \frac{m}{m_e} \langle I \rangle$$

($e_n = 2,72\dots$ – основание натурального логарифма) характеризуют положение максимума ЛПЭ. Эти величины будем называть брэгговской скоростью и брэгговской энергией по имени английского физика Брегга³), предсказавшего резкое возрастание ЛПЭ ионизирующей частицы в конце её пробега. Этот эффект получил название “*пика Брегга*”, рис. 3.4.

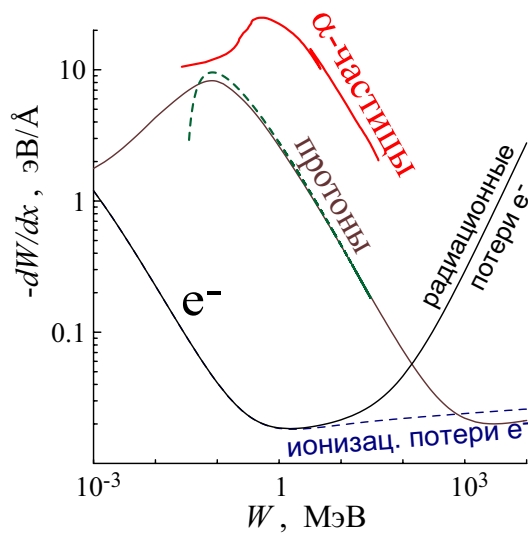


Рис. 3.4: Потери энергии (тормозная способность) для электронов, протонов и α -частиц в воде при комнатной температуре (с учётом поправки на поляризацию среды – эффект плотности), см. www.nist.gov/pml/data/star/index.cfm. Сплошные кривые – эксперимент, пунктир (для протонов) – результат расчета по формуле (3.19) при $\langle I_{H_2O} \rangle = 68$ эВ

Отсюда получаем следующие оценки брэгговской энергии W_{Br} для α -частиц, протонов и электронов при движении их в воде ($\langle I \rangle = 68$ эВ; см. ниже): 340 кэВ, 85 кэВ и 50 эВ соответственно.

Легко видеть, что в атомарной среде (Z – порядковый номер атомов) v_{Br} есть среднее геометрическое между боровской скоростью, $v_B = e^2/\hbar = 2,2 \cdot 10^8$ см/с и скоростью K -электрона, $v_K \approx Ze^2/\hbar$:

³William Henry Bragg (1862–1942) английский физик, Нобелевский лауреат (1915 г.), известный своими работами по дифракции рентгеновских лучей.

$$v_{Br} = \sqrt{\frac{2,72}{2m_e} \langle I \rangle} = \sqrt{\frac{2,72}{2m_e} Z \cdot Ry} = \sqrt{0,7 \frac{e^2}{\hbar} \cdot \frac{Ze^2}{\hbar}} \approx \sqrt{v_B \cdot v_K} \approx v_B \cdot Z^{1/2}.$$

Потери энергии достигают минимума при энергиях $W \sim mc^2$. Рост потерь энергии для электронов при высоких энергиях обязан тормозному излучению.

В релятивистском случае ($v \rightarrow c$) формула (3.11) приобретает вид [5, 6]:

$$-\left. \frac{dW}{dx} \right|_{ion} = \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} Z n \left[\ln \frac{2m_e v^2}{(1 - v^2/c^2) \langle I \rangle} - \frac{v^2}{c^2} \right], \quad (3.13)$$

$$W = m_e c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - 1 \right).$$

Дополнительный множитель $(1 - v^2/c^2)$ под знаком логарифма, появляющийся из-за релятивистского роста максимального прицельного параметра b_{max} , приводит к медленному, но неограниченному возрастанию величины потерь энергии. Частица становится способной передавать энергию всё более удалённым от её траектории электронам. Однако, как заметил Ферми, в любом веществе в большей или в меньшей степени проявляется *эффект плотности*, ограничивающий рост тормозной способности. Дело в том, что поле пролетающей частицы на далёких атомах среды претерпевает экранировку, происходящую благодаря электронной поляризации более близких к частице атомов. Подавление релятивистского роста ЛПЭ особенно заметно в конденсированных средах, где электронная плотность высока. Наведённое электрическое поле, возникающее под действием поля движущейся частицы, направлено на встречу порождающему его полю частицы. На некотором расстоя-

нии от траектории частицы (зависящем от плотности) наведённое поле сравнивается с полем движущегося заряда, в результате чего большие значения прицельных параметров перестают давать вклад в ионизационные потери. Математически это проявляется в том, что в квадратных скобках в формуле (3.13) появляется дополнительное слагаемое

$$\delta = \ln \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) + \phi,$$

которое полностью компенсирует рост потерь при далёких столкновениях (рис. 3.4). Уровень компенсации регулируется величиной ϕ , зависящей от свойств среды (плотности, порядкового номера её атомов и пр.).

3.2. Пробеги тяжёлых быстрых заряженных частиц

Путь, который проходит быстрая заряженная частица в веществе до полной остановки, теряя энергию на ионизацию и возбуждение, называют полным пробегом, или просто пробегом. Легко видеть, что потеряв энергию dW , частица пройдет путь dx , определяемый как

$$dx = \frac{dW}{|dW/dx|_{ion}}. \quad (3.14)$$

Интегрирование этого выражения по энергии от нуля до начальной (*initial*) энергии частицы $W_{in} = mv_{in}^2/2$ даёт пробег (*Range*):

$$R = \int_0^{W_{in}} \frac{dW}{|dW/dx|_{ion}}. \quad (3.15)$$

Это есть полный путь, длина траектории частицы, которая мо-

жет быть искривлена за счёт многократного рассеяния. Подставляя (3.11) в выражение (3.15) для dW/dx и полагая $dW = mv dv$, получаем:

$$R = \frac{m_e m}{4\pi z^2 e^4 Z n} \int_0^{v_{in}} \frac{v^3 dv}{B(v)}, \quad \text{где} \quad B(v) = \ln \frac{2m_e v^2}{\langle I \rangle}. \quad (3.16)$$

Интегрирование выражения (3.16) до нулевой конечной скорости ($v = 0$) некорректно, поскольку при малых скоростях (меньших борвской скорости v_B – скорости внешних электронов молекул) соотношение (3.11) перестает быть справедливым: в торможении частицы доминирующими становятся неионизирующие потери энергии.

Мы займёмся вычислением *ионизационного пробега*, когда $v > v_B$. Отметим, что как правило, частица проходит весьма малое расстояние после того, как её энергия стала ниже порога ионизации. Строго говоря, для получения полного пробега к нашему результату нужно будет прибавить малый остаточный пробег.

Интеграл в формуле (3.16) не выражается в элементарных функциях, поэтому получить универсальное аналитическое выражение, связывающее пробег и энергию, не удаётся. Тем не менее можно показать, что типичная эмпирическая формула зависимости пробега от энергии,

$$R \approx a W^b, \quad (3.17)$$

в которой a и b – подгоночные параметры, следует из уравнения (3.16).

Введём новую переменную интегрирования: $y = 2m_e v^2 / \langle I \rangle$. Тогда

$$R = \frac{1}{32\pi} \frac{m}{m_e} \frac{\langle I \rangle^2}{z^2 e^4 n Z} \int_{2.72}^{y_{in}} \frac{y dy}{\ln y}, \quad (3.18)$$

где

$$y_{in} = \frac{2m_e v^2}{\langle I \rangle} = \frac{2W_{in} m_e}{\langle I \rangle m}.$$

Стоящий под интегралом $\ln y$ можно аппроксимировать степенной функцией: $\ln y \approx y^\nu$, в которой показатель степени, $\nu = 0.3-0.5$, слабо изменяется в зависимости от начальной энергии частицы. Используя эту аппроксимацию можно получить общепринятую приближённую зависимость (3.17) пробега от энергии. Так, в частности, можно получить, что пробег протонов в диапазоне энергий 2–200 МэВ в воздухе (*air*) выражается формулой

$$R_p^{air} \text{ (см)} \approx 1.8 \cdot (W, \text{ МэВ})^{1.8},$$

а для α -частиц, испускаемых природными излучателями, – формулой

$$R_\alpha^{air} \text{ (см)} \approx 0.318 \cdot (W, \text{ МэВ})^{1.5}.$$

Данные по пробегам электронов, протонов и ионов гелия можно найти по адресу www.nist.gov/pml/data/star/index.cfm.

3.3. Композиционный закон Брэгга для ЛПЭ в молекулярных газах

До настоящего времени нет удовлетворительного теоретического расчета тормозной способности молекулярных газов. Оценки потерь энергии в газообразной молекулярной среде базируются не на тео-

рии, а на так называемом *законе аддитивности Брэгга*, предполагающем, что каждому типу атомов соответствует своя парциальная тормозная способность, пропорциональная электронной доле, вносимой в молекулу атомами данного типа. Так, например, в пара́х воды для потерь энергии получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned}
-\left. \frac{dW}{dx} \right|_{ion} &= \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} \left(Z_{\text{H}} n_{\text{H}} \ln \frac{2m_e v^2}{\langle I_{\text{H}} \rangle} + Z_{\text{O}} n_{\text{O}} \ln \frac{2m_e v^2}{\langle I_{\text{O}} \rangle} \right) = \\
&= \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} Z_w n_w \left[\ln \left(\frac{2m_e v^2}{\langle I_{\text{H}} \rangle} \right)^{f_{\text{H}}} + \ln \left(\frac{2m_e v^2}{\langle I_{\text{O}} \rangle} \right)^{f_{\text{O}}} \right] = \\
&= \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} Z_w n_w \ln \frac{2m_e v^2}{\langle I_{\text{H}} \rangle^{\frac{2}{10}} \cdot \langle I_{\text{O}} \rangle^{\frac{8}{10}}} = \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} Z_w n_w \ln \frac{2m_e v^2}{\langle I_{\text{H}_2\text{O}} \rangle}. \quad (3.19)
\end{aligned}$$

Здесь $Z_{\text{H}} = 1$, $Z_{\text{O}} = 8$, а $Z_w = 10$ – числа электронов атомах в Н, О и молекуле воды соответственно, n_{H} , n_{O} , n_w – числа атомов Н, О и молекул воды в единице объёма ($n_{\text{H}} = 2n_w$, $n_{\text{O}} = n_w$); f_{H} и f_{O} – электронные доли входящих в молекулу воды атомов Н и О:

$$f_{\text{H}} = \frac{Z_{\text{H}} n_{\text{H}}}{Z_w n_w} = \frac{2}{10}, \quad f_{\text{O}} = \frac{Z_{\text{O}} n_{\text{O}}}{Z_w n_w} = \frac{8}{10}, \quad f_{\text{H}} + f_{\text{O}} = 1.$$

Обобщение на другие молекулы очевидно.

Согласно закону Брэгга тормозной потенциал молекул воды (H_2O) можно найти из экспериментальных данных по тормозным потенциалам атомов водорода и кислорода ($\langle I_{\text{H}} \rangle \approx 16$ эВ и $\langle I_{\text{O}} \rangle \approx 100$ эВ):

$$\langle I_{\text{H}_2\text{O}} \rangle = \langle I_{\text{H}} \rangle^{f_{\text{H}}} \langle I_{\text{O}} \rangle^{f_{\text{O}}} = \langle I_{\text{H}} \rangle^{2/10} \langle I_{\text{O}} \rangle^{8/10} \approx 68 \text{ эВ},$$

Как видно, тормозная способность данного химического соединения не зависит от того, какие химические связи объединяют входя-

щие в него атомы. Некоторым оправданием этому может служить малая доля молекулярных орбиталей по сравнению с долей атомных. В формуле (3.13) единственная величина, зависящая от типа химической связи, – это $\langle I \rangle$, но поскольку обычно имеется гораздо больше атомных орбиталей, чем молекулярных, то $\langle I \rangle$ для атомов данного элемента почти не зависит от типа химической связи.

Правило Брэгга хорошо подтверждается на практике, но следует иметь в виду, что оно не базируется на какой-либо теоретической основе. Приведенные выражения справедливы для энергетических потерь достаточно быстрых заряженных частиц: для электронов, начиная с энергий выше сотен эВ и ещё более высоких значений для более тяжёлых частиц.

Обычно считают, что закон Брэгга об аддитивности тормозной способности применим как к многоатомным газам, так и к твёрдым телам и жидкостям.

3.4. Ионизационные потери энергии быстрых электронов

В характере ионизационных потерь для электронов есть два существенных отличия от потерь протонов и других ядер. Во-первых, взаимодействующие частицы идентичны и, во-вторых, в столкновениях электроны из-за малости своей массы теряют гораздо большую долю своей энергии. В силу этого в столкновениях они отклоняются от первоначального направления движения значительно сильнее, чем протоны и ядра. Тем не менее, как мы увидим, конечный результат для ионизационных потерь нерелятивистскими электронами ($W \leq 0.1$ МэВ, $m_e c^2 = 0.511$ МэВ) не сильно отличается от того,

который может быть легко получен, адаптировав приведенные выше рассуждения для тяжёлой частицы применительно к случаю $z = 1$ и $m = m_e$.

Попытаемся получить формулу для ионизационных потерь нерелятивистских электронов, воспроизводя проделанные ранее аналогичные рассуждения для тяжёлых частиц. Поначалу проигнорируем эффект заметного изменения скорости бомбардирующих среду электронов в их столкновениях с атомными электронами, проистекающий из-за равенства масс сталкивающихся частиц. Тогда естественно, придём к соотношению, аналогичному (3.4):

$$-\left. \frac{dW}{dx} \right|_{ion} = \frac{4\pi e^4}{m_e v^2} Z n \ln \frac{b_{max}}{b_{min}}. \quad (3.20)$$

Максимальную величину прицельного параметра b определим, как и раньше, приравняв максимальную длительность столкновения полупериоду осцилляции атомного электрона. Это даёт $b_{max} \approx \hbar v / \langle I \rangle$.

Для нахождения минимальной величины прицельного параметра b_{min} опять обратимся к соотношению неопределенности $\Delta p \Delta x \approx \hbar$. Полагая $\Delta p \approx m_e v$ и отождествляя b_{min} с неопределённостью координаты выбитого электрона, получаем

$$b_{min} \approx \Delta x \approx \frac{\hbar}{m_e v} = \lambda_e.$$

Подставив найденные значения b_{max} и b_{min} в уравнение (3.20), получаем искомое выражение для ЛПЭ нерелятивистских электронов:

$$-\left. \frac{dW}{dx} \right|_{ion} = \frac{2\pi e^4}{W} Z n \ln \frac{W}{\langle I \rangle}. \quad (3.21)$$

Полное согласие со строгим квантово-механическим расчётом

ионизационных потерь нерелятивистских электронов достигается домножением стоящего под знаком логарифма аргумента на близкий к единице коэффициент $\sqrt{e_n/2} \approx 1,17$ ($e_n = 2,718\dots$):

$$-\frac{dW}{dx}\Big|_{ion} = \frac{2\pi e^4}{W} Z n \ln \left(\frac{W}{\langle I \rangle} \sqrt{\frac{e_n}{2}} \right). \quad (3.22)$$

В ультрарелятивистском случае формула (3.22) переходит в:

$$-\frac{dW}{dx}\Big|_{ion} = \frac{2\pi e^4}{m_e v^2} Z n \left[\ln \frac{m_e v^2 W}{2 \langle I \rangle^2 (1 - v^2/c^2)} - \left(2\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} - 1 + \frac{v^2}{c^2} \right) \ln 2 + 1 - \frac{v^2}{c^2} + \frac{1}{8} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right)^2 \right]. \quad (3.23)$$

Здесь W есть по-прежнему кинетическая энергия электрона (разность полной энергии электрона и его энергии покоя, которая в нерелятивистском случае переходит в $m_e v^2/2$):

$$W = \frac{m_e c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - m_e c^2.$$

Сравнение ионизационных потерь для электронов (3.22) и тяжёлых однозарядных ($z = 1$) ионов (3.13) приводит к следующим выводам:

- предлогарифмические множители в выражениях для ЛПЭ электронов и тяжёлых ионов одинаковы, т.е. при одинаковых скоростях их удельные потери совпадают;

- при одной и той же энергии электронов и тяжёлых частиц удельные потери пропорциональны массе частиц. Например, для протонов они почти в 2000 раз больше, чем для электронов. Причина этого явления состоит в том, что протон, обладая той же самой кинетической энергией, что и электрон, движется гораздо медленнее

относительно электронов атома и, следовательно, успевает передать им больший импульс, а значит, и большую энергию;

- для ультрарелятивистских $v \sim c$ частиц всё по-другому. Предлогарифмический сомножитель оказывается одинаковым, зато становится существенной зависимостью от $(1 - v^2/c^2)$ под логарифмом выражения (3.23). Поэтому при кинетической энергии электрона и протона, равной 10 ГэВ, ионизационные потери электрона всего в два раза превышают ионизационные потери протона, хотя их массы различаются в 2000 раз.

ГЛАВА 4.

Структура треков быстрых заряженных частиц.

Внутритрековые электроны

4.1. Сечение ионизации

Продолжим обсуждение столкновений тяжёлой заряженной частицы с зарядом z и кинетической энергией $W = mv^2/2$, быстро движущейся в газе из атомов с порядковым номером Z и концентрацией n атомов в единице объёма. Как и раньше, считаем электроны атомов неподвижными, поскольку скорость v налетающей частицы предполагается существенно большей характерной скорости v_B атомных электронов. Проходя расстояние $dx = vdt$, частица выбивает электроны из атомов, оказавшихся внутри цилиндра $\pi b^2 dx$ (см. рис. 3.2). Согласно уравнению (3.2), электроны, находящиеся внутри кольца $2\pi b db$ приобретают энергию ϵ

$$b^2 = \frac{m}{m_e} \frac{z^2 e^4}{W} \frac{1}{\epsilon} \quad \Rightarrow \quad b db = -\frac{m}{m_e} \frac{z^2 e^4}{W} \frac{d\epsilon}{\epsilon^2}.$$

Площадь $d\sigma_{ion} = 2\pi b db$ носит название *дифференциального сечения ионизации*. Для вычисления *полного* сечения ионизации $\sigma_{ion} = \int d\sigma_{ion} = \int 2\pi b db$ удобно перейти от переменной b к переменной ϵ .

Тогда выражение для σ_{ion} принимает вид:

$$\begin{aligned}\sigma_{ion}(W) &= \int_{\epsilon_{max}}^{I_1} d\sigma_{ion}(\epsilon) = \frac{\pi z^2 e^4}{W} \frac{m}{m_e} \left(\frac{1}{I_1} - \frac{1}{\mu W} \right) = \\ &= 4\pi a_B^2 \cdot \frac{z^2 Z R y^2}{W} \frac{m}{m_e} \left(\frac{1}{I_1} - \frac{1}{\mu W} \right),\end{aligned}\quad (4.1)$$

где

$$\epsilon_{max} \approx \frac{4mm_e}{(m + m_e)^2} W = \mu W, \quad \mu = \frac{4mm_e}{(m + m_e)^2}.$$

Формула (4.1) качественно правильно передает характер зависимости сечения ионизации σ_{ion} от порядкового номера Z ионизуемого атома (рис. 4.1) и энергии W налетающей частицы. Отметим, что энергия частицы

$$W_{max} = \frac{2I_1}{\mu} \approx \frac{2I_1 m}{4m_e},$$

отвечающая максимуму сечения, соизмерима с положением пика Брэгга, $W_{Br} \approx 2,7\langle I \rangle m / 4m_e$. Это есть проявление единой сущности рассматриваемых процессов.

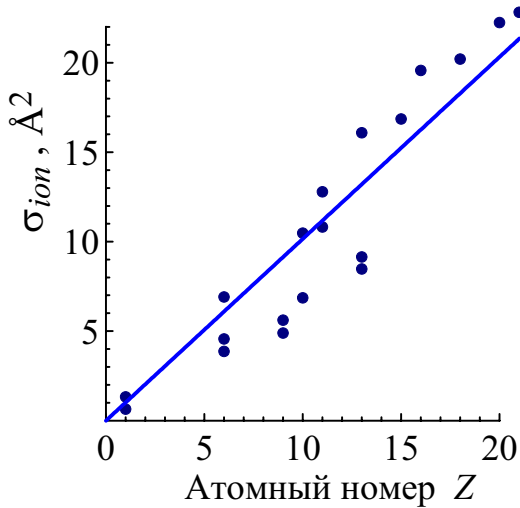


Рис. 4.1: Зависимость сечений ионизации атомов σ_{ion} , произведенной электронами с энергией 75 эВ, от атомного номера Z элемента [J. Otvos, D. Stevenson, J. Am. Chem. Soc., V. 78, P. 546 (1956)]

Зная сечение σ_{ion} и концентрацию n атомов, можно получить среднее расстояние l_{ion} между актами первичной ионизации:

$$l_{ion} = \frac{1}{n\sigma_{ion}}. \quad (4.2)$$

4.2. Энергетический спектр выбиваемых при ионизации электронов

Энергетический спектр $f(\epsilon)$ электронов, выбиваемых пролетающей ионизирующей частицей, получается на основе рассуждений, использованных в предыдущем разделе. Поскольку электроны, находящиеся на расстоянии от b до $b + db$ от траектории частицы, приобретают согласно (3.2) энергию ϵ , пропорциональную $1/b^2$, то число $f(\epsilon)d\epsilon$ таких электронов будет

$$f(\epsilon)d\epsilon \propto -2\pi b db \propto \frac{d\epsilon}{\epsilon^2}.$$

Тем самым $f(\epsilon) \propto \epsilon^{-2}$. Обычно энергетический спектр выбиваемых электронов представляют не как функцию переданной энергии ϵ , а как функцию от кинетической энергии $K = \epsilon - \langle I \rangle$, оставшейся у электрона после вылета из атома, т.е. $f(K) \propto (K + \langle I \rangle)^{-2}$. Здесь мы пренебрегли различием ионизационных потенциалов атомных электронов и предположили, что энергия связи всех Z электронов атома равна $\langle I \rangle$. Таким образом, с учетом условия нормировки $f(K)$:

$$\int_0^{\epsilon_{max} - \langle I \rangle} f(K) dK = 1$$

получаем

$$f(K) = \frac{\langle I \rangle}{1 - \langle I \rangle / \epsilon_{max}} \cdot \frac{1}{(K + \langle I \rangle)^2}. \quad (4.3)$$

Отсюда легко оценить среднюю кинетическую энергию электронов, выбиваемых непосредственно пролетающей ионизирующей ча-

стицей:

$$\bar{K} = \int_0^{\epsilon_{max} - \langle I \rangle} K \cdot f(K) dK = \langle I \rangle \left[\frac{\ln(\epsilon_{max} / \langle I \rangle)}{1 - \langle I \rangle / \epsilon_{max}} - 1 \right]. \quad (4.4)$$

Так, средняя кинетическая энергия, \bar{K} , электронов, выбиваемых ионизирующей частицей, движущейся в воде ($\langle I \rangle \approx 69$ эВ) со скоростью, равной одной десятой скорости света ($v \sim 0,1 \cdot c$) примерно равна $\bar{K} \sim 300$ эВ.

Этой энергии более чем достаточно, чтобы появившийся в результате “первичной” ионизации так называемый “вторичный” электрон вблизи места своего рождения выбил сколько-то электронов, в свою очередь способных совершить ещё несколько актов ионизаций. В итоге возникающий каскад ионизаций приводит к образованию “грозди” ион-электронных пар с кинетической энергией электронов, не превосходящей первого ионизационного потенциала молекул среды, $K \leq I_1$. Эти электроны уже не в состоянии производить дальнейшую ионизацию и возбуждать электронные уровни молекул. Такие электроны в дальнейшем мы будем называть *неионизирующими*. По причинам, с которыми познакомимся ниже, их выделяют в особую группу, ограничиваемую интервалом начальных энергий $E_{vib} < W < I_1$, где $E_{vib} \sim 0,1$ эВ – характерная энергия колебательного (*vibrational*) кванта молекулы. Электроны, кинетическая энергия которых лежит в интервале $3k_B T / 2 < W < E_{vib}$, называют *надтепловыми* (*epithermal*).

4.3. Средняя энергия образования ион-электронной пары

Итак, согласно изложенному в конце предыдущего раздела, оказывается, что помимо ионизации, производимой первичной ионизирующей частицей, имеет место “вторичная” ионизации, производимая выбитыми электронами последующих поколений. Неионизирующие электроны возникают главным образом в результате именно ионизаций, производимых “вторичными” электронами относительно низких энергий, не намного превышающих первый ионизационный потенциал I_1 молекул среды.

Оценим энергию W_{iep} , необходимую в среднем на образование одной ион-электронной пары. Очевидно, что она складывается из потенциала ионизации I_1 и средней кинетической энергии \bar{K} выбиваемого неионизирующего электрона. Для оценки \bar{K} воспользуемся формулой (4.4), в которой положим $\langle I \rangle \rightarrow I_1$, а ϵ_{max} будем считать пропорциональной величине ионизационного потенциала: $\epsilon_{max} = \alpha I_1$, где параметр α определим из фитирования данных, представленных на рис. 4.2, с помощью выражения

$$W_{iep} = I_1 + \bar{K} = I_1 \cdot \frac{\ln(\epsilon_{max}/I_1)}{1 - I_1/\epsilon_{max}} = I_1 \cdot \frac{\ln \alpha}{1 - 1/\alpha}. \quad (4.5)$$

Экспериментально величина средней энергии W_{iep} определяется посредством подсчета полного числа всех выбитых электронов частицей, влетевшей в среду с известной энергией. Подгонка данных, изображенных на рис. 4.2, с помощью формулы (4.5) даёт значение $\alpha \approx 6$, т.е. неионизирующие электроны порождаются в основном вторичными электронами с энергиями ниже $6I_1$. При этом

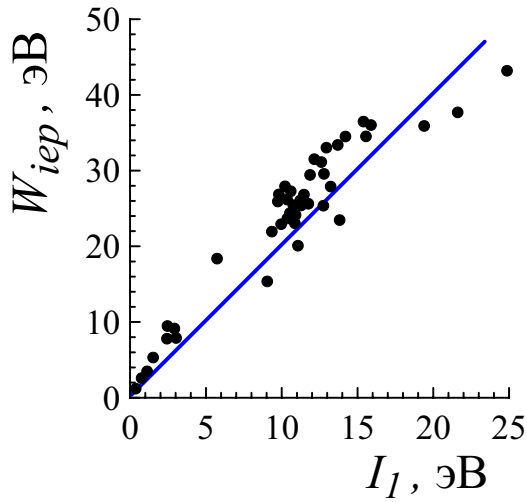


Рис. 4.2: Зависимость средней энергии W_{iep} образования ион-электронной пары в газообразных, жидких и твёрдых средах от величины первого ионизационного потенциала I_1 молекулы среды [7]

уравнение(4.5) сводится к виду

$$W_{iep} \approx 2I_1, \quad (4.6)$$

дающему удовлетворительную оценку энергии, идущей на образование одной ион-электронной пары в газообразных, жидких и твердых средах.

4.4. Структурные элементы трека ионизирующей частицы, формируемые вторичными электронами

Условимся называть электроны, выбиваемые из молекул среды быстрой ионизирующей частицей, “*вторичными*”, тогда как порождающую их быструю ионизирующую частицу, будем именовать “*первичной*” независимо от её природы. Из выражения (4.3) видно, что выбиваемые вторичные электроны характеризуются широким распределением по энергии.

Наиболее вероятная кинетическая энергия (~ 100 эВ) вторич-

ного электрона, порождаемого в ходе ионизационного торможения любой бомбардирующей частицей (её энергия и масса не столь существенны), вполне достаточна для того, чтобы выбитый электрон в свою очередь мог ионизовать ещё сколько-то молекул вблизи места своего образования.

Таким образом, быстрая заряженная частица создаёт на своём пути значительное число небольших групп ион-электронных пар, сосредоточенных в сфероидальных областях нанометровых размеров. Такие образования в радиационно-химической литературе получили не слишком подходящее название *шпор*.¹

Если вторичный электрон получает энергию где-то в интервале 0.2–1 кэВ, то он формирует крупную шпору, называемую *блбом* (*blob* – висящая капля, в данном случае сфероидальное скопление нанометровых размеров, содержащее до 10–40 ион-электронных пар).

Выбитые электроны с кинетической энергией больше 1 кэВ, носят название *δ-электронов*. Они способны производить вторичную ионизацию вне ствола трека породившей их ионизирующей частицы.

Оценим долю энергии, расходуемую быстрой ионизирующей частицей на выбивание *δ-электронов*. Выше было найдено выражение (3.3) для потерь энергии быстро летящей частицы при прохождении через тонкий слой dx вещества в результате столкновений с электронами среды в интервале всех возможных значений параметров удара от b_{min} до b_{max} . Теперь мы должны в (3.3) ограничить сверху максимальный параметр удара меньшим значением, b_δ , при котором переданная атомному электрону энергия $\epsilon_\delta \geq 1$ кэВ обеспечивает ему выход за пределы ствола трека бомбардирующей частицы. Таким образом, энергия бомбардирующей частицы, идущая

¹Название происходит от англ. *spur* – выступ, отросток, деталь, по форме напоминающие шпору на лапе петуха или на обуви.

на образование δ -электронов (при прохождении участка траектории dx), равна:

$$-\left.\frac{dW}{dx}\right|_{\delta} = n_e \int_{b_{min}}^{b_{\delta}} \epsilon_{tr}(b) 2\pi b db = n_e \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} \int_{\epsilon_{\delta}}^{2m_e v^2} \frac{d\epsilon}{\epsilon}. \quad (4.7)$$

Сопоставляя (4.7) с выражением (3.11), видим, что на образование δ -электронов уходит до половины энергии, теряемой первичной частицей. Например, доля энергии, которую тратит на образование δ -электронов α -частица, движущаяся в воде ($\langle I \rangle \sim 70$ эВ) со скоростью $v \sim 0.1c$ и энергией (5–9) МэВ, равна:

$$\frac{\left.\frac{dW}{dx}\right|_{\delta}}{\frac{dW}{dx}} = \frac{\ln \frac{2m_e v^2}{\epsilon_{\delta}}}{\frac{2m_e v^2}{\langle I \rangle}} \approx \frac{1}{2}. \quad (4.8)$$

4.5. Неионизирующие электроны. Время и длина термализации. Размеры шпор и блоков

В соответствии с данным выше определением неионизирующие электроны – это электроны с начальной кинетической энергией $W = m_e v^2 / 2$ (v – скорость трансляционного движения), не превосходящей первого ионизационного потенциала молекул среды. Эти электроны уже не в состоянии производить дальнейшую ионизацию и возбуждать электронные уровни молекул. Имеющуюся у них поначалу энергию неионизирующие электроны теряют в столкновениях с молекулами, возбуждая внутри- и межмолекулярные колебания. Кванты энергии, теряемые в таких столкновениях, сопоставимы с характерными величинами колебательных квантов $E_{vib} \sim 0,1$ эВ.

Они в тысячу раз меньше характерных энергий (порядка I_1), теряемых на электронную активацию молекул ионизирующими электронами. Столь малая величина E_{vib} приводит к тому, что время термализации неионизирующих электронов оказывается настолько значительным, что обеспечивает возможность этим чрезвычайно реакционноспособным частицам принимать активное участие в различных радиолитических превращениях.

Произведем оценки среднего времени и длины термализации неионизирующих электронов. Они существенно зависят от колебательных мод молекул среды и могут изменяться в широких пределах.

Свободный электрон с определённым значением импульса полностью делокализован. Он описывается соответствующим этому импульсу плоской волной. Находящийся в конденсированной среде термализованный квазисвободный электрон участвует в поляризационном взаимодействии со средой. Он рассеивается на молекулах, теряя или приобретая при этом энергию. Вследствие этого его импульс постоянно изменяется как по величине, так и по направлению. Такой электрон можно описывать волновым пакетом, делокализованным на расстояниях порядка его дебройлевской длины волны.

Для оценки скорости потерь энергии неионизирующего электрона с начальной энергией $W_0 < I_1$ и длины его термализации положим, что средняя длина свободного пробега, определяющая подвижность электрона, может быть аппроксимирована его дебройлевской длиной волны

$$\lambda = \frac{\hbar}{m_e v} = a_B \sqrt{\frac{Ry}{W}} \approx \frac{2}{\sqrt{W, \text{ эВ}}} , \text{ \AA}.$$

Для согласования с экспериментальными оценками примем, что

средняя длина свободного пробега электрона, l_{ph} , на которой он теряет энергию E_{vib} при столкновениях с фононами, есть $2\pi\lambda$. Тогда для скорости потерь энергии можем написать выражение:

$$-\left.\frac{dW}{dt}\right|_{vib} = \frac{vE_{vib}}{l_{ph}} = \frac{E_{vib}}{\pi\hbar} \cdot W. \quad (4.9)$$

Здесь $E_{vib} \sim 0,1$ эВ – характерная энергия колебательного кванта, и несколько произвольно

Решение уравнения (4.9) есть:

$$W(t) = W_0 \cdot e^{-t/\theta}, \quad (4.10)$$

где

$$\theta = \frac{\pi\hbar}{E_{vib}} \approx 2 \cdot 10^{-14} \text{ с}, \quad W_0 \approx 10 \text{ эВ}.$$

Определим время термализации электронов, t_{th} , как время, за которое их энергия сравнивается с тепловой,

$$W(t_{th}) = \frac{3k_B T}{2}.$$

Здесь $3k_B$ – константа Больцмана и T – абсолютная температура. Тогда при нормальных условиях ($k_B T = 0,025$ эВ)

$$t_{th} = \theta \cdot \ln \frac{2W_0}{3k_B T} \approx 10^{-13} \text{ с}. \quad (4.11)$$

Оценим теперь полный путь x_{th} , проходимый неионизирующим электроном за время его термализации. Для этого заменим производную по времени в уравнении (4.9) на производную по длине пути, $d/dt = v \cdot d/dx$, учитывая, что $v = \sqrt{2W/m_e}$. Получаем:

$$-\left.\frac{dW}{dt}\right|_{vib} = \frac{E_{vib}}{2\pi a_B} \sqrt{\frac{W}{\text{Ry}}} \Rightarrow \sqrt{W_0} - \sqrt{W(x)} = \frac{E_{vib}}{4\pi a_B} \frac{x}{\sqrt{\text{Ry}}}. \quad (4.12)$$

Полагая конечную энергию электрона равной $W(x_{th}) = 3k_B T/2$ и считая $W_0 \gg W(x_{th})$, находим полную длину термализации

$$x_{th} \approx 4\pi a_B \frac{\sqrt{RyW_0}}{E_{vib}} \sim 10^3 \text{ \AA}. \quad (4.13)$$

Отметим, что x_{th} есть полная длина пути, которую электрон проходит в ходе термализации, а не величина его смещения (r_{th}) от молекулы, из которой он был выбит. Подчеркнем, что x_{th} намного превосходит длину рассеяния электрона, которая была принята равной дебройлевской длине волны электрона. Следовательно, движение неионизирующего электрона носит *диффузионный характер*. Математически это означает, что если электрон в момент времени $t = 0$ начал свое движение из точки $r = 0$, то в момент времени t плотность вероятности $P(r, t)$ его обнаружения в точке, отстоящей от начала координат на расстоянии r , даётся известным из теории диффузии выражением:

$$P(r, t) = \frac{1}{(4\pi D_e t)^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{4D_e t}\right), \quad (4.14)$$

где D_e – коэффициент диффузии электрона. Его можно оценить как

$$D_e \approx \frac{v\lambda}{3} = \frac{\hbar}{3m_e} \approx 0,3 \frac{\text{см}^2}{\text{с}}. \quad (4.15)$$

Экспериментальные оценки коэффициентов диффузии квазисвободного электрона получают из значений его подвижности,

$$\mu_e = \frac{eD_e}{k_B T}.$$

Пока они имеются только для отдельных жидких углеводородов (неопентана и тетраметилсилана), спиртов (изопропанол), благородных жидкостей (Ar, Kr, Xe) и кристаллического льда. Подвиж-

ность электрона в сфероидальных углеводородах составляет около $100 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, в сжиженных Ar, Kr, Xe – $10^3 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, в изопропанолe (вблизи точки плавления) – $35 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, а во льду – $25 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [3, 4]. Определенные отсюда значения коэффициента диффузии D_e электрона составляют: $2,6 \text{ см}^2/\text{с}$ для алканов, $0,9 \text{ см}^2/\text{с}$ для изопропанола и $\sim 0,6 \text{ см}^2/\text{с}$ для льда. Они более или менее удовлетворительно согласуются с нашей оценкой (4.15). Заметим, что большие значения $D \sim 10 \text{ см}^2/\text{с}$ в сжиженных благородных газах обязаны эффекту Рамзауэра.

Зная D_e , находим среднеквадратичное смещение неионизирующего электрона за время его термализации:

$$\langle r_{th}^2 \rangle = \int_0^\infty P(r, t_{th}) 4\pi r^2 dr = 6D_e t_{th} = \frac{6\hbar t_{th}}{m_e}. \quad (4.16)$$

Подставляя в (4.16) значения t_{th} из (4.11) получаем, что $\sqrt{\langle r_{th}^2 \rangle} \approx 100 \text{ Å}$.

Подчеркнём, что выражение (4.16) даёт верхнюю границу длины термализации неионизирующего электрона. При его выводе не принималось во внимание притягивающее действие на термализующийся электрон со стороны его противоиона. В шпорах, содержащих лишь несколько ион-электронных пар, влияние кулоновского поля ионов простирается на расстояние, ограничиваемое радиусом захвата $r_c \approx 140 \text{ Å}$ (см. ниже), заметно превышающим $\sqrt{\langle r_{th}^2 \rangle} \approx 100 \text{ Å}$. В блобах и колонках ионизаций, в условиях локальной электронейтральности воздействие электрического поля незначительно. Там имеет место амбиполярная диффузия (см. ниже), однако при этом смещения электронов лимитируются коэффициентом D_{amb} , на порядки меньшим D_e ($D_{amb} \sim 10^{-4} D_e$). Поэтому можно полагать, что геометрические размеры блобов соизмеримы с размерами шпор.

4.6. Строение треков быстрых заряженных частиц

Выше мы установили, что быстрая заряженная частица, попав в среду, теряет до половины своей кинетической энергии в редких лобовых столкновениях, сопровождающихся выбиванием электронов с начальной энергией ~ 1 кэВ и больше. Это так называемые δ -электроны. Они образуют “ветви” ионизаций, отходящие от траектории первичного электрона (рис. 4.3).

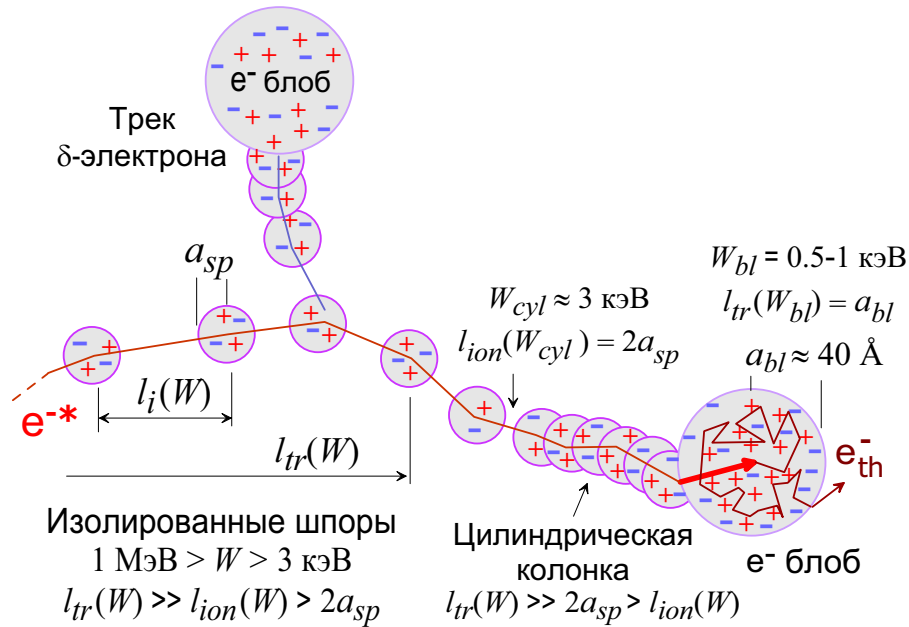


Рис. 4.3: Схема трека быстрого электрона в конденсированных диэлектрических средах. Плюсы и минусы изображают ионы и электроны. Остальные обозначения обсуждаются в тексте. Типичный пробег электрона с начальной энергией порядка 1 МэВ около 1 мм, а время формирования трека составляет примерно 10 пс

Вторая половина кинетической энергии частицы расходуется в многочисленных скользящих столкновениях с молекулами. Разброс потерь энергии в каждом таком столкновении (электронной активации) составляет $\approx 20-100$ эВ. При этом порождается от одной до пяти ион-электронных пар внутри некоторой сферической на-

нообласти. Такую компактную группу ион-электронных пар называют *шпорой*. Её размер, a_{sp} , определяется среднеквадратичным смещением электрона (4.16), порождающего шпору, до завершения процесса его термализации. В качестве оценки a_{sp} мы примем $2a_{sp} \approx \sqrt{\langle r_{th}^2 \rangle} \approx 100 \text{ \AA}$.

Пока кинетическая энергия W первичного электрона заметно превосходит значение $W_{cyl} \approx 3 \text{ кэВ}$, – энергию, начиная с которой образуется цилиндрическая колонка ионизаций, – среднее расстояние $l_{ion}(W)$ между двумя последовательными актами ионизации существенно превышает размер шпоры $2a_{sp}$. При этом шпоры оказываются хорошо изолированными друг от друга. На этом этапе торможения движение первичного электрона можно определить как квазипрямолинейное. Это связано с тем, что расстояние $l_{ion}(W)$ между соседними ионизациями оказывается меньше *транспортной длины* $l_{tr}(W)$ электрона. Последняя определяется как среднее смещение, пройденное электроном в определенном направлении, до того как его вектор скорости изменит свое направление на 90° .

При меньших энергиях электрона $W_{bl} < W < W_{cyl}$, когда расстояние $l_{ion}(W)$ между производимыми им ионизациями становится меньше линейного размера шпоры, a_{sp} , а транспортная длина $l_{tr}(W)$ еще заметно превышает l_{ion} , шпоры начинают перекрываться без заметного искривления траектории электрона: образуется *цилиндрическая колонка ионизаций*. Затем, когда энергия бомбардирующего электрона становится меньше энергии образования блоба, $W_{bl} \sim 0.5\text{--}1 \text{ кэВ}$), характер движения электрона становится диффузионным (количественный критерий сформулирован ниже). Электрон часто меняет направление своего импульса вследствие упругих столкновений и ионизации окружающих его молекул. Этот конечный участок трека, когда $W < W_{bl}$ называют *блобом*. Он ха-

рактизуется наибольшей плотностью ионизаций. Если принять, что средняя энергия образования одной ион-электронной пары есть $W_{ier} \approx 20$ эВ, то, разделив $W_{bl} \sim 500$ эВ на эту энергию, мы найдем, что общее число ион-электронных пар в крупном блобе $n_0 = W_{bl}/W_{ier} \approx 30$.

Для разных видов излучений процентное распределение энергии, расходуемое на образование шпор, блобов и коротких треков различно. Оценки показывают, что в случае γ -излучения ^{60}Co (средняя энергия генерируемых им электронов равна 0,44 МэВ) 24 % энергии тратится на образование коротких цилиндрических треков, а на генерацию сфероидальных шпор и блобов – 64 % и 12 % энергии соответственно. Отсюда следует, что основная масса ионов, создаваемых электронами, обладающими энергиями более 50 кэВ, сосредоточена в изолированных сферических шпорах и блобах.

Треки тяжёлых плотно ионизирующих частиц (протонов отдачи, α -частиц, осколков деления) характеризуются теми же структурными элементами, что и треки быстрых электронов. Средняя энергия, теряемая при столкновении тяжёлой частицей, примерно такая же, что и для быстрых электронов при существенно более высокой ионизирующей способности. Поэтому количество ионов, возникающих в цилиндрических участках треков тяжёлых частиц, гораздо больше числа ионов в сферических шпорах и блобах. Если в треках быстрых электронов с энергией примерно 1 МэВ около 80 % ионов возникают в изолированных шпорах и блобах, то в треках α -частиц картина обратная. С достаточно хорошим приближением треки α -частиц и осколков деления можно уподобить цилиндрическим колонкам с сосредоточенными внутри них ион-электронными парами, плотность которых медленно изменяется вдоль их длины.

Результаты вычислений показывают, что цилиндрический трек

тяжёлого иона состоит из сердцевин с радиусом около 15 \AA , плотно заполненной ион-электронными парами, и окружающей её разреженной оболочки, сформированной ионизациями, произведёнными вторичными электронами. Около 70 % полной энергии сильноионизирующей частицы поглощается в сердцевине трека. Трек осколка деления напоминает собой пару коаксиальных цилиндров (сердцевина и оболочка), тогда как менее сильноионизирующие частицы образуют треки очень сложной геометрии.

4.7. Модель квазисвободного электрона

Рассмотрим распространённую модель, описывающую поведение квазисвободного (quasifree) термализованного электрона e_{qf}^- в жидкой среде [B.E. Springett, J. Jortner, M. N. Cohen // J. Chem. Phys., V.48(6), P.2720 (1968)]. Она основана на известном в физике твёрдого тела приближении Вигнера–Зейтца (WS). В этом приближении по отношению к e_{qf}^- жидкость разбивается на эквивалентные сферические ячейки, ячейки Вигнера–Зейтца, с объёмом

$$\frac{4\pi R_{WS}^3}{3} = \Omega = \frac{M}{\rho N_A},$$

где R_{WS} так называемый радиус Вигнера–Зейтца, N_A – число Авогадро, M – молярная масса и ρ – плотность жидкости.

По аналогии с твёрдым телом, где кристаллический потенциал $V(\mathbf{r})$ является периодической функцией, волновые функции электронов имеют вид блоховских волн, будем считать, что и квазисвободный электрон в жидкости также описывается блоховской волно-

вой функцией вида

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \propto u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \int_{\Omega} u_{\mathbf{k}}^2(\mathbf{r})d^3r = 1,$$

где \mathbf{k} – волновой вектор (квазиимпульс) электрона, а $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ обладает той же периодичностью, что и кристаллический потенциал.

Волновая функция $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ электрона удовлетворяет уравнению Шредингера

$$\hat{H}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V(\mathbf{r}),$$

в котором $E_{\mathbf{k}}$ – энергия электрона, а Δ – оператор Лапласа.

В наини́зшем, основном состоянии (при $T = 0$) волновой вектор электрона k равен нулю. Поэтому волновая функция e_{qf}^- редуцируется в $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rightarrow u_0(\mathbf{r})$, а само уравнение Шредингера превращается в:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta u_0 + V(\mathbf{r})u_0 = E_0u_0. \quad (4.17)$$

Здесь энергия основного состояния e_{qf}^- обозначена символом E_0 , хотя её общепринятое обозначение в радиационной химии есть V_0 .

Конкретизируем вид граничных условий для u_0 и потенциала $V(\mathbf{r})$. В приближении Вигнера–Зейтца считается, что центральную часть каждой ячейки занимает одна молекула среды, точнее, соответствующий ей изоэлектронный (с таким же числом электронов) атом. Его сферическая сердцевина, $r < l_c$ с радиусом l_c , называемым радиусом ко́ра (от англ. *core*), как бы непроницаема для квазисвободного электрона. Все дискретные низколежащие энергетические состояния вблизи ядра заняты электронами молекулы, поэтому избыточному электрону приходится либо занимать высоколежащее (по энергии) состояние (которого может и не существовать), ли-

бо растолкать молекулы и локализоваться в межкоровом пространстве. По существу, это есть проявление *обменного отталкивания* e_{qf}^- от электронных оболочек молекул. Обменное отталкивание может быть аппроксимировано бесконечно высоким отталкивательным потенциальным барьером, не пропускающим e_{qf}^- в центральную область ячейки Вигнера–Зейтца, $r < l_c$. Поэтому в этой области волновая функция u_0 квазисвободного электрона полагается равной нулю, т.е. в каждой ячейке Вигнера–Зейтца e_{qf}^- оккупирует только её наружный слой $l_c < r < R_{WS}$.

С другой стороны, поскольку функция u_0 должна быть одинаковой во всех ячейках (периодической), то на границе ячейки, $r = R_{WS}$, её производная должна равняться нулю. Тем самым мы приходим к следующим граничным условиям для волновой функции квазисвободного электрона в основном состоянии:

$$u_0(r \leq l_c) = 0, \quad \left. \frac{du_0(r)}{dr} \right|_{r=R_{WS}} = 0. \quad (4.18)$$

Потенциальная энергия $V(r)$ квазисвободного электрона складывается из энергии его обменного отталкивания от k -орбитальных электронов и энергии поляризационного взаимодействия, U_p , с окружающей ячейку средой. В свою очередь, энергия U_p записывается в виде суммы двух вкладов:

$$U_p = U_p^{ext} + \langle U_p^{int} \rangle.$$

Первый — U_p^{ext} — описывает взаимодействие электрона со средой вне WS-ячейки, в которой находится электрон. Вторым — $\langle U_p^{int} \rangle$ — отвечает взаимодействию электрона с молекулой, находящейся в той же самой ячейке, что и он сам.

Для оценки U_p^{ext} считаем, что e_{qf}^- создает вокруг WS-ячейки центрально-симметричное электрическое поле

$$\mathbf{E}(r) = -\frac{e\mathbf{r}}{\varepsilon_\infty r^3},$$

где ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость среды. Поскольку время пребывания e_{qf}^- в данной WS-ячейке много меньше времени дипольной релаксации молекул, e_{qf}^- может индуцировать только электронную поляризацию среды. Энергия этого электрического поля равна

$$\int_{R_{WS}}^{\infty} \frac{\mathbf{E}\mathbf{D}}{8\pi} 4\pi r^2 dr = \frac{e^2}{2\varepsilon_\infty R_{WS}}. \quad (4.19)$$

Аналогичная величина в вакууме была бы равна

$$\int_{R_{WS}}^{\infty} \frac{\mathbf{D}^2}{8\pi} 4\pi r^2 dr = \frac{e^2}{2R_{WS}}. \quad (4.20)$$

Разность этих выражений даёт искомую величину:

$$U_p^{ext} = -\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_\infty}\right) \frac{e^2}{2R_{WS}}. \quad (4.21)$$

Полученное соотношение напоминает борновскую формулу для изменения свободной энергии однозарядного иона радиуса R_{WS} при переходе из вакуума в диэлектрическую неполярную среду.

Энергия U_p^{int} есть взаимодействие квазисвободного электрона e_{qf}^- с молекулой, находящейся с ним в одной и той же WS-ячейке. Для оценки этой величины будем считать, что электрон создаёт в центре молекулы (в начале координат $r = 0$) поле $\mathbf{D} = -e\mathbf{r}/r^3$, которое приводит к электронной поляризации молекулы:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{D} = -\alpha \frac{e\mathbf{r}}{r^3},$$

где α – электронная поляризуемость молекулы, связанная с высокочастотной диэлектрической проницаемостью среды, ε_∞ , соотношением Лоренц–Лорентца:

$$\frac{4\pi\alpha n}{3} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}, \quad (4.22)$$

а $n = 1/\Omega$ – концентрация молекул.

Соответствующая энергия поляризационного взаимодействия этой молекулы и электрона, находящегося в точке \mathbf{r} , есть $U_p^{int}(\mathbf{r})$:

$$U_p^{int}(\mathbf{r}) = - \int_0^{\mathbf{E}} \mathbf{P} d\mathbf{E} = - \frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}}{2} = - \frac{\alpha e^2}{2r^4}. \quad (4.23)$$

Усредняя эту величину по всем положениям электрона, получаем:

$$\langle U_p^{int} \rangle = - \int_{l_c}^{R_{ws}} \frac{\alpha e^2}{2r^4} |u_0(r)|^2 4\pi r^2 dr. \quad (4.24)$$

Таким образом мы приходим к следующей аппроксимации потенциальной энергии квазисвободного электрона в среде:

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r < l_c, \\ U_p = U_p^{ext} + \langle U_p^{int} \rangle, & l_c < r < R_{ws}. \end{cases} \quad (4.25)$$

Этот сферически симметричный потенциал типа бесконечно глубокой потенциальной ямы и фигурирует в уравнении Шредингера (4.17), описывающим квазисвободный электрон (рис. 4.4).

С учётом граничных условий (4.18) простой проверкой можно убедиться, что волновая функция электрона имеет вид:

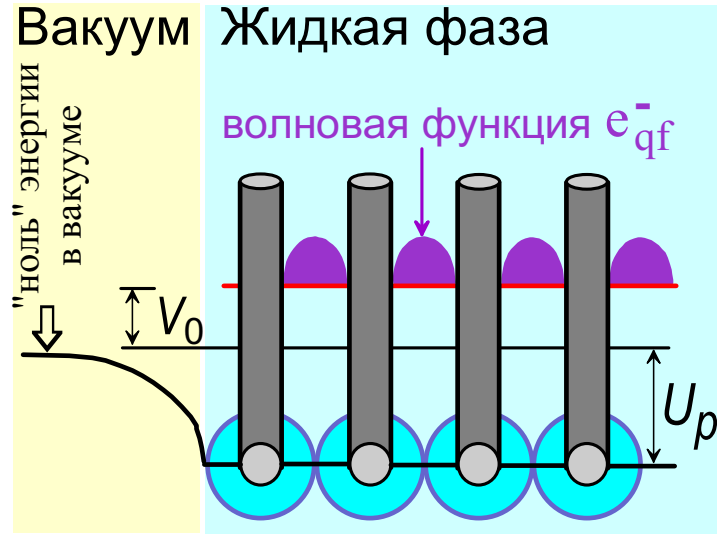


Рис. 4.4: Энергетическая диаграмма состояния квазисвободного электрона в жидкости

$$u_0(r) = \begin{cases} 0, & r < l_c, \\ \sqrt{A} \cdot \frac{\sin(\kappa(r - l_c))}{\kappa r}, & l_c < r < R_{WS}, \end{cases} \quad (4.26)$$

$$A = \frac{\kappa^3}{2\pi} \cdot \frac{1}{\kappa(R_{WS} - l_c) - \frac{1}{2} \sin 2\kappa(R_{WS} - l_c)}.$$

Входящий сюда параметр κ определяет величину “нулевой кинетической энергии электрона”, $K = \hbar^2 \kappa^2 / 2m$. Он находится из соотношения:

$$\kappa R_{WS} = \text{tg } \kappa(R_{WS} - l_c). \quad (4.27)$$

Тогда энергия основного состояния квазисвободного электрона принимает вид (напомним, что ее общепринятое обозначение есть V_0):

$$E_0 \equiv V_0 = K + U_p^{ext} + \langle U_p^{int} \rangle. \quad (4.28)$$

Варьированием величины радиусов ко́ров молекул (в сущности l_c – это неопределённый параметр модели) можно добиться согла-

сия теоретических и экспериментальных значений V_0 в разных жидких средах. Полученные при этом значения радиусов ко́ров молекул приведены на рис. 4.5.

Подводя итог, отметим, что энергия квазисвободного термализованного электрона понижается за счёт поляризационного взаимодействия со средой и повышается за счёт обменного отталкивания от ко́ров молекул жидкости. Поэтому результирующая величина полной энергии электрона V_0 (работы входа e_{qf}^- в жидкость) может быть как положительной, так и отрицательной.

Для маленьких молекул энергия V_0 должна быть скорее положительной (доминирует вклад кинетической энергии), а для больших – отрицательной. Такой характер изменения V_0 подтверждает рис. 4.6.

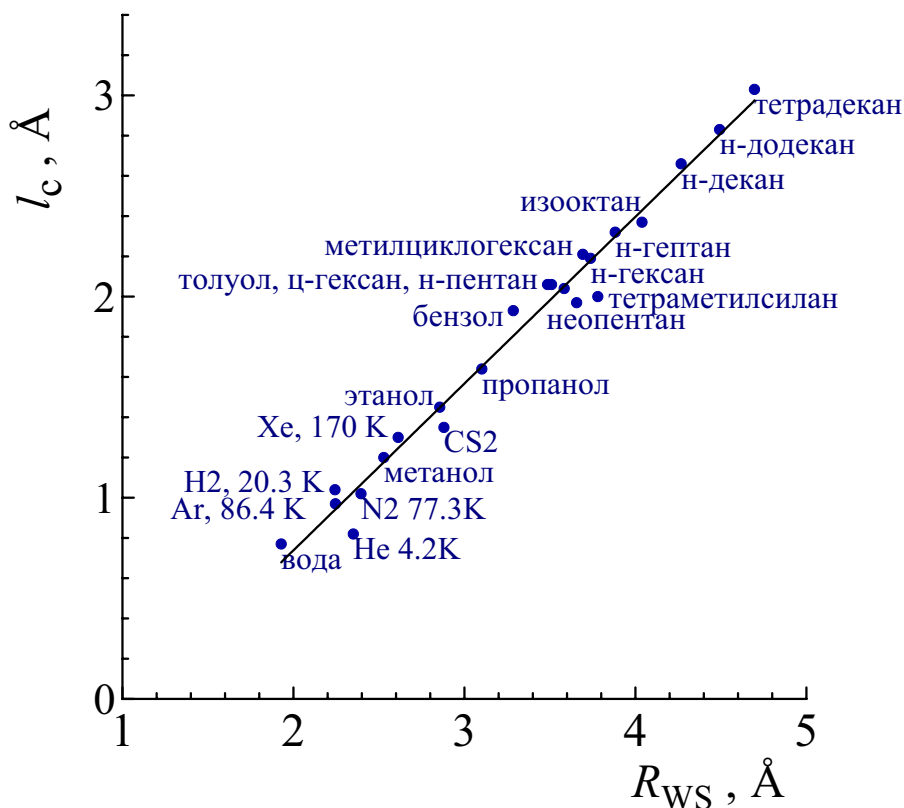


Рис. 4.5: Зависимость радиуса ко́ра различных молекул от радиуса Вигнера–Зейтца

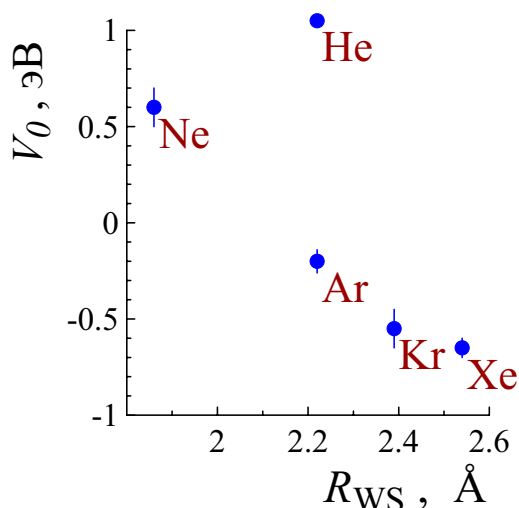


Рис. 4.6: Зависимость энергии V_0 основного состояния квазисвободного электрона в сжиженных благородных газах от радиуса Вигнера–Зейтца.

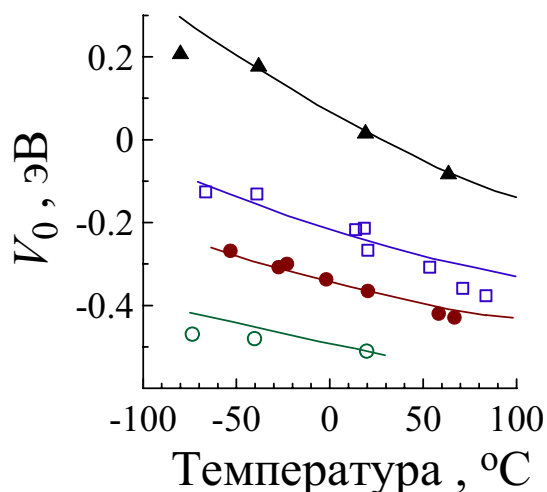


Рис. 4.7: Температурная зависимость энергии V_0 основного состояния квазисвободного электрона в некоторых углеводородах: \blacktriangle – н-гексан, \square – 2,2,4-триметилпентан, \bullet – 2,2,4,4-тетраметилпентан, \circ – тетраметилсилан

Разница величин V_0 для He и Ar с близкими радиусами R_{WS} обязана различию в значениях поляризуемостей этих атомов (диэлектрическая проницаемость у He равна 1,05, у Ar – 1,52).

С ростом температуры плотность жидкостей, как правило, убывает, а R_{WS} увеличивается. Это главный фактор, определяющий температурную зависимость V_0 . При этом убывание кинетической энергии K доминирует над убыванием отрицательного поляризационного вклада в V_0 . Поэтому в целом энергия квазисвободного электрона как функция температуры уменьшается. Для углеводородов этот эффект проиллюстрирован на рис. 4.7.

4.8. Судьба квазисвободного электрона: локализация, сольватация, захват акцептором

Судьба возникшего квазисвободного электрона зависит от соотношения противоборствующих сил обменного отталкивания, поляризационного притяжения и поверхностного натяжения, а также энергии сродства к электрону у молекул, составляющих среду. Например, электронам в жидком аргоне хватает даже незначительного избытка кинетической энергии по сравнению с тепловой, чтобы преодолевать потенциальные барьеры. Напротив, в жидком гелии электроны локализуются в полостях вследствие ничтожно малой поляризуемости и поверхностной энергии гелия. Аналогично, близкое действующее отталкивание доминирует и приводит к локализации электрона в жидкостях, молекулы которых построены из атомов H, C, N, O, образующих насыщенные связи. Молекулы органических галоидных соединений (C_6H_5Cl), а также ненасыщенных, в том числе карбонилы ($H_2C=O$, $(CH_3)_2C=O$), находясь в жидкой фазе, присоединяют медленные электроны, образуя анионы.

Отметим, что кинетическая энергия электрона при его локализации отнюдь не уменьшается до тепловой. Напротив, квазисвободный электрон, попадая в потенциальную яму, образованную соседними молекулами, сохраняет “нулевую” кинетическую энергию, зависящую от природы и параметров ловушки, в которой произошла локализация. Линейный размер типичной ловушки (полости свободного объёма), очевидно, соизмерим с радиусом R_{WS} молекул, т.е. 2–4 Å (пусть $R_{WS} \approx 2$ Å). Если глубина потенциальной ямы достаточно большая, а её форма – сферически симметричная, то нулевая

кинетическая энергия электрона в такой ловушке окажется равной примерно

$$Ry \frac{a_B^2}{R_{WS}^2} \approx 1 \text{ эВ.}$$

С появлением атомной и ориентационной поляризации среды потенциальная яма локализованного электрона углубляется. Если близкое действующее отталкивание электроном молекул вызовет расширение полости, то оно приведёт к дополнительному уменьшению потенциальной энергии электрона.

В неупорядоченных полярных и некоторых неполярных средах, состоящих из молекул с отрицательным электронным сродством (вода, спирты, амины, ряд насыщенных углеводородов и др.), локализованный электрон превращается в *сольватированный электрон* (e_s^-): в жидкостях за время 10^{-12} – 10^{-11} с, в замороженных стеклах – за время от 10^{-10} (270 К) до 10^{-6} с (77 К). Если сольватация происходит в водной среде, электрон называют *гидратированным* (e_{aq}^-). Сольватированным становится электрон, захваченный уже существующей ловушкой, образованной группой подходяще ориентированных молекул среды, или ловушкой, созданной под воздействием электрического поля самого электрона.

Основное различие между глубиной потенциальных ям для сольватированных электронов в полярных и неполярных жидкостях обусловлено различием в ориентационной поляризации. Ориентационная поляризация в жидкости типа гексана существенна только в той мере, в какой анизотропна поляризуемость молекул.

Несмотря на многочисленные попытки, до сих пор не удалось создать количественно правильную модель сольватированного электрона. Качественная же картина такова. При сольватации избыточного электрона в полярной жидкости возникает нанополость из-за

обменного взаимодействия этого электрона с электронными оболочками молекул, а также ориентация дипольных моментов молекул вокруг электрона. Сольватированный электрон занимает нанополость с размерами больше, чем нормальное межмолекулярное пространство (рис. 4.8).

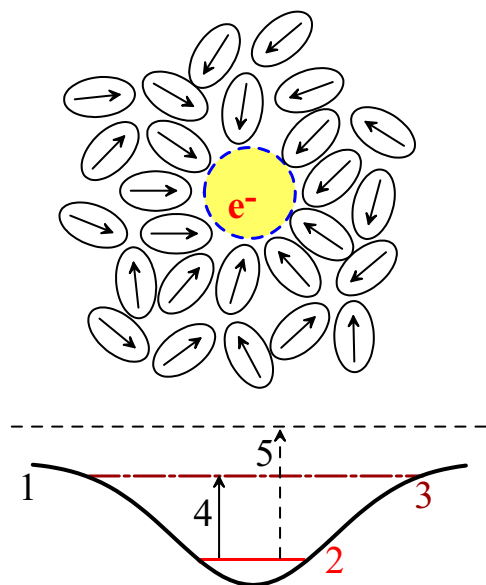


Рис. 4.8: Сольватация электрона в полярной жидкости: 1 – потенциальная яма, образованная вокруг e^- ; 2 и 3 – основной и возбуждённый энергетические уровни; 4 – оптический переход на дискретный уровень; 5 – оптический переход в непрерывный спектр

Это отчётливо проявляется, например, когда в жидком аммиаке растворяют щелочные металлы. При этом происходит диссоциация щелочного металла: $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$. В результате образуются растворы, которые проводят электрический ток так же хорошо, как и водные растворы солей. Процесс растворения сопровождается аномально большим увеличением парциального мольного объёма растворённого вещества. Увеличение объёма в основном обязано появлению сольватированных электронов, мольный объём которых примерно в три раза больше, чем у молекул растворителя. Отсюда ясно, что сольватированный электрон создаёт вокруг себя нанополость (“нанопузырёк”) значительных размеров.

Возникновение нанополости есть следствие влияния короткодействующих сил отталкивания и “нулевого” давления электрона. Часть

электронной плотности распространяется и на окружающие полости меньших размеров. Среда вокруг полостей поляризована и сжата далекодействующими силами притяжения (электрострикция).

Итак, двигаясь в полярной среде, квазисвободный электрон поляризует своё окружение. Если поляризация слабая, то она не способна привести к локализации электрона. Случай слабой связи реализуется, например, в ионных кристаллах. Когда же поляризация сильная, электрон из делокализованного состояния переходит в локализованное, т.е. самозахватывается созданной им самой поляризацией. Такое состояние электрона носит название *поляронного*. Оно может реализоваться в сильно полярных средах: полярных жидкостях и биомакромолекулах. Рассмотрим формирование поляронного состояния электрона.

4.9. Поляронная модель сольватированного электрона

При ионизационном торможении быстрой частицы около половины всех выбиваемых электронов из молекул среды, имеют скорость, меньше скорости валентных электронов, $2 \cdot 10^8$ см/с. Спустя 10^{-14} - 10^{-13} с почти все выбитые результате ионизаций электроны становятся тепловыми и обладают скоростью около 10^7 см/с. Создаваемое ими электрическое поле экранируется поляризацией молекул среды. Прежде всего поляризуются электронные оболочки молекул, так как скорости их электронов превосходят скорость движения теплового электрона. Типичные времена возникновения электронной поляризации среды – доли фемтосекунды (10^{-15} с), тогда как характерные времена образования ориентационной поляризации

(ориентации полярных групп молекул) на два-три порядка больше и составляют пикосекунды (10^{-12} с).

В полярных средах в результате возникновения спонтанной поляризации среды квазисвободный электрон может перейти в связанное автолокализованное состояние. Инерционная поляризация среды может приводить к возникновению потенциала, связывающего локализованный электрон в некотором месте среды, трансформируя его в малоподвижное сольватированное состояние. Такое состояние электрона называют *поляронным* [С.И. Пекар “Исследования по электронной теории кристаллов”, ГИТТЛ, Москва, Ленинград, 1951].

Проведем оценки основных параметров этого состояния. Пусть электрон в поляронном автолокализованном состоянии описывается простейшей волновой функцией вида

$$\psi(r) = \frac{e^{-r/a}}{\sqrt{\pi a^{3/2}}}, \quad \int |\psi(r)|^2 d^3r = 1, \quad (4.29)$$

где a – варьируемый параметр, характеризующий “размер” области локализации электрона, r – расстояние до мгновенного положения электрона, отсчитанное от центра его локализации. Величина a будет определена в ходе вариационной процедуры, минимизирующей полную энергию полярона (т.е. системы из электрона и поляризуемой им среды).

Гамильтониан системы состоит из оператора кинетической энергии K электрона и энергии U_p его поляризационного взаимодействия со средой

$$H = K + U_p = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + U_p. \quad (4.30)$$

В свою очередь, энергия поляризационного взаимодействия может

быть выражена через инерционную поляризацию среды $\mathbf{P}_{in}(r)$ и индукцию $\mathbf{D}(r)$ электрического поля электрона:

$$U_p = - \int_0^\infty \mathbf{P}_{in}(r) \mathbf{D}(r) d^3r. \quad (4.31)$$

Согласно теореме Гаусса² фигурирующая здесь индукция $\mathbf{D}(r)$ связана с волновой функцией электрона следующим образом:

$$\mathbf{D}(r) = -\frac{e_{eff}(r) \cdot \mathbf{r}}{r^3}, \quad e_{eff}(r) = e \int_0^r |\psi|^2(r) d^3r, \quad e > 0. \quad (4.32)$$

По существу $\mathbf{D}(r)$ есть создаваемое электроном электрическое поле, усредненное по его движению. Это поле поляризует среду. Возникающая поляризация может быть приближённо найдена из известных соотношений электростатики:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}, \quad \mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}, \quad \mathbf{P} = \mathbf{P}_{in} + \mathbf{P}_{el}. \quad (4.33)$$

Здесь \mathbf{P}_{el} и \mathbf{P}_{in} – электронная и инерционная поляризуемости среды, которые можно записать так:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \mathbf{D}, \quad (4.34)$$

$$\mathbf{P}_{el} \approx \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_\infty}\right) \mathbf{D}, \quad \mathbf{P}_{in} = \mathbf{P} - \mathbf{P}_{el} \approx \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) \mathbf{D},$$

где ε и ε_∞ – статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости среды. Такое разделение полной поляризации на электронную и инерционную составляющие не является вполне строгим. Это связано с тем, что в полярной среде электронная поляризация не

²Поток электрического поля через замкнутую поверхность (в нашем случае через сферу радиуса r) равен электрическому заряду, $e_{eff}(r)$, заключенному внутри этой поверхности.

полностью отслеживает мгновенное положение электрона так, как это предполагается в (4.34). Дело в том, что инерционная поляризация, не успевая отслеживать мгновенное положение e^- , имеет радиальное направление. Вклад в локальное поле от инерционной поляризации также будет радиальным. Поэтому получается, что электронная поляризация не направлена точно на мгновенное положение электрона. В настоящем рассмотрении этот эффект не учитывается.

Подставляя (4.34) и (4.32) в (4.31), получим

$$U_p = -\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \int \mathbf{D}^2(r) d^3r = -\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \int_0^\infty \frac{e_{eff}^2(r)}{r^2} dr. \quad (4.35)$$

Полная энергия E_{tot} сольватированного электрона складывается из энергии потенциального взаимодействия U_p и его кинетической энергии, среднее значение которой в состоянии $\psi(r)$ (4.29) есть:

$$\langle K \rangle = - \int \psi \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi d^3r, \quad (4.36)$$

где Δ – оператор Лапласа.

В сферически симметричном случае воздействие радиальной части Δ_r оператора Лапласа на волновую функцию (4.29) сводится к

$$\Delta_r \psi(r) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} \left(r \frac{e^{-r/a}}{\sqrt{\pi} a^{3/2}} \right) = \frac{1}{\sqrt{\pi} a^{3/2}} \left(\frac{1}{a^2} - \frac{2}{ar} \right) e^{-r/a}. \quad (4.37)$$

Тогда

$$\langle K \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\infty \frac{e^{-r/a}}{\sqrt{\pi} a^{3/2}} \left(\frac{1}{a^2} - \frac{2}{ar} \right) \frac{e^{-r/a}}{\sqrt{\pi} a^{3/2}} \cdot 4\pi r^2 dr = \text{Ry} \cdot \frac{a_B^2}{a^2}. \quad (4.38)$$

Для нахождения поляризационной энергии U_p найдём сначала величину эффективного заряда $e_{eff}(r)$:

$$\begin{aligned}
e_{eff}(\rho = r/a) &= e \int_0^r |\psi|^2 d^3r = \frac{e}{2} \int_0^{2\rho} e^{-x} x^2 dx = \\
&= e \left[1 - (1 + 2\rho + 2\rho^2) e^{-2\rho} \right].
\end{aligned} \tag{4.39}$$

Подставляя выражение (4.39) в (4.35), находим энергию поляризационного взаимодействия электрона со средой:

$$U_p = -\frac{e^2}{a} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \int_0^\infty \left[\frac{1 - (1 + 2\rho + 2\rho^2)e^{-2\rho}}{\rho} \right]^2 d\rho. \tag{4.40}$$

Фигурирующий здесь интеграл берётся численно и равен 0,625. С учётом этого поляризационная энергия U_p приобретает вид:

$$U_p = -\gamma \text{Ry} \cdot \frac{2a_B}{a}, \quad \gamma = 0.625 \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon} \right), \tag{4.41}$$

а полная энергия сольватированного электрона

$$E_{tot}(a) = \langle K \rangle + U_p = \text{Ry} \left(\frac{a_B^2}{a^2} - 2\gamma \frac{a_B}{a} \right). \tag{4.42}$$

Очевидно, что минимум полной энергии достигается при

$$a = \frac{a_B}{\gamma} = \frac{a_B}{0.625} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon} \right)^{-1}.$$

При этом радиус $\langle r \rangle$ полярона оказывается равным

$$\langle r \rangle = \int r |\psi(r)|^2 d^3r = 4a \int_0^\infty \rho^3 e^{-2\rho} d\rho = \frac{3a}{2} \rightarrow \frac{3a_B}{2\gamma}, \tag{4.43}$$

а его полная энергия

$$E_{tot} \left(a = \frac{a_B}{\gamma} \right) = -\gamma^2 \text{Ry}. \quad (4.44)$$

Главные “пробные камни” поляронной модели сольватированного электрона – результаты вычисления с её помощью радиуса сольватированного электрона и энергии E_{max} , дающей положение максимума его оптического спектра поглощения. Для многих жидких и стеклообразных сред оба параметра известны из экспериментов.

В качестве иллюстрации на рис. 4.9 изображены спектры оптического поглощения гидратированного электрона в воде при разных температурах.

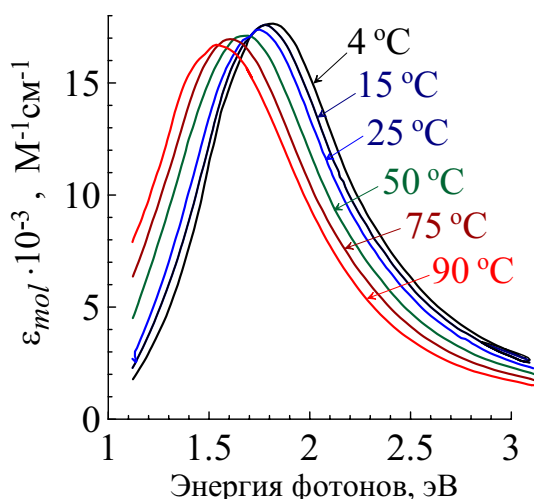


Рис. 4.9: Оптические спектры поглощения гидратированного электрона в воде. Показаны энергетические зависимости молярных коэффициентов экстинкции, ε_{mol} , при разных температурах [10]

Видно, что с повышением температуры максимум поглощения смещается в область более низких энергий. Вместе с этим происходит уширение спектров, которое, вероятно, обязано различию в конфигурациях параметров ловушек гидратированных электронов. Сопоставим следующий из (4.43) радиус полярона с найденным из анализа химических реакций радиусом гидратированного электрона [3, 10].

Для воды при комнатной температуре показатель преломления

$n = 1,33$, высокочастотная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_\infty = n^2 = 1,78$, а статическая проницаемость $\varepsilon \approx 78$. Тогда получаем, что $\tilde{\varepsilon} \approx 1,82$ и $\gamma_e = 0,343$. Параметр a получается равным $a = a_B/\gamma_e = 1.55 \text{ \AA}$. Отсюда для радиуса полярона имеем $\langle r \rangle = 2.33 \text{ \AA}$, тогда как экспериментальная оценка радиуса гидратированного электрона дает $2,8 \text{ \AA}$.

В качестве теоретической оценки положения максимума спектра поглощения гидратированного электрона, E_{max} , примем вычисленную выше энергию связи гидратированного электрона, $E_{tot} = 1,6 \text{ эВ}$, формула (4.44).

Это соответствует представлению о том, что при поглощении света электрон переходит в квазисвободное состояние вблизи дна зоны проводимости. Экспериментальное значение $E_{max} \approx 1,73 \text{ эВ}$ (рис. 4.9). Часто вместо E_{max} положение максимума спектра поглощения сольватированного электрона характеризуют соответствующей длиной световой волны, $\lambda_{max} [\text{нм}] = 1240/E_{max} [\text{эВ}] \approx 720 \text{ нм}$.

В целом согласие столь упрощенной теоретической модели с экспериментальными величинами можно считать удовлетворительным.

4.10. Выходы “свободных” и “связанных” ион-электронных пар

Экспериментальные данные, представленные на рис. 4.2, показывают, что средняя энергия, необходимая для образования ион-электронной пары в большинстве молекулярных сред составляет примерно $W_{ier} \approx 20 \text{ эВ}$. Это значит, что начальный выход ион-электронных пар, G_{ie}^0 , до протекания внутритрековых химических реакций, должен быть ≈ 5 в расчёте на 100 эВ . Если линейный раз-

мер шпоры $\sim 100 \text{ \AA}$, то начальная концентрация пар в ней $\sim 0,01 \text{ М}$.

Это значение предопределяет судьбу ион-электронных пар. Шпоры и блобы, будучи местами скоплений ионов и электронов, суть объекты, благоприятные для рекомбинации ионов и электронов. А потому только часть изначально возникших пар (иногда очень небольшая) ускользнув из шпор, избегает рекомбинации и распространяется по всему облучаемому объему, чтобы принять участие в дальнейших химических превращениях.

Внутришпоровый процесс рекомбинации зарядов (его часто не вполне оправданно называют парной или *геминальной рекомбинацией* (geminate recombination; geminate – сдвоенный, парный) определяет так называемый *выход “свободных” ионов* (free ions), G_{fi} . Под ним понимают количество пар, возникших при поглощении энергии 100 эВ и выживших ко времени завершения внутритрековой рекомбинации (10^{-8} – 10^{-7} с, см. ниже). Разность $G_{ie}^0 - G_{fi}$ называют выходом “связанных” ион-электронных пар. В отличие от начального выхода ионизации, G_{ie}^0 , выходы G_{fi} свободных ион-электронных пар изменяются в широких пределах: от 0,15 (углеводороды) до 4,5 (вода, спирты, благородные газы) на 100 эВ. Следовательно, рекомбинация зарядов в разных жидкостях протекает с неодинаковой эффективностью.

Поясним причину столь сильного различия выходов ионизации. С этой целью зададимся сначала вопросом: начиная с какого расстояния r_c неионизирующий электрон, диффундирующий от родительского иона, расположенного в точке $r = 0$, перестаёт чувствовать силу кулоновского притяжения иона?

На достаточно большом расстоянии r от иона движение электрона, очевидно, должно носить характер свободной диффузии. Ве-

роятность $P(r, t)$ нахождения электрона в точке r в момент времени t даётся гауссовым распределением $P(r, t)$ (см. 4.14), а вероятность найти электрон в любой точке, отстоящей на расстоянии r от иона, пропорциональна произведению $P(r, t)$ на площадь поверхности сферы с радиусом r :

$$4\pi r^2 \cdot P(r, t) = 4\pi r^2 \cdot \frac{1}{(4\pi D_e t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4D_e t}\right).$$

Найдём положение максимума этого распределения. Приравняв нулю производную этого выражения, находим положение максимума этого распределения. Оно совпадает с наиболее вероятным значением радиуса:

$$r_* = \int_0^\infty r P(r, t) 4\pi r^2 dr = \sqrt{4D_e t}. \quad (4.45)$$

Определим скорость диффузионного удаления электрона как

$$v_{diff} = \frac{dr_*}{dt} = \frac{2D_e}{r_*}.$$

С другой стороны, электрическое поле противоиона вызывает дрейф термализованного электрона в противоположном направлении (к иону) со скоростью, пропорциональной напряжённости кулоновского поля $e/(\epsilon r^2)$:

$$v_{drift} = \mu_e \cdot \frac{e^2}{\epsilon r^2}, \quad \mu_e = \frac{eD_e}{k_B T}, \quad (4.46)$$

где μ_e – подвижность квазисвободного электрона.

Приравнивая скорости диффузии и дрейфа, $v_{diff} = v_{drift}$, нахо-

дим расстояние, r_c , на котором они сравниваются:

$$r_c = \frac{e^2}{2\epsilon k_B T}. \quad (4.47)$$

Это расстояние определяет радиус захвата электрона положительным ионом. При $r < r_c$ электрон быстро притягивается к иону возрастающим кулоновским полем, а при $r > r_c$ скорость диффузии электрона от иона превосходит скорость дрейфа. Движение электронов в области $r > r_c$ носит характер свободной диффузии. Их пространственное распределение гауссово.

Теперь мы можем следующим образом определить сечение захвата электрона положительным ионом:

$$\sigma = \pi r_c^2 = \pi \left(\frac{e^2}{2\epsilon k_B T} \right)^2. \quad (4.48)$$

Если начальное расстояние r_{th} , отделяющее термализованный электрон от его противоиона, оказалось меньше радиуса захвата r_c , то за время t_{rec} рекомбинации этих зарядов можно принять время их дрейфового сближения под действием кулоновской силы $e^2/(\epsilon r^2)$:

$$t_{rec} = \int_0^{r_{th}} \frac{dr}{v_{drift}} = \frac{r_{th}^3}{6D_e r_c}. \quad (4.49)$$

Примем, что диэлектрическая проницаемость $\epsilon \approx 2$ (неполярные среды), тогда при комнатной температуре радиус захвата $r_c \approx 140$ Å, а $r_{th} \approx 100$ Å, в соответствии с (4.16). Проделанная нами выше оценка коэффициента диффузии квазисвободного электрона (4.15) привела к значению $D_e \approx 1$ см²/с (при ион-ионной рекомбинации, когда величины коэффициентов диффузии реагентов соизмеримы, коэффициент D_e следует заменить на сумму коэффициентов диффузии заряженных частиц ион-электронной пары). Таким образом,

длительность парной ион-электронной рекомбинации оказывается порядка 10^{-13} с.

За это время и в полярных средах ни атомная, ни ориентационная поляризации не успевают установиться, так что радиус захвата и длительность парной рекомбинации определяются в основном высокочастотной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_\infty \approx n^2 \approx 2$ (n – показатель преломления).

В нормальных алканах отношение выхода ионных пар, избежавших рекомбинации, к выходу ионизации составляет $G_{fi}/G_{ie}^0 \sim 0,15 : 5 = 0,03$, тогда как в разветвлённых алканах оно достигает ~ 0.2 . Столь низкие величины означают, что лишь малая доля электронов в ходе термализации уходит за пределы радиуса захвата. Другими словами, длина термализации неионизирующего электрона, теряющего энергию в электрическом поле собственного иона, по видимому, гораздо меньше радиуса захвата r_c . Напомним, что проделанная выше оценка длины термализации (4.16), даже без учёта притягивающего действия иона, привела к значению $\sqrt{\langle r_{th}^2 \rangle} \approx 100$ Å, меньшему r_c . Так как диэлектрическая проницаемость практически одинакова для всех углеводородов ($\varepsilon \approx 2$), то отмеченное возрастание выхода свободных ионов при переходе от нормальных к разветвленным и сфероидальным алканам, скорее всего, связано с ростом длины термализации в среде из молекул, обладающих высокосимметричной и прочной структурой, которая характерна для сфероидальных алканов, таких как неопентан и тетраметилсилан.

4.11. Амбиполярная диффузия заряженных частиц в блобе

Диффузию электронов и ионов в блобе нельзя рассматривать происходящей независимо друг от друга из-за сильного электростатического взаимодействия между ними. Электрическое поле внутри блоба,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\varphi(\mathbf{r}),$$

возникающее из-за различия пространственных распределений ионов и электронов, эффективно подавляет диффузию электронов наружу и приводит к условию (макроскопической) квазинейтральности трека. Это обстоятельство приводит к процессу совместного диффузионного расширения трековых частиц (амбиполярная диффузия), который, как увидим, протекает с коэффициентом диффузии, в два раза превышающим коэффициент диффузии катионов.

Уравнения совместной диффузии частиц блоба записываются в виде:

$$\frac{\partial c_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\operatorname{div} \left(-D_i \nabla c_i - e c_i \frac{D_i}{T} \nabla \varphi \right), \quad (4.50)$$

$$\frac{\partial c_e(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\operatorname{div} \left(-D_e \nabla c_e + e c_e \frac{D_e}{T} \nabla \varphi \right), \quad (4.51)$$

где c_e и c_i – концентрации электронов и ионов соответственно, D_e и D_i – их коэффициенты диффузии, e – элементарный заряд ($e > 0$). К этим двум уравнениям добавляем уравнение Пуассона, определяющее пространственное распределение электростатического потенциала $\varphi(r)$:

$$\Delta\varphi = -\frac{4\pi e}{\varepsilon}(c_i - c_e). \quad (4.52)$$

Кинетику расширения трековых частиц проанализируем следующим образом. Электроны, будучи весьма подвижными, быстро под-

страиваются к текущему распределению ионов, обеспечивая установление квазинейтральности трека и тем самым минимизируя полную энергию системы:

$$c_i \approx c_e \quad \text{и} \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} \approx \frac{\partial c_e}{\partial t}.$$

Заметим, что в правой части (4.51) стоит разность двух членов, каждый из которых пропорционален большой величине – коэффициенту диффузии электрона $D_e \gg D_i$. Поэтому, чтобы скомпенсировать этот большой параметр, два члена в правой части (4.51) должны примерно компенсировать друг друга, т.е.:

$$\nabla c_e \approx \frac{c_e e}{T} \nabla \varphi. \quad (4.53)$$

Отсюда, ещё раз используя условие квазинейтральности трека, $c_i \approx c_e$, находим, что

$$\nabla c_i \approx \Leftarrow \boxed{\nabla c_e \approx \frac{c_e e}{T} \nabla \varphi} \Rightarrow \approx \frac{c_i e}{T} \nabla \varphi. \quad (4.54)$$

Тем самым мы получаем, что два члена, стоящие в правой части уравнения (4.50) для ионов, примерно *удваивают* друг друга (там фигурируют одинаковые знаки, в отличие от уравнения, описывающего электроны). Таким образом, движение ионов в блоке подчиняется как бы обычному уравнению диффузии, но с коэффициентом, равным удвоенному коэффициенту диффузии ионов:

$$\frac{\partial c_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \approx D_{amb} \Delta c_i, \quad D_{amb} = 2D_i. \quad (4.55)$$

Такой характер диффузии называют амбиполярным, а D_{amb} есть коэффициент амбиполярной диффузии. Одна его половина связана

с обычной диффузией ионов, а вторая половина обязана появлению внутреннего электрического поля между ионами и трековыми электронами, ускоряющего движение ионов.

4.12. Квазинейтральность распределения электронов и ионов в блобе

В предыдущем разделе использовалась гипотеза о квазинейтральности трека (подвижные электроны быстро подстраиваются под текущее пространственное расположение ионов и экранируют их). Посмотрим, насколько могут отличаться распределения ионов и электронов в сферически симметричном блобе, если в нём присутствует n_0 ион-электронных пар. Пространственные распределения ионов и электронов будем считать гауссовыми функциями:

$$c_i(r, 0) = \frac{n_0}{\pi^{3/2} a_i^3} \exp\left(-\frac{r^2}{a_i^2}\right), \quad c_e(r, 0) = \frac{n_0}{\pi^{3/2} a_e^3} \exp\left(-\frac{r^2}{a_e^2}\right). \quad (4.56)$$

Благодаря более высокой подвижности электронов их распределение окажется шире, чем распределение ионов $a_e \gtrsim a_i$. Но сильное электростатическое притяжение между ними приведёт к тому, что разность $\Delta a = a_e - a_i$ окажется мала в сравнении с размером блоба, $a_{bl} \approx a_i \approx a_e$. Оценим разность $a_e - a_i$. Проинтегрировав уравнение Пуассона

$$\operatorname{div} \mathbf{E}(r) = \frac{4\pi e}{\varepsilon} (c_i - c_e), \quad \operatorname{div}(\dots) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \dots), \quad (4.57)$$

находим напряженность $\mathbf{E}(r)$ поля, создаваемую электронами и ионами в жидкости:

$$\mathbf{E}(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{en_0}{\varepsilon r^2} \frac{\mathbf{r}}{r} \int_{(r/a_e)^2}^{(r/a_i)^2} \sqrt{x} e^{-x} dx \xrightarrow{\Delta a \ll a_{bl}} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{en_0}{\varepsilon a_{bl}^2} \frac{\Delta a}{a_{bl}} \frac{\mathbf{r}}{a_{bl}} e^{-r^2/a_{bl}^2}. \quad (4.58)$$

Имея ввиду, что ионы мало подвижны, можно полагать, что установится квазиравновесие, при котором поток электронов должен везде обратиться в нуль. Поскольку, однако, мы описываем пространственное распределение частиц, используя приближенные (гауссовы) функции, равенство нулю потока можно обеспечить при каком-то одном значении r , например, при $r = a_{bl}$:

$$c_e \mu_e \mathbf{E}(a_{bl}) + D_e \nabla c_e(a_{bl}) = 0. \quad (4.59)$$

Здесь подвижность, μ_e , связана с коэффициентом диффузии D_e соотношением Эйнштейна:

$$\mu_e = \frac{e D_e}{k_B T}.$$

Используя уравнения (4.56) и (4.58), получаем:

$$\nabla c_e(a_{bl}) = -\frac{2c_e(a_{bl})}{a_{bl}} \frac{\mathbf{r}}{r}, \quad \mathbf{E}(a_{bl}) = \frac{4}{\sqrt{\pi} e} \cdot \frac{en_0 \Delta a}{\varepsilon a_{bl}^3} \frac{\mathbf{r}}{r}, \quad e = 2.718 \dots \quad (4.60)$$

Подставляя эти величины в (4.59) и считая, что $\Delta a \ll a_{bl}$ находим разность Δa :

$$\Delta a \simeq \frac{2.4 a_{bl}^2}{n_0 r_c}, \quad r_c = \frac{e^2}{\varepsilon k_B T}, \quad (4.61)$$

где r_c – радиус Онзагера. Полагая начальное число ион-электронных пар в блобе $n_0 \approx 30$, а его радиус $a_{bl} \approx 40 \text{ \AA}$, имеем $\Delta a \sim 1 \text{ \AA}$. Оценка величины напряженности электрического поля внутри блоба на основе соотношений (4.60) и (4.61) приводит к величинам порядка

десятков кВ/см.

Легко вычислить потенциал электрического поля, $\mathbf{E}(r) = -\nabla\varphi(r)$ и соответствующую потенциальную энергию иона или электрона:

$$\varphi(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{en_0}{\varepsilon a_{bl}} \frac{\Delta a}{a_{bl}} \exp\left(-\frac{r^2}{a_{bl}^2}\right) = \frac{e}{\varepsilon r_c} \exp\left(1 - \frac{r^2}{a_{bl}^2}\right). \quad (4.62)$$

Видно, что потенциал внутри блага вездe положительный, а потенциалные энергии ионов и электронов имеют разные знаки, $\pm e\varphi(r)$, но по порядку величины оказываются порядка $k_B T$.

4.13. Химические эффекты в конденсированных средах, производимые нейтронным облучением

Изменение свойств твёрдых тел жидкостей, подвергнутых воздействию нейтронов, начало привлекать к себе внимание со времени постройки первых ядерных реакторов.

Нейтроны при прохождении через вещество взаимодействуют только с ядрами атомов. Вероятность различного типа взаимодействий зависит от энергии нейтронов. Поэтому нейтроны условно делят на три группы: быстрые нейтроны с энергией W в диапазоне 0,5 – 10 МэВ, промежуточные нейтроны с энергиями 0,5 эВ – 0,5 МэВ и надтепловые нейтроны с энергиями 0,025 – 0,5 эВ.

Упругое рассеяние нейтронов является наиболее вероятным процессом взаимодействия с ядрами в ходе их замедления. Энергия, передаваемая при упругом рассеянии ядру с массой M_A (A – массовое число, равное числу нуклонов в ядре), заключена в пределах от нуля

до

$$\epsilon_A^{max} = \frac{4m_n M_A}{(m_n + M_A)^2} W, \quad (4.63)$$

где m_n — масса нейтрона.

Эксперимент показывает, что рассеяние нейтронов с энергиями до 1 МэВ, в системе центра инерции изотропно. Поэтому все значения энергии ядер отдачи от нуля до ϵ_A^{max} равновероятны, и средняя энергия, передаваемая ядру при рассеянии, равна

$$\bar{\epsilon}_A = \frac{\epsilon_A^{max}}{2}. \quad (4.64)$$

Поскольку средняя энергия нейтронов, возникающих при делении ядра урана, $\bar{W} = 2$ МэВ, находим, что средняя энергия ядра отдачи

$$\bar{\epsilon}_A \approx \frac{2A}{(1+A)^2} \bar{W}. \quad (4.65)$$

Отсюда находим, что средняя энергия протона отдачи ($A = 1$) равна 1 МэВ, а энергии ядер отдачи углерода и кислорода равны 0,28 МэВ и 0,22 МэВ соответственно.

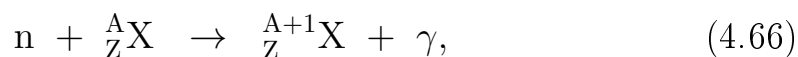
Ядра отдачи, получившие в результате столкновения столь значительную кинетическую энергию, вылетают из электронных оболочек в сопровождении лишь незначительного числа электронов, а то и вообще без них. Обладая электрическим зарядом и достаточно большой кинетической энергией протоны отдачи, проходя через вещество, производят ионизацию, но более тяжёлые ядра углерода и кислорода уже не в состоянии этого делать. Их начальные энергии почти на порядок величины ниже значений энергий, отвечающих пику Брэгга. Поэтому ядра отдачи быстро преобразуются в нейтральные горячие атомы или радикалы.³ По завершении термализации

³Последнее замечание, разумеется, не относится к ядрам отдачи, образованными нейтронами космического излучения, энергетический спектр которых

они пребывают в веществе в свободном состоянии или локализуются в ловушках.

Результатом столкновений быстрых нейтронов с протонами в воде, водородсодержащих средах, в клетках биологической ткани является образование анионов (например, OH^- в воде) и быстрых протонов отдачи. Выбитый протон, проходя через вещество, теряет свою энергию на ионизацию вдоль своего пути. Заметим, что средняя энергия атомов отдачи при бомбардировке вещества такими тяжёлыми заряженными частицами, как быстрые протоны или гелионы, во много раз меньше средней энергии атомов отдачи, возникающих при бомбардировке быстрыми нейтронами, с той же энергией. Это следствие различия в процессах рассеяния.

Нейтрон, потерявший свою энергию, может быть поглощён, чаще всего согласно ядерной реакции:



где верхний индекс определяет массовое число A , а нижний, Z , – заряд ядра нуклида X . Данная реакция приводит к образованию изотопа исходного нуклида, а избыток энергии вследствие перестройки ядра излучается в виде γ -кванта. Этот тип взаимодействия нейтрона называют *радиационным захватом*.

Не только тепловые, но и быстрые нейтроны могут захватываться ядрами атомов. В результате могут протекать различные ядерные реакции, при которых из ядра вылетает α -частица, протон или нейтрон:

простирается намного дальше в сторону больших энергий. С этим связано, в частности, гораздо более сильное радиобиологическое действие нейтронной компоненты космических лучей в сравнении с нейтронами, генерируемыми действующими ядрами.

$${}_Z^AX + n \rightarrow {}_{Z-1}^AX + p + \gamma, \quad (4.67)$$

$${}_Z^AX + n \rightarrow {}_{Z-2}^{A-3}X + \alpha + \gamma, \quad (4.68)$$

$${}_Z^AX + n \rightarrow {}_Z^AX + n + \gamma. \quad (4.69)$$

Согласно первым двум реакциям, образуются новые нуклиды, в результате же третьей реакции возникает исходный нуклид, а энергия испущенного нейтрона изменяется вследствие затрат на образование γ -кванта. Реакцию такого типа называют *неупругим рассеянием*. Процесс неупругого рассеяния имеет сравнительно высокую вероятность для атомных ядер с большим значением порядкового номера Z .

Для молекул обычной воды с ядрами ${}^1\text{H}$ и ${}^{16}\text{O}$ реакция неупругого рассеяния маловероятна. Однако вероятность захвата нейтронов с образованием изотопов исходных нуклидов, ${}^2\text{H}$ и ${}^{17}\text{O}$, весьма значительна. Она возрастает по мере уменьшения энергии, причем особенно сильно в области промежуточных энергий нейтронов благодаря резонансным захватам.

Когда тепловой нейтрон захватывается протоном молекулы воды или углеводорода, происходит испускание γ -кванта (2.2 МэВ). Образующийся дейтрон приобретает энергию отдачи (1,3 кэВ), много меньшую, чем энергия γ -кванта, но тем не менее гораздо бóльшую, чем энергия связи атомов в молекулах (4–5 эВ). Происходящая диссоциация молекулы может также рассматриваться как радиационное повреждение.

Чем меньше масса ядер вещества, через которое проходят нейтроны, тем бóльшую долю энергию теряют они в процессе упругого рассеяния. При каждом акте рассеяния на ядрах водорода нейтрон

теряет в среднем половину своей энергии, поскольку масса атома водорода равна массе нейтрона. При рассеянии на ядрах углерода с массовым числом, равным 12, нейтрон теряет 14% своей энергии, а при рассеянии на ядрах кислорода с массовым числом равным 16, теряет лишь $\approx 10\%$ своей энергии.

В процессе упругого рассеяния энергия нейтрона постепенно уменьшается, приближаясь к тепловой, равной $W_T \approx 0,04$ эВ при $T = 300$ К. Для того, чтобы нейтрон с начальной энергией W_0 стал тепловым с энергией W_T , число n его столкновений с ядрами водорода должно быть равно величине, определяемой из условия

$$W_0/W_T = 2^n. \quad (4.70)$$

При $W_0 = 10$ МэВ и $W_T = 0,04$ эВ отсюда находим, что $n \simeq 25$.

Число столкновений с ядрами кислорода определится из условия

$$W_0/W_T = 1.1^n, \quad (4.71)$$

откуда при тех же самых значениях W_0 и W_T получаем, что необходимое число столкновений $n \simeq 180$.

Итак, быстрым нейтронам, порождающим разные ядра отдачи при упругом рассеянии, для термализации требуется различное число столкновений. В случае воды число необходимых столкновений с атомами кислорода должно раз в 7 превышать число столкновений с атомами водорода. Подчеркнём, что для быстрых нейтронов в диапазоне энергий от трёх до 10 МэВ полные сечения взаимодействия с атомами водорода и кислорода по порядку величины одинаковы. Поэтому в обычной воде, где число атомов водорода в два раза превышает число атомов кислорода, вероятность столкновений с атомами

водорода в два раза больше, чем с атомами кислорода. В итоге при облучении воды быстрыми нейтронами число ядер отдачи кислорода будет примерно в 4 раза превышать число ядер отдачи водорода. В итоге при облучении воды быстрыми нейтронами возникнут свободные радикалы (атомарные кислород и водород), внедрённые в её молекулярную структуру.

Описание дальнейшей судьбы ядер отдачи и инициируемых ими процессов составляет предмет химии горячих атомов.

ГЛАВА 5.

Межмолекулярные взаимодействия и потенциалы ионизации

Ионизационный потенциал молекул среды в значительной степени определяет состав первичных и промежуточных продуктов радиолиза. Экспериментально установлено, что потенциал ионизации молекулы I_L , находящейся в жидкой фазе, меньше, нежели её газофазный потенциал I_G . В литературе приводится следующее выражение, связывающее между собой I_L и I_G :

$$I_L \approx I_G + P_{M^+} + V_0. \quad (5.1)$$

Слагаемое есть P_{M^+} учитывает изменение энергии электрического поля, обусловленное возникновением электронной поляризации среды вокруг иона (см. вывод выражения (4.21))

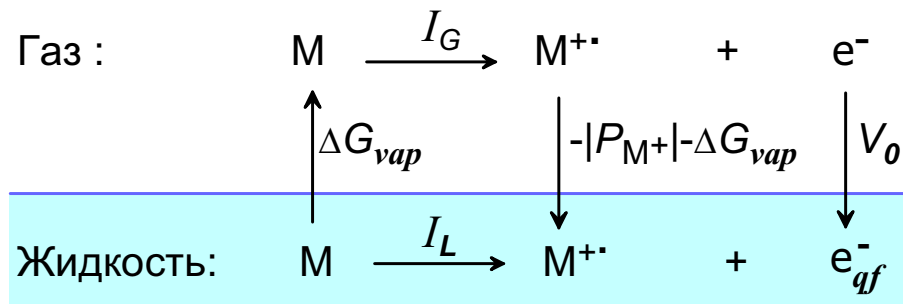
$$P_{M^+} = - \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_\infty} \right) \frac{e^2}{2R_{WS}}, \quad (5.2)$$

где ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость среды, а радиус катион-радикала $M^{+\bullet}$ отождествлён с Вигнер–Зейцевским радиусом R_{WS} шарового объёма, приходящегося в среднем на каждую молекулу среды.¹ V_0 есть энергия, которую необходимо затра-

¹Значение R_{WS} находим приравнивая два разных выражения для массы молекулы $\rho/n = \mathcal{M}/N_A$, где ρ – плотность среды, n – число молекул в единице объёма, \mathcal{M} – масса одного моля вещества, N_A – число Авогадро. Считая объём

титель, чтобы перевести покоившийся в вакууме (газовой фазе) электрон в жидкость, причём так, чтобы он оказался в ней в *квазисвободном* (*quasifree*) состоянии, e_{qf}^- , с наименьшей возможной кинетической энергией на дне зоны проводимости. Находясь в этом состоянии электрон движется в среде с тепловой скоростью, производя лишь электронную поляризацию, не меняя ориентации её молекул.

Уравнение (5.1) можно получить, рассмотрев следующий борновский цикл (около стрелок указаны затраты энергии при переводе соответствующей частицы из одного состояния в другое):



Здесь ΔG_{vap} – теплота испарения (*vaporization*) молекулы M . Энергия, выделяющаяся при погружении катион-радикала $M^{+\bullet}$ в жидкость, складывается из энергии поляризационного взаимодействия P_{M^+} и энергии конденсации, которую принимаем равной взятой с обратным знаком теплоте испарения молекулы M .

На рис. 5.1 значения жидкофазных потенциалов ионизации молекул I_L , вычисленные по формуле (5.1) для ряда химических соединений, сопоставлены с соответствующими значениями, измеренными в жидкой фазе I_L^{exp} (табл. 5.1).

Хотя рис. 5.1 демонстрирует наличие неплохой корреляции между указанными величинами, почти во всех случаях значения I_L^{exp} заметно ниже значений I_L , вычисленных по формуле (5.1). Для молекулярных жидкостей различие составляет около 0,5 эВ, а для сжиженных благородных газов оно достигает 1 эВ.

$1/n$, приходящийся на одну молекулу, сферическим, имеем $4\pi R_{WS}^3 = \mathcal{M}/(N_A \rho)$.

Таблица 5.1:

Параметры жидкостей, использованные при сравнении экспериментальных значений газофазных (I_G^{exp}) и жидкофазных (I_L^{exp}) ионизационных потенциалов с их теоретическими оценками I_L и I_L^* [8]

Химическое соединение	M , г/моль	ρ г/см ³	ε_∞	V_0 эВ	R_{ws} Å	I_G^{exp} эВ	I_L^{exp} эВ	I_L эВ	I_L^* эВ
Вода	18	1,0	1,8	-1,3	1,93	12,56	8,76	9,60	8,2
Бензол	78,12	0,879	2,03	-0,5 – -0,14	3,28	9,24	7,10	7,6 – 8	
Толуол	92	0,866	2,38	-0,22	4,23	8,82	7,75	7,61	
Тетраметилсилан	88,23	0,64	1,92	-0,55	3,80	9,79	8,05	8,33	
Неопентан	72,5	0,614	1,82	-0,43	3,60	10,35	8,55	9,03	
2,2-диметилбутан	86,17	0,649	1,89	-0,25	3,75	10,06	8,49	8,91	
Изооктан	114,24	0,692	1,95	-0,35	4,03	9,86	8,38	8,84	
<i>n</i> -Пентан	72	0,626	1,85	0,01	3,56	10,35	8,86	9,43	
<i>n</i> -Гексан	86	0,66	1,89	0,02	3,73	10,18	8,7	9,27	
Циклопентан	70	0,751	1,97	-0,17	3,34	10,53	8,8	9,28	
Циклогексан	84	0,779	2,08	0,01	3,50	9,88	8,43	8,86	
Аргон	39,94	1,374	1,50	-0,20	2,26	15,8	12,7-13,4	14,54	13,2
Криптон	83,8	2,371	1,63	-0,45	2,41	14,0	10,5-11	12,4	11,3
Ксенон	131,3	3,06	1,93	-0,61	2,57	12,1	8,4-9,2	10,14	9,1

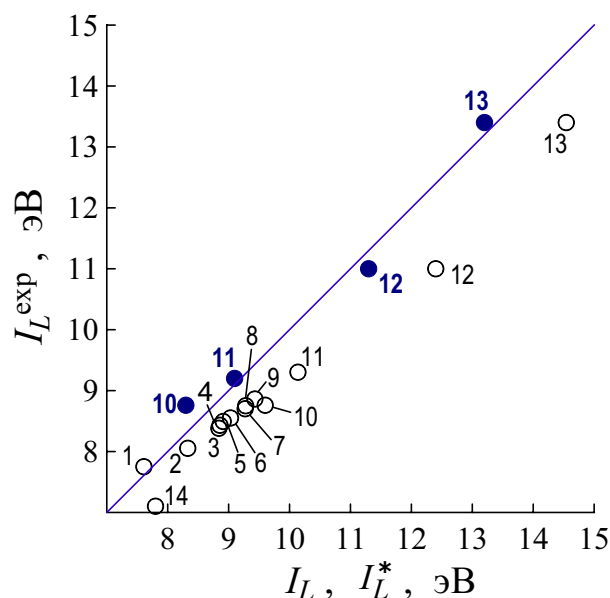


Рис. 5.1: Экспериментальные значения I_L^{exp} ионизационного потенциала (отложены по вертикальной оси) и его теоретические оценки I_L и I_L^* (отложены по горизонтальной оси). \circ – значения I_L , вычисленные по формуле (5.1), а \bullet – значения I_L^* , вычисленные по формуле (5.4). Цифры около точек обозначают следующие жидкости: 1 – толуол; 2 – тетраметилсилан; 3 – 2,2,4-триметилпентан; 4 – циклогексан; 5 – 2,2-диметилбутан; 6 – 2,2-диметилпропан; 7 – н-гексан; 8 – циклопентан; 9 – н-пентан; 10 – вода; 11 – Xe; 12 – Kr; 13 – Ar, 14 – бензол. Для удобства сравнения проведена прямая линия под углом 45°

Однако согласие между экспериментальными и вычисленными значениями достигается, если принять во внимание, что в жидкости среднее расстояние между частицами, как правило, больше, нежели в кристаллическом теле. Это обстоятельство существенно изменяет форму потенциальных ям (рис. 5.2), в которых находятся частицы жидкости. Если в кристалле наивыгоднейшим является срединное положение частицы между её соседями (равнодействующая сил при случайном смещении частицы направлена в сторону более длинных связей), то в жидкости, напротив, смещение молекулы из центра ямы может вызывать усилие, стремящееся опустить молекулу в одно из соседних углублений потенциальной ямы с образованием димера

с одной стороны и пустотного промежутка – с другой. В результате во многих жидкостях возникает тенденция молекул к их агрегации в агломераты (кластеры).

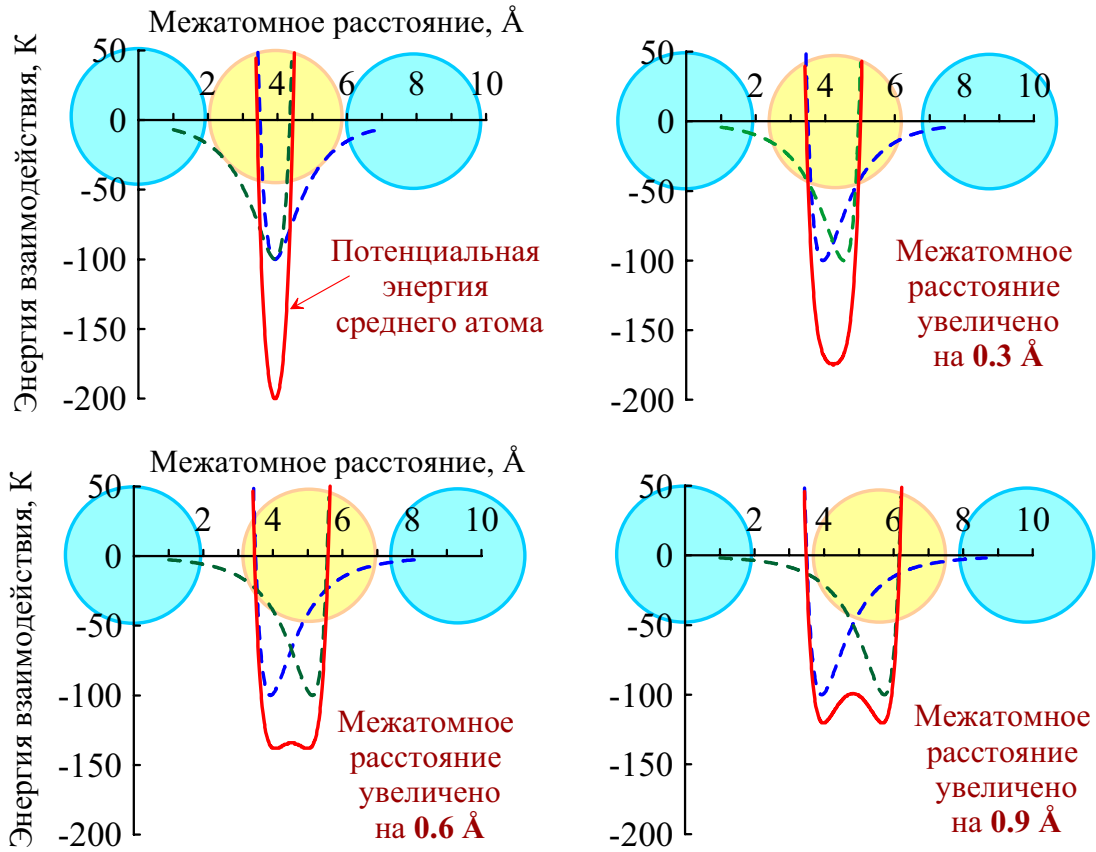
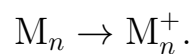


Рис. 5.2: Изменение формы потенциальной энергии атома Ar (в градусах Кельвина) в окружении двух других атомов Ar при увеличении межатомного расстояния

Таким образом, каждая молекула жидкости большую часть времени проводит, находясь в тесном контакте с одной или несколькими соседними молекулами. Поэтому в жидкости, как правило, ионизируется не отдельная молекула M , а агломерат M_n из $n = 2, 3, \dots$ молекул:



Рассмотрим борновский цикл, подобный использованному выше при выводе уравнения (5.1), но уже не с отдельной молекулой M ,

а с агломератом M_n из n молекул среды. Сначала переведем незаряженный агломерат M_n в газовую фазу, затратив на это теплоту $\Delta G_{var}(M_n)$ испарения агломерата как целого. Затем, сообщив ему энергию диссоциации $D(M_n)$, развалим агломерат на отдельные молекулы. Далее, ионизовав одну из молекул с затратой энергии I_G , сформируем теперь уже заряженный агломерат M_n^+ . При этом выделяется энергия $D(M_n^+)$. Наконец, погрузим и M_n^+ , и выбитый электрон в жидкость, причём так, чтобы электрон оказался в квазисвободном состоянии. На этапе конденсации агломерата M_n^+ выделяется энергия равная сумме теплоты $\Delta G_{var}(M_n)$ испарения незаряженного агломерата и энергии (по модулю) его поляризационного взаимодействия со средой. При переносе электрона в жидкость совершается работа V_0 входа электрона в жидкость (с учётом знака V_0).

В итоге, подводя полный баланс энергии, имеем:

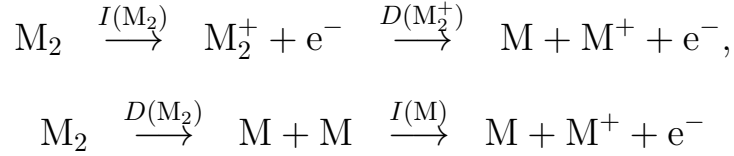
$$I_L^* = I_G - [D(M_n^+) - D(M_n)] - \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_\infty}\right) \frac{e^2}{2R_{M_n^+}} + V_0, \quad (5.3)$$

где $R_{M_n^+} \approx n^{1/3} R_{WS}$ – радиус агломерата M_n^+ .

Поскольку нам не известны ни функция распределения агломератов по числу n входящих в них частиц, ни энергия диссоциации агломератов, ограничимся димерным приближением, считая, что каждый агломерат состоит из двух молекул M . Преимущество этого приближения в том, что оно позволяет использовать известные в некоторых случаях значения энергий диссоциации димеров, $D(M_2)$ и $D(M_2^+)$.

Как правило, энергия $D(M_2^+)$ диссоциации иона M_2^+ существенно превосходит энергию $D(M_2)$ разрыва связи ван-дер-ваальсова димера M_2 : $D_2^+ \gg D_2$. Это означает, что энергия $I(M_2)$ ионизации димера

M_2 меньше энергии $I(M)$ ионизации одной молекулы M . В самом деле, из условия равенства затрат энергии в двух процессах с разной последовательностью ионизации и диссоциации, а именно,



следует, что

$$I(M_2) + D(M_2^+) = D(M_2) + I(M),$$

откуда

$$I(M_2) = I(M) - [D(M_2^+) - D(M_2)].$$

Итак, для находящегося в жидкой фазе димерного агломерата молекул получаем следующее выражение его ионизационного потенциала:

$$I_L^* = I_G - [D(M_2^+) - D(M_2)] - \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_\infty}\right) \frac{e^2}{2R_{M_2^+}} + V_0, \quad (5.4)$$

где слагаемое $-(1 - \varepsilon_\infty^{-1})e^2/2R_{M_2^+}$ имеет смысл энергии поляризации среды ионом M_2^+ .

По абсолютной величине все члены в правой части уравнения (5.4) соизмеримы друг с другом. Величины $D(M_2^+)$ и $D(M_2)$ известны для сравнительно немногих химических соединений, перечисленных в табл. 5.2, в основном для ван-дер-ваальсовых молекул благородных газов.

Из рис. 5.1 видно, что имеется вполне удовлетворительное согласие между измеренными значениями потенциала ионизации и вычисленными по формуле (5.4). Этот факт можно рассматривать как одно из проявлений существования агломератов в жидкостях.

Таблица 5.2:

Газофазные значения энергий диссоциации D димеров и ионизационных потенциалов молекул в газообразном I_G^{exp} , жидком I_L^{exp} и кристаллическом I_S^{exp} агрегатных состояниях

Атомы, молекулы	I_G^{exp} , эВ	I_L^{exp} , эВ	I_S^{exp} , эВ	$D(M_2^+)$, эВ	$D(M_2)$, эВ
Ar	15.8	13.4; 12.7	14.3	1.33	0.013
Kr	14.9	11.0; 10.5	11.67	1.15	0.016
Xe	12.1	9.22; 8.4	9.27	1.03	0.024
H ₂ O	12.6	8.76	—	1.6	0.2
C ₆ H ₆	9.24	7.10	—	0.74	—

Полученные результаты дают основание предполагать, что и для других химических соединений разность $(I_L^{exp} - I_L)$ между экспериментальным потенциалом ионизации и вычисленным по формуле (5.1) есть мера энергии D_2^+ связи иона M_2^+ . Последняя величина для многих химических соединений пока неизвестна, поэтому уравнение (5.1) можно использовать в целях её оценки. Для большинства молекул, приведённых на рис. 5.1, из сравнения I_L^{exp} с I_L видно, что $D(M_2^+) - D(M_2)$ составляет несколько десятых электронвольта (до 0.5 эВ). На правдоподобность этих значений указывают оценки $D(M_2^+)$ для молекул воды (1.6 эВ) и пирена (≈ 0.4 эВ), полученные из иных соображений.

Проведенные рассуждения позволяют получить выражение для ионизационного потенциала $I_L(S)$ инородной молекулы S, помещённой в жидкость, состоящую из молекул M. В этом случае вместо димера M_2 возникает димер SM, ионизация которого в жидкой среде приводит к образованию иона $(SM)^+$. В этом случае выраже-

ние (5.4) принимает вид:

$$I_L(S) = I_G(S) - [D(SM)^+ - D(SM)] - \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_\infty}\right) \frac{e^2}{2R_{SM^+}} + V_0. \quad (5.5)$$

Ещё одним доводом в пользу изложенных представлений могут служить результаты сопоставления ионизационных потенциалов атомов благородных газов, находящихся в разных агрегатных состояниях (рис. 5.3).

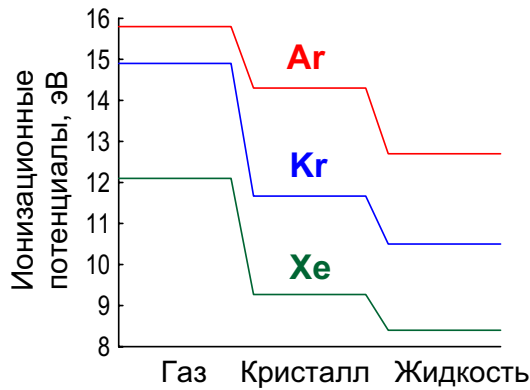


Рис. 5.3: Ионизационные потенциалы атомов благородных газов в разных агрегатных состояниях

Из рис. 5.3 видно, что ионизационные потенциалы понижаются при переходе от газофазного состояния к кристаллическому и ещё более – при переходе к жидкой среде. Такая зависимость связана с тем, что в кристаллическом состоянии образование агломератов не происходит, а имеет место в жидкостях.

Отметим, что в жидкой фазе агломерация иногда может и не иметь места. Примером может служить толуол. В нём образованию агломератов, по-видимому, препятствует стерический фактор, в результате чего оказывается $I_L \approx I_L^{exp}$.

ГЛАВА 6.

Химически активные продукты радиолиза: образование, свойства и химические реакции

Как не раз упоминалось, физико-химические превращения в веществе при прохождении через него быстрых заряженных частиц начинаются с производимых ими электронных активаций (ионизаций и возбуждений). По прошествии крайне малого интервала времени ($\leq 10^{-15}$ с), происходит распад наиболее нестабильных из первоначально возникших активированных состояний (например, плазмов, если речь идёт о конденсированной среде¹). После чего в любом веществе возникает следующий универсальный набор “первичных” химически активных продуктов первого поколения (ПП₁). Это разновидности возбуждённых молекул, ион-радикалов и неионизирующих электронов. Избыточные потенциальная или кинетическая энергия предопределяют высокую реакционную способность этих частиц, и потому они являются короткоживущими. Реакции этих промежуточных продуктов, а также порождаемых ими активных

¹Плазмоны – делокализованные короткоживущие коллективные электронные осцилляции, возбуждаемые в конденсированных средах (металлах, полупроводниках, полимерах, молекулярных жидкостях и т.п.) продольным кулоновским взаимодействием проходящих через среду ионизирующих частиц. Энергия плазмона составляет 15–25 эВ, а время жизни 10^{-16} – 10^{-15} с. По истечении этого промежутка энергия плазмона локализуется на отдельных молекулах, в результате чего происходит их ионизация или переход в высоковозбуждённые состояния.

потомков (продуктов следующих поколений – $ПП_2$, $ПП_3$ и т.д.) друг с другом, с веществом матрицы и находящимися в ней добавками приводят к образованию конечных (стабильных) продуктов радиолиза. Реакции отдельных промежуточных частиц принято называть *элементарными процессами*. Свойства появляющихся в ходе радиолиза промежуточных частиц, очевидно, не зависят от способа их генерации. Те же частицы являются участниками химических процессов и в обычной химии (но здесь они трудно наблюдаемы из-за низкой концентрации).

В последующих разделах даётся общая характеристика основных типов первичных и промежуточных продуктов, а также физико-химических процессов с их участием.

6.1. Возбуждённые молекулы

Возбуждение атомов и молекул вещества является одним из главных процессов, сопровождающих взаимодействие излучения с веществом. Возбуждение – это процесс, при котором происходит переход одного или нескольких электронов с их основных уровней на уровни, энергии которых ниже первого ионизационного потенциала молекулы, атома или иона. Поэтому возбуждаемая частица сохраняется как таковая. Если суммарная энергия электронного возбуждения молекулы превышает первый ионизационный потенциал, то такое состояние называют *сверхвозбуждённым* (в атомах подобные состояния носят название *автоионизационных*). Сверхвозбуждённое состояние возникает при одновременном возбуждении двух электронов или при переходе внутреннего электрона на одну из верхних молекулярных орбиталей.

В результате электронного возбуждения молекулы образуется

состояние с двумя неспаренными электронами на различных орбиталях. Спины этих электронов могут быть ориентированы антипараллельно (синглетное состояние) или параллельно (триплетное состояние) (рис. 6.1).

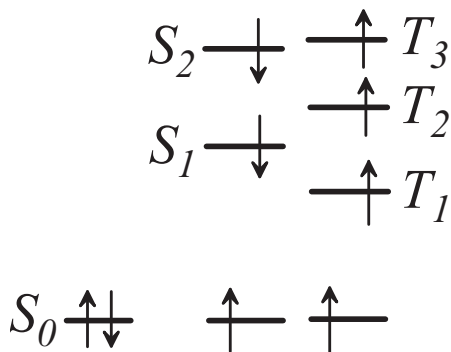


Рис. 6.1: Энергетическая диаграмма электронных состояний в молекулах и ориентация спинов электронов

Символом возбуждения частицы M является звездочка (например, M^*), символом сверхвозбуждения – две звездочки (M^{**}). Обозначение спиновой мультиплетности производится соответствующим верхним цифровым индексом слева ($^1M^*$ и $^3M^*$ – синглетная и триплетная возбуждённые молекулы соответственно). Мультиплетность (от лат. multiplex – многократный) – число возможных ориентаций в пространстве полного спина атома или молекулы. Мультиплетность $= 2s + 1$, где s – спиновое квантовое число.

Для изображения различных электронных состояний молекул часто используются диаграммы энергетических уровней этих состояний (рис. 6.1). Синглетные (S_0, S_1, S_2, \dots) и триплетные (T_1, T_2, T_3, \dots) уровни располагаются в порядке возрастания энергии возбуждения (S_0 – основное синглетное состояние). Состояния T_0 не су-

ществуем (исключая некоторые парамагнитные молекулы типа кислорода). Часто состояние T_1 занимает промежуточное положение между S_0 и S_1 . Примеры расположения синглетных и триплетных возбуждений некоторых молекул показаны на рис. 6.2.

Возбуждённая молекула, возникающая при радиолизе, может находиться не только в различных электронных состояниях (S_i, T_i), но и на разных колебательных уровнях, соответствующих каждому из электронных состояний. Колебательные уровни обычно обозначаются символами $v_0, v_1, v_2 \dots$ (vibration).

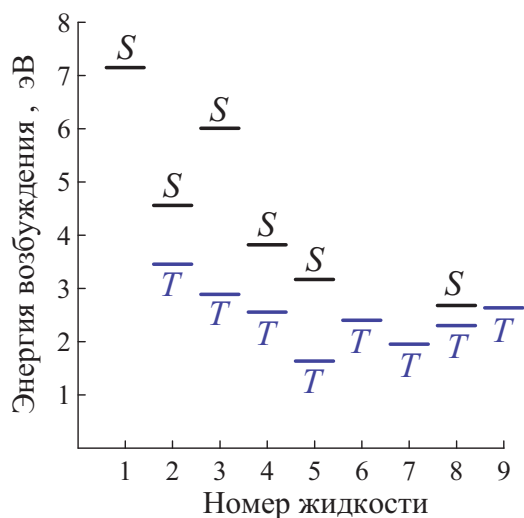


Рис. 6.2: Энергии низших синглетных S и триплетных T возбуждённых состояний некоторых молекул: 1 – гексан; 2 – бензол; 3 – 2-бутен; 4 – нафталин; 5 – антрацен; 6 – цисстильбен; 7 – трансстильбен; 8 – диацетил; 9 – терфенил [М.Ф. Романцев Химическая защита органических систем от ионизирующего излучения. М. : Атомиздат, 1978]

Чтобы отличить колебательные уровни, относящиеся к электронно-возбуждённому состоянию, от уровней основного состояния, у символа v_i i -го возбужденного уровня, как правило, ставят штрих, например, v'_0, v'_1, v'_2, \dots (рис. 6.3).

6.1.1. Основные пути образования возбуждённых состояний молекул

1. Непосредственное (прямое) возбуждение молекулы M вещества при передаче ей энергии от ионизирующей частицы или в ре-

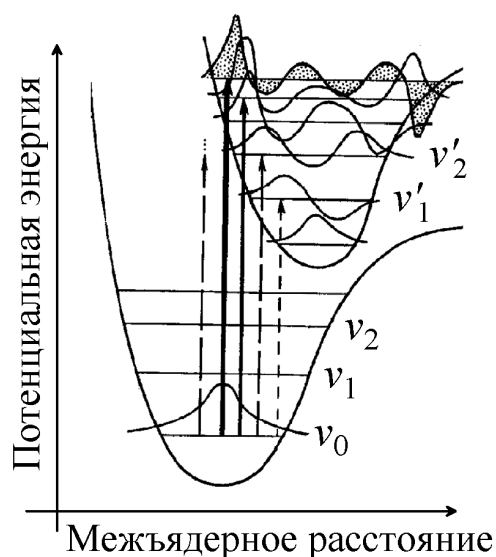


Рис. 6.3: Кривые потенциальной энергии для двухатомной молекулы в основном (колебательные уровни — v_0, v_1, v_2, \dots) и электронно-возбуждённом состояниях (колебательные уровни — v'_0, v'_1, v'_2, \dots). Наиболее вероятный переход электрона при возбуждении показан жирной стрелкой

зультате поглощения фотона:



В отличие от фотохимического возбуждения, при котором молекулы, как правило, переходят в низшие электронно-возбуждённые состояния, в процессе радиационно-химического возбуждения обычно образуются высоковозбуждённые (M^*) и сверхвозбуждённые (M^{**}) состояния с энергией на 10–30 эВ выше энергии основного состояния. Например, при бомбардировке *n*-гептана электронами с энергией 70 эВ около половины их энергии расходуется на возбуждение. Из этой половины 75 % идёт на образование сверхвозбуждённых состояний и только 25 % тратится на возбуждения ниже первого ионизационного потенциала молекул, $I_1(n\text{-C}_7\text{H}_{16}) \approx 9,2$ эВ.

2. Нейтрализация катион-электронных и катион-анионных пар:

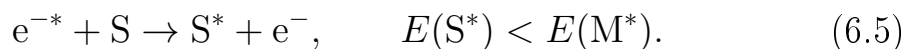


В реакции (6.3) обычно происходит перенос электрона от аниона к катиону и возбуждение обычно локализуется на катионе. При таком способе образования возбуждённых частиц величина энергии возбуждения лимитируется энергией нейтрализации, достигающей больших величин (~ 8 эВ). Поэтому в результате нейтрализации могут возникать высоковозбужденные состояния. Очевидно, при нейтрализации катион + электрон (6.2) выделяется бóльшая энергия, чем при нейтрализации катион + анион (6.3). В неполярных средах (углеводородах) из-за меньшей теплоты сольватации ионов энергия нейтрализации больше, чем в полярных.

3. Косвенное возбуждение молекулы S добавки посредством передачи ей энергии от уже возбуждённой молекулы M^* матрицы:



4. Взаимодействие неионизирующего, но ещё горячего электрона (e^{-*}) с примесной молекулой S, если энергия $E(S^*)$ её электронного возбуждения ниже порога $E(M^*)$ электронного возбуждения молекул M среды:



Принцип неопределённости Гайзенберга $\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar$ устанавливает нижний предел времени, необходимого для передачи энергии от частицы к частице. Передача энергии ΔE , сравнимой с энергией связи электрона в молекуле, требует времени, равного по порядку величины периоду колебаний электрона, а именно, 10^{-16} – 10^{-15} с. С другой стороны, любое изменение в молекуле, сопровождающееся смещением атомов, т.е. растяжением связей, происходит со скоростью, ограниченной инерцией атомов и силами, действующими меж-

ду ними. Периоды различных типов молекулярных колебаний (растяжение связей, изгиб линейных молекул и т.д.) лежат в сравнительно узком диапазоне – от 10^{-14} до $2 \cdot 10^{-13}$ с. Следовательно, за время внутримолекулярного электронного перехода кинетическая энергия атомных ядер и их положение практически не успевают измениться. Эта закономерность известна как *принцип Франка–Кондона*. Он гласит, что возбуждается то колебательное состояние, в котором реализуется примерно такое же значение межъядерного расстояния, что и в основном состоянии молекулы. Отсюда следует, что переход можно изобразить вертикальной линией, соединяющей две поверхности потенциальной энергии (на рис. 6.3 наиболее вероятный переход изображён жирной стрелкой). Переход происходит из основного в возбужденное состояние, с которым низшее колебательное состояние ν_0 имеет максимальное перекрытие волновых функций.

Естественно, что “вертикальный” переход электрона под влиянием быстрой заряженной частицы происходит не только при возбуждении, но и при ионизации молекулы. Поэтому ионизационные потенциалы, измеренные методом электронного удара, часто называют “вертикальными” потенциалами ионизации.

6.1.2. Сохранение спиновой мультиплетности при электронной активации молекулы

Как известно, величины электрического и магнитного полей зависят от выбора системы отсчёта. В частности, магнитное поле может отсутствовать в одной системе отсчёта и в то же время присутствовать в другой. Так, в системе отсчёта, связанной с движущимся со скоростью \mathbf{v} электрическим зарядом, магнитное поле отсутствует, а в системе, неподвижной относительно облучаемой среды, оно

равно (при условии $v \ll c$, c – скорость света)

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{E}}{c}, \quad H = \frac{vE}{c} \sin(\widehat{\mathbf{v}, \mathbf{E}}), \quad v = |\mathbf{v}|, \quad (6.6)$$

где \mathbf{E} и \mathbf{H} – векторы напряжённостей электрического и магнитного полей.

Напротив, напряжённость \mathbf{E} электрического поля при $v \ll c$ практически одинакова в покоящейся и движущейся системах отсчёта.

В связи с отличным от нуля значением напряжённости магнитного поля \mathbf{H} и наличием у электрона собственного магнитного момента, равного магнетону Бора, $\mu_B = e\hbar/(2m_e c)$, возникает вопрос: не может ли произойти изменение ориентации магнитного момента атомного электрона, если он получит энергию, достаточную для того, чтобы покинуть атом или перейти на возбуждённую орбиталь?

Нижеследующие оценки показывают, что при возбуждении электрона или его выбивании из атома не происходит изменение направления магнитного момента электрона.

В самом деле, как было выяснено в главе 3, электрическое поле пролетающей ионизирующей частицы $E \approx e/b^2$ эффективно действует на электрон лишь в течение “времени столкновения” $\tau_{col} \approx 2b/v$. В результате электрону передаётся энергия, равная $(eE\tau_{col})^2/2m_e$. При ионизации или возбуждении большинству электронов передаётся энергия порядка $2Ry = m_e e^4/\hbar^2$. Из соотношения

$$\frac{(eE\tau_{col})^2}{2m_e} \approx 2Ry \quad (6.7)$$

находим характерное время таких столкновений (время электронной

активации):

$$\tau_{col} \approx \frac{2\sqrt{m_e \text{Ry}}}{eE}. \quad (6.8)$$

Оказавшись в магнитном поле H заряженной частицы, магнитный момент μ_B выбиваемого (или возбуждаемого) электрона начинает прецессировать с ларморовской частотой $\omega_L = 1/\tau_L$, определяемой из соотношения

$$\mu_B H = \hbar \omega_L \quad \text{или} \quad \frac{1}{\tau_L} = \frac{eH}{2m_e c} \approx \frac{evE}{2m_e c^2}$$

По смыслу τ_L есть характерное время “переворота” спина электрона. Теперь легко оценить отношение времени τ_{col} электронной активации ко времени τ_L , необходимому для переворота спина электрона:

$$\frac{\tau_{col}}{\tau_L} \approx \frac{2\sqrt{m_e \text{Ry}}}{eE} \cdot \frac{evE}{2m_e c^2} \approx \frac{v}{c} \cdot \sqrt{\frac{\text{Ry}}{m_e c^2}} \approx 10^{-3}. \quad (6.9)$$

Столь малая величина этого отношения означает, что вероятность изменения направления спина электрона на противоположное в процессах ионизации и возбуждения ничтожно мала.

Поскольку практически все молекулы за отдельными исключениями имеют синглетное основное состояние (т.е. состояние с полнотью спаренными спинами электронов), то из полученного результата следует, что и продукты электронной активации молекул (ион-электронные пары, возбуждённые молекулы) должны образовываться также в синглетном состоянии.

Отметим, что полученное правило сохранения спина выполняется лишь в тех случаях, когда вклад спин-орбитального взаимодействия оказывается мал. В противном случае вероятность перехода из синглетного состояния в триплетное может достигать заметной величины.

6.1.3. Релаксация возбуждённых состояний

Процессы эволюции возбуждённых состояний наглядно отображает так называемая схема Яблонского² (рис. 6.4).

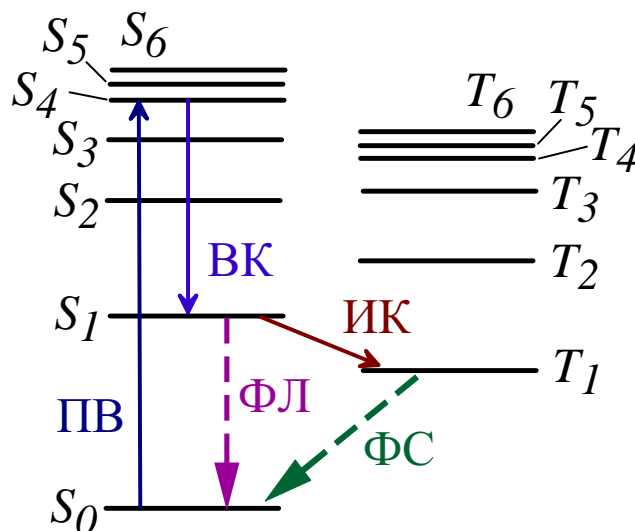


Рис. 6.4: Диаграмма энергетических уровней по Яблонскому: ПВ – первичное возбуждение; ВК – внутренняя конверсия; ИК – интеркомбинационная конверсия; ФЛ – флуоресценция; ФС – фосфоресценция

Переход $S_0 \rightarrow S_4$ на схеме представляет собой переход в одно из высоковозбуждённых электронных состояний. Для последних характерен процесс *внутренней конверсии*, т.е. безызлучательный переход в более низкое возбуждённое состояние той же мультиплетности: синглет-синглет ($S_4 \rightarrow S_1$ на рис. 6.4), триплет-триплет. Внутренняя конверсия из высшего состояния в низшее возбуждённое состояние – быстрый процесс; его длительность 10^{-13} – 10^{-12} с. Напротив, внутренняя конверсия из низшего возбуждённого состояния в основное (переход $S_1 \rightarrow S_0$) происходит существенно медленнее.

Другим процессом деградации энергии возбуждения является *интеркомбинационная конверсия* (intersystem crossing). Это переход из синглетного возбуждённого состояния в нижележащее три-

²Александр Яблонский (1898-1980) – польский физик.

плетное – переход $S_1 \rightarrow T_1$ на рис. 6.4. Он маловероятен, поскольку происходит между состояниями разной мультиплетности (связан с изменением направления спина электрона) и возможен постольку, поскольку время жизни состояния S_1 велико.

Следующий важный путь потери энергии – *диссоциация*:



Разность энергии возбуждения и энергии D диссоциации связи проявляется в виде кинетической энергии возбуждённых осколков молекулы (атомов, радикалов и т.п.). Реакционная способность “горячих” осколков выше, чем у тепловых частиц. Например, скорость реакции возбуждённых атомов кислорода O^* ,

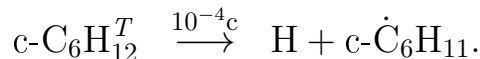
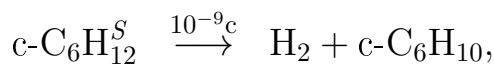


в газовой фазе при комнатной температуре в 10^4 раз больше скорости той же реакции, но с участием атомов O кислорода в основном состоянии. “Горячие” атомы водорода H^* играют важную роль в образовании H_2 при радиоллизе органических соединений.

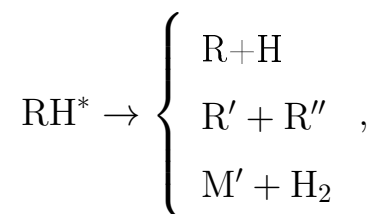
Когда при диссоциации возбуждённой молекулы происходит отрыв лёгкой частицы (H -атома) от тяжёлой, основную долю избыточной энергии, $\Delta E = E_1^* - D$, получает лёгкая частица. Кинетическая энергия атома H уменьшается по мере уменьшения величины ΔE . Соответственно меняется и направление реакций атомов водорода, образующихся при диссоциации.

Путь диссоциации возбуждённых молекул зависит от их мультиплетности. Синглетные возбуждённые молекулы образуют, как правило, молекулярные продукты. Триплетные возбуждённые молеку-

лы диссоциируют обычно на свободные радикалы:



Опыты по фотолизу различных насыщенных углеводородов в газовой фазе привели к выводу, что основным путём распада синглетно-возбуждённых молекул является отщепление молекулярного водорода. Эти опыты могут служить косвенным указанием на то, что и при радиолизе насыщенных углеводородов в конденсированной фазе из трёх основных процессов распада возбуждённой молекулы,



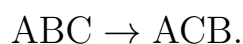
последний вызывается синглетно-возбуждёнными молекулами.

Существуют и иные пути потери энергии возбуждённых молекул:

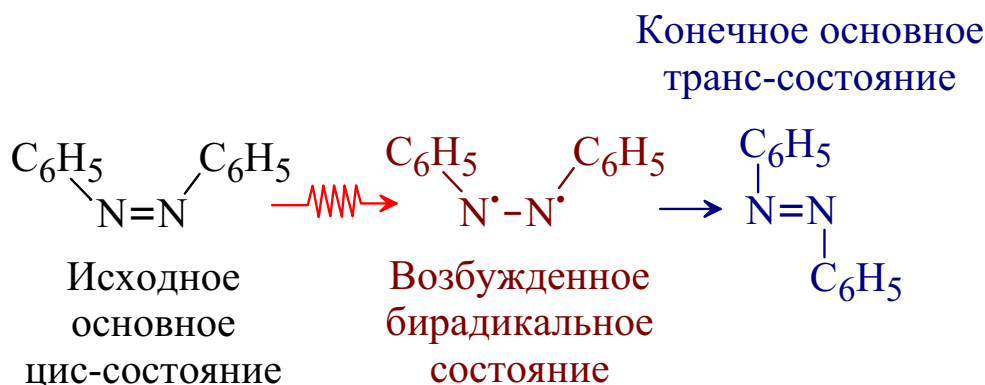
– *тушение* – передача энергии электронного возбуждения окружающим молекулам (диссипация энергии в столкновениях);

– *колебательная релаксация*, в результате которой колебательная энергия возбуждённых частиц превращается в кинетическую энергию сталкивающихся частиц. Процессы потери энергии посредством колебательной релаксации особенно эффективны в конденсированных средах;

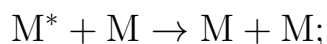
– *реакции изомеризации*, схематически изобразим их в виде:



Примером такого химического процесса может служить изомеризация изобензола, у которого в бирадикальном возбужденном состоянии становится возможным вращение вокруг связи N–N:



– безызлучательная дезактивация –



– дезактивация с испусканием фотонов: флуоресценция (длительность 10^{-9} – 10^{-8} с) и фосфоресценция (длительность от микросекунд до нескольких суток)³:



Явление флуоресценции состоит в следующем (рис. 6.5).

Пусть при поглощении фотона молекула переходит из состояния S_0 в состояние S_1 . В результате перехода в силу принципа Франка–Кондона в ней возбуждаются также колебания атомов. Столкновения с частицами среды – газа, растворителя или твердого тела –

³Флуоресценция и фосфоресценция – разновидности люминесценции (лат. *lumen* – свет), свечения вещества, возникающего при прохождении через него света или ионизирующих частиц. Термин флуоресценция происходит от названия минерала *флюорит*, у которого впервые была обнаружена флуоресценция, и лат. *essentia* – суффикс, означающий слабое действие. Затухающее в течение короткого времени (10^{-8} с) свечение некоторых веществ после освещения их светом. Термин Фосфоресценция образован от гр. *phos* (свет) и *phoros* (несущий) + *essentia*.

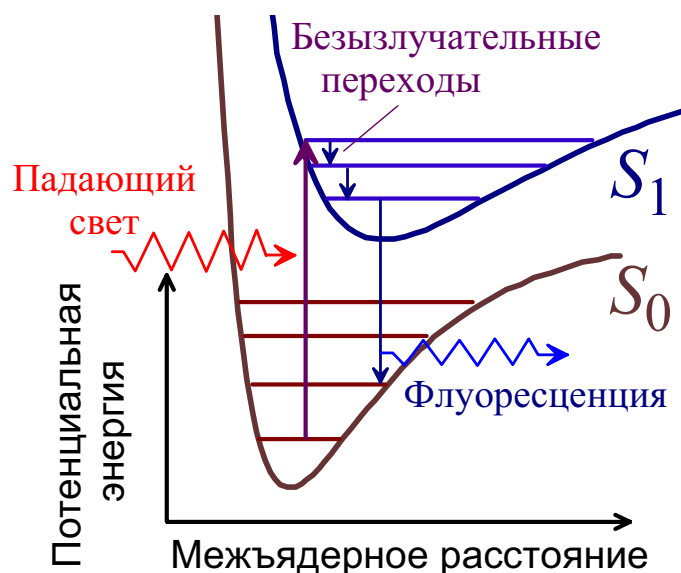


Рис. 6.5: Процессы, ведущие к флуоресценции. Спектр флуоресценции оказывается сдвинут в сторону бóльших длин волн

вызывают колебательные переходы, так как окружающие молекулы легко воспринимают сравнительно малые порции колебательной энергии. В результате молекула постепенно опускается по ступенькам колебательных уровней состояния S_1 (рис. 6.5). После того, как она достигнет его низшего колебательного уровня, может произойти следующее. Во-первых, растворитель может унести электронную энергию и таким путём дезактивировать молекулу. Это имеет место, когда энергетический уровень молекул растворителя соответствует энергии возбуждённой молекулы. Тогда происходит резонансная передача энергии растворителю, который затем трансформирует её в тепловое движение.

Второй возможный путь дезактивации, о котором собственно и идёт речь, – это флуоресценция из низшего электронно-возбужденного состояния S_1 . В таком случае молекула дезактивируется в результате испускания фотона. При этом она переходит на колебательно-возбуждённый уровень основного состояния. Испускаемое при таком переходе излучение называют флуоресцентным. Его

характерная особенность состоит в том, что энергия испускаемого фотона меньше энергии поглощённого на величину колебательной энергии, переданной окружающей среде. Вероятность флуоресцентного перехода определяется конкуренцией между безызлучательной дезактивацией и испусканием излучения.

Механизм фосфоресценции заключается в следующем: молекула, находящаяся в основном синглетном состоянии, поглощает падающий свет и переходит на более высокий синглетный уровень, т.е. оказывается в состоянии, которое приводит к флуоресценции. Электронное возбуждение сопровождается колебательным возбуждением (рис. 6.6).



Рис. 6.6: Схема механизма фосфоресценции

Энергия этих колебаний передаётся окружающим молекулам. Однако если затухание колебательного возбуждения происходит не слишком быстро, появляется вероятность того, что переходя вниз по колебательным уровням, молекула совершит интеркомбинационный переход из синглетного состояния S_1 на подходящий уровень триплетного состояния T_1 . Опустившись на нижний колебательный уровень

T_1 , молекула оказывается в ловушке. Переход в основное состояние с необходимым обратным переворотом спина электрона осуществляется чрезвычайно медленно в сравнении с внутренней конверсией.

Сверхвозбуждённые молекулы AB^{**} претерпевают следующие превращения:

- автоионизация (запаздывающая ионизация, 10^{-14} – 10^{-12} с)



- образование ионных пар



- распад на электронно-возбужденные осколки



- распад на электронейтральные радикалы



- распад на молекулярные продукты



Большая часть сверхвозбуждённых состояний в газовой фазе претерпевает автоионизацию. Вклад автоионизации сверхвозбуждённых состояний в суммарный процесс ионизации сопоставим с вкладом прямой ионизации.

6.1.4. Релаксация возбуждённых состояний и радиационная стойкость органических соединений

Экспериментальное определение отношения выходов ионов и возбуждённых молекул пока не представляется возможным. Модельные расчёты на примере молекулы водорода дают отношение 1:1. Поэтому можно полагать, что характер превращений возбуждённых молекул в значительной степени определяет направление радиолиза химических соединений по крайней мере некоторых классов.

Из теории ионизационных потерь следует, что вероятность возбуждения j -го состояния атома (или молекулы) с энергией E_j пропорциональна f_j/E_j (f_j – сила осциллятора перехода из основного состояния в j -е). Хотя наличие сомножителя $1/E_j$ благоприятствует возбуждению в первую очередь валентных электронов, однако реально происходит возбуждение, связанное с переходом на высокие уровни. Дело в том, что для не слишком малых молекул силы осцилляторов f_j могут увеличиваться на порядки с ростом j , так что вероятность возбуждения верхних состояний становится близкой к единице. Например, для растворённого в *n*-гептане бензола $f_1 \approx 0.001$ ($\lambda_1 \approx 2000 \text{ \AA}$), $f_2 \approx 0.1$ ($\lambda_2 \approx 2100 \text{ \AA}$), $f_3 \approx 0,79$ ($\lambda_3 \approx 1900 \text{ \AA}$) [J.R. Platt, H.B. Clevers. Chem. Revs. V. 41, P. 301 (1947)]. Таким образом, изначально бóльшая часть возбуждённых молекул оказывается на высоких уровнях. Доля высоковозбуждённых молекул увеличивается ещё за счёт “сверхвозбуждённых состояний”, образующихся, если энергия возбуждения выше первого ионизационного потенциала, а электрон, тем не менее, не покидает молекулы.

В больших возбуждённых молекулах избыточная энергия мо-

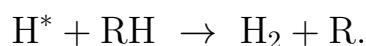
лекулярных электронов легко переходит в колебательную энергию ядер благодаря наличию таких электронных и колебательных энергетических состояний, поверхности потенциальной энергии которых перекрываются. В точках их пересечения переход от более высоких электронных возбуждённых состояний к более низким возможен без испускания излучения и избыточная энергия переходит в колебательную форму. Этот уже упоминавшийся процесс внутренней конверсии позволяет сильно возбуждённой молекуле перейти в результате нескольких этапов в низшее электронное возбуждённое состояние, сохраняя ту же мультиплетность (т.е. от высокого синглетного к низшему синглетному состоянию или от высокого триплетного к низшему триплетному) за время порядка 10^{-13} – 10^{-12} с.

Накопление колебательной энергии на отдельных связях в ходе процесса внутренней конверсии может привести к диссоциации молекулы. В жидкостях следующее обстоятельство сильно снижает эффективность распада молекул, обусловленного колебаниями. Там происходит эффективная передача энергии колебаний от сильно возбуждённой молекулы к соседним молекулам. При частоте столкновений порядка 10^{13} с⁻¹, отвечающей комнатной температуре, колебательная энергия, возникшая в результате внутренней конверсии, будет немедленно перераспределяться. Тем самым исключается накопление колебательной энергии в той молекуле, которая получила первичное возбуждение.

Вероятность распада молекулы из высших возбуждённых состояний становится малой по сравнению с вероятностью безызлучательного перехода в первое синглетное возбуждённое состояние S_1 посредством внутренней конверсии. Диссоциация молекулы будет происходить из нижнего возбуждённого состояния. Если это условие выполнено, то направление и эффективность радиолиза опре-

деляются разностью энергий ΔE между энергией E_1^* первого возбуждённого уровня молекулы и энергией D её диссоциации. При $\Delta E = E_1^* - D < 0$ диссоциация молекулы из нижнего возбуждённого состояния маловероятна, и вещество должно обладать повышенной радиационной стойкостью.

Поскольку молекулы алифатических углеводородов, характеризуются высоколежащими энергетическими уровнями, их диссоциация сопровождается выделением большого количества энергии. Основную часть энергии уносит наиболее лёгкий фрагмент – атом H^* . Это помогает ему избежать рекомбинации с тяжёлым фрагментом. В результате получаются большие выходы молекулярного водорода:



Напротив, при диссоциации ароматических молекул, когда разность $\Delta E = E_1^* - D \approx 0$ и “горячих” атомов не возникает, водород отсутствует. Согласно излагаемой гипотезе молекулы с большим числом сопряжённых связей совсем не должны были бы подвергаться радиационному разрушению. Однако реально разрушение в этих случаях все-таки происходит, правда, с небольшим выходом.

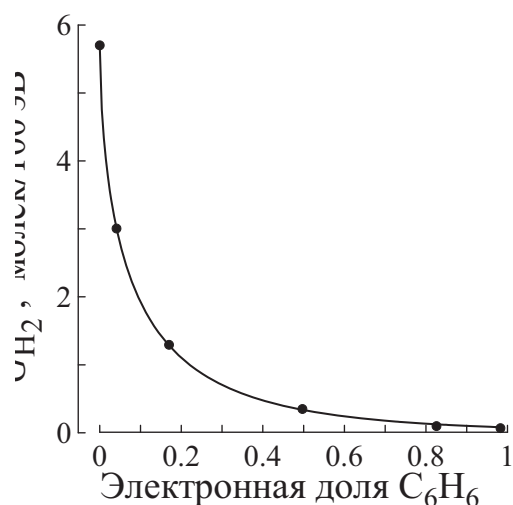


Рис. 6.7: Зависимость выхода молекулярного водорода в смеси циклогексан–бензол с увеличением электронной доли бензола [W. N. Patric, M. Burton J. Phys. Chem., V. 58, P. 424, 1954]

Итак, простые соображения позволяют объяснить, почему при радиолизе ароматических соединений образуется сравнительно мало молекулярного водорода, а при радиолизе алифатических соединений – много. В качестве примера на рис. 6.7 показано, как убывает выход водорода по мере добавления бензола в циклогексан. Из нелинейного характера зависимости следует, что бензол защищает циклогексан от разложения. Таким образом, ароматические вещества не только сами отличаются высокой радиационной стойкостью, но, находясь в смеси с другими веществами, могут защищать их от действия ионизирующей радиации.

6.1.5. Химические свойства возбуждённых молекул

Химические свойства молекул существенно зависят от электронов, участвующих в наиболее рыхлых связях. В основном состоянии эти электроны спарены, поэтому при сближении двух молекул потенциальная энергия системы обычно возрастает вследствие отталкивания электронных оболочек. Следовательно, для того, чтобы привести систему в состояние, допускающее возникновение новой конфигурации, необходимо сообщить ей энергию, достаточную для преодоления этого отталкивания.

Реакционная способность молекулы в возбуждённом состоянии увеличивается по следующим причинам:

- возбуждённый электрон и электрон, оставшийся на орбитали, уже не спарены. Поэтому любая другая молекула, обладающая неспаренным электроном (радикал), может образовать связь с возбуждённой молекулой, как только орбитали неспаренных электронов реагентов начнут перекрываться;

– орбиталь, на которой находится возбуждённый электрон, занимает бóльшую область пространства, а потому оказавшийся на ней электрон связан слабее и его легче оторвать от молекулы соседствующему с ней электрофильному реагенту. Таким образом, при возбуждении резко возрастают электронодонорные и электроноакцепторные свойства молекулы;

– в возбуждённой молекуле и сами ядра, как правило, связаны менее прочно, чем в невозбуждённой, так как возбуждённые электроны образуют более слабые химические связи. Поэтому при столкновениях возбуждённые молекулы разрушаются значительно легче, чем невозбуждённые.

Если в многоатомной молекуле возбуждается электрон, находящийся на делокализованной π -орбитали, или в результате возбуждения связывающий электрон попадает на π -орбиталь, то происходит перераспределение электронов в двух или большем числе атомов. Такое возбуждение редко вызывается повышением температуры. Следовательно, облучение не только способствует возникновению реакции, но и изменяет её путь.

Приведенные доводы в пользу того, что молекулы в возбуждённых состояниях реагируют легче, чем в основном состоянии, справедливы как для триплетных, так и для возбуждённых синглетных состояний. Триплетные состояния по сравнению с синглетными обладают тем преимуществом, что они в миллион и более раз устойчивее по отношению к дезактивации, сопровождающейся излучением.

Интересно ещё одно следствие, проистекающее благодаря возбуждению электронных состояний. Известно, что сила ароматических кислот и оснований существенно зависит от распределения электронов в ароматическом кольце молекулы и сильно изменяет-

ся при введении заместителей, притягивающих или отталкивающих электрон. Поскольку возбуждение молекулы больше влияет на распределение электронов, чем реакция замещения, следует ожидать, что в возбуждённом состоянии такие вещества будут изменять свою кислотность или основность. Изложенные соображения позволяют предположить, что возбуждённая молекула кислоты легче отдаёт протон и является, таким образом, более сильной кислотой. Вместе с тем можно ожидать, что для молекул оснований в возбуждённом состоянии присоединение протона менее вероятно и, следовательно, основание становится слабее.

Потенциал ионизации I_1^* возбуждённой молекулы меньше потенциала ионизации I_1 невозбуждённой молекулы на энергию возбуждения E^* :

$$I_1^* = I_1 - E^*;$$

Напротив, сродство к электрону EA возрастает на величину энергии возбуждения:

$$EA^* = EA + E^*.$$

Полусумма I_1 и EA , которая есть электроотрицательность EN , одинакова для молекулы, находящейся в основном и возбуждённом состояниях:

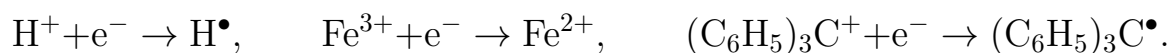
$$EN = \frac{I_1 + EA}{2} = EN^*.$$

6.2. Электроны

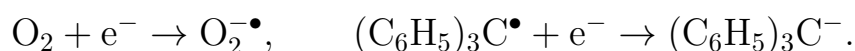
6.2.1. Свойства электрона как химического реагента

Комплекс свойств, которыми обладает электрон, делает его одним из центральных продуктов радиолиза любой системы.

Как простейший анион электрон соединяется с катионами; в этом состоит сущность реакций восстановления:



Как простейший свободный радикал электрон вступает в типичные для радикалов реакции:



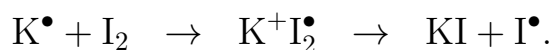
Для электронов вообще чрезвычайно характерны реакции присоединения, и не только к катионам, атомам и свободным радикалам, но и к нейтральным молекулам, что приводит к образованию анион-радикалов.

Квантовая механика наделяет электрон диалектической двойственностью, приписывая ему одновременно как корпускулярные, так и волновые свойства. Столь же противоречива и “химическая” природа электрона. С одной стороны, электрон – простейший из анионов; с другой стороны, он же – простейший из радикалов. Единство этих противоположностей проявляется в том, что в действительности электрон – простейший анион-радикал.

Волновая природа электрона своеобразно сказывается на его химическом поведении. В частности, многие реакции одноэлектрон-

ного переноса не подчиняются, казалось бы, незыблемым законам химической кинетики. Скорость таких реакций не зависит от температуры и в каком-то определённом температурном интервале вообще не подчиняется уравнению Аррениуса. В “обычной” химической реакции реагентам приходится преодолевать определённый потенциальный барьер. Напротив, скорость многих реакций переноса электрона от высоты этого барьера не зависит. Наглядно суть происходящего можно пояснить так: электрон, пользуясь своими волновыми свойствами, не взбирается на вершину потенциального барьера, а просачивается сквозь него по воображаемому туннелю (“туннельный эффект”). Заметим, что существуют реакции туннельного переноса и других “лёгких” частиц – позитрона, мюона и даже протона. Вероятность туннельной реакции определяется не только высотой потенциального барьера, но и его шириной.

Реакции туннельного переноса начинаются задолго до реального контакта реагентов. В частности, в паровой фазе перенос электрона от атома калия на молекулу йода происходит, когда расстояние между ними $6 - 8 \text{ \AA}$ (в водных растворах радиус этой реакции может достигать 20 \AA):



Реакции такого типа иногда называют “гарпунными”. Атом калия как бы стреляет по молекуле йода электроном. Затем происходит электростатическое притяжение возникших после “выстрела” катиона калия и анион-радикала йода, приводящее к формированию конечных продуктов.

6.2.2. Химические реакции электронов в газовой фазе

К реакциям, в которых принимают участие образовавшиеся в ходе радиолиза электроны, относятся реакции нейтрализации и захвата этих электронов электронейтральными атомами, радикалами и молекулами.

Вероятность протекания реакции захвата электрона реагирующей частицей определяется её сродством к электрону EA (*electron affinity*). Это есть энергия, выделяющаяся при присоединении к частице электрона, не обладающего кинетической энергией. Сродство частицы M к электрону совпадает по величине (но противоположно по знаку) с ионизационным потенциалом аниона M^- . Очевидно, реакция протекает в том случае, когда сродство к электрону положительно. Например, термализованный электрон в газовой фазе реагирует с NO_2 ($EA = 3,1$ эВ) и O_2 ($EA = 0,4$ эВ), но не реагирует с азотом, бензолом и фенолом, для которых сродство к электрону отрицательно: $EA(N_2) < 0$; $EA(C_6H_6) = -1,1$ эВ; $EA(C_6H_5OH) = -1,2$ эВ.

Процесс захвата электрона начинается с образования возбуждённого аниона:



Если сродство какого-либо атома (скажем, A) к электрону больше энергии диссоциации молекулы AB ($EA(A) > D(AB)$), то происходит *диссоциативное присоединение электрона*:

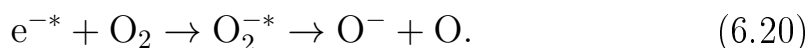


Сравнение значений электронного сродства атомов или фрагментов молекулы и энергий диссоциации молекул или разрыва связей позволяет указать путь протекания реакции электрона с молекулой АВ.

Направление реакций электронов зависит от их энергии. Например, электрон с энергией $W \leq 1$ эВ, взаимодействуя с молекулой кислорода, образует супероксид анион-радикал $O_2^{\bullet-}$ ($EA(O_2) \approx 0,45$ эВ, $D(O_2) \approx 5,16$ эВ):



Если же энергия электрона $W \approx 4-10$ эВ, то реакция протекает по каналу диссоциативного присоединения:



Это становится понятным, если принять во внимание очевидное условие протекания реакции (6.20):

$$W > D(O_2) - EA(O) \approx 5,16 - 1,46 = 3,7 \approx 4 \text{ эВ.}$$

6.2.3. Химические реакции “горячих” электронов в жидкостях

Основная часть электронов, высвобождающихся при ионизации молекул, имеет кинетическую энергию, соизмеримую с их ионизационным потенциалом. В конденсированной среде такие электроны не могут быть полностью свободными из-за взаимодействия с окружающими молекулами. Однако пока кинетическая энергия электронов позволяет преодолевать им потенциальные барьеры, обусловленные

отталкиванием и притяжением молекул среды, они ведут себя, как *квазисвободные* частицы. Когда их скорость становится меньше скоростей электронов в молекулах ($v_B = 2 \cdot 10^8$ см/с – характерная скорость e^- в атоме Н), они поляризуют электронные оболочки молекул, но не меняют пространственного расположения атомов, оставляя структуру среды невозмущённой. Действительно, электрон, обладая кинетической энергией порядка 1 эВ (и скоростью $6 \cdot 10^7$ см/с), пролетает расстояние, равное межмолекулярному, за время $\sim 10^{-15}$ с. Этого достаточно, чтобы произошла электронная поляризация, но время $\tau_{or} = \tau_D \varepsilon_\infty / \varepsilon_0$, необходимое для переориентации постоянных дипольных моментов молекул среды, на несколько порядков больше (в воде $\tau_D \approx 10^{-11}$ с, $\tau_{or} \approx 0,3 \cdot 10^{-12}$ с).

Наряду с катион-радикалами $H_2O^+\bullet$ неионизирующие электроны с начальным энергетическим спектром, простирающимся от энергии ионизации до тепловой энергии, являются первичными химически активными внутритрековыми продуктами. Характерное время их термализации – менее 10^{-13} с. За это время неионизирующий электрон проходит расстояние в сотни ангстрем и потому вероятны его столкновения с примесными молекулами, если их концентрации $\gtrsim 0,01$ М. Поэтому в ходе термализации возможны реакции надтепловых электронов с растворёнными в воде веществами. Прямых свидетельств протекания подобных реакций в воде нет, но можно привести аргументы в пользу протекания таких реакций в неполярных растворителях. Реакции эти имеют обычно резонансный характер. Термин “*резонансный*” означает, что акцептор S селективно реагирует с электроном e^{-*} , обладающим только вполне определённой надтепловой энергией:



Поперечное сечение резонансного захвата электрона, $\sigma_L(W)$, растворённым в жидкости веществом как функция кинетической энергии W часто имеет колоколообразную форму, зависящую от структуры электронных возбуждённых состояний S^* и их релаксации в жидкости (рис. 6.8).

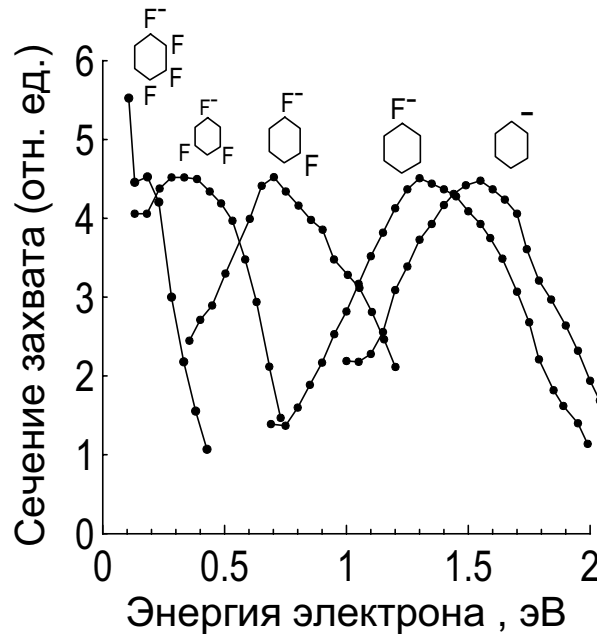


Рис. 6.8: Энергетические зависимости сечений захвата электрона в газовой фазе фторсодержащими молекулами с образованием аниона [W. T. Naff et al., J. Chem. Phys., V. 49(6), P. 2784 (1968)]

Очевидно, что вероятность $\varphi_e(W)$ для электрона избежать резонансного захвата растворённым веществом S при замедлении e^- от энергии W до $W - dW$ выражается как:

$$\varphi_e(W - dW) = \varphi_e(W) [1 - c_S \sigma_L(W) dx], \quad (6.22)$$

$$\varphi_e(W_0) = 1, \quad dx = \frac{dW}{|dW/dx|_{vib}},$$

где W_0 – начальная энергия неионизирующего трекового электрона, $\sigma_L(W)$ – сечение захвата электрона акцептором S (в жидкой фазе), c_S – концентрация акцептора, а $|dW/dx|_{vib}$ – линейная потеря энер-

гии электронов, связанная с возбуждением колебательных степеней свободы.

Из уравнения (6.22) легко получить дифференциальное уравнение для $\varphi_e(W)$. Его решение после усреднения по энергетическому спектру $f(W_0)$ неионизирующих электронов, даёт долю φ_e электронов, избежавших захвата акцептором:

$$\varphi_e(c_S) = \left\langle \exp \left[-c_S \int_0^{W_0} \frac{\sigma_L(W)dW}{|dW/dx|_{vib}} \right] \right\rangle_{W_0}, \quad (6.23)$$

где $\langle \dots \rangle_{W_0}$ означает усреднение по $f(W_0)$.

Для ряда акцепторов известны величины резонансных сечений захвата электронов, $\sigma_G(W)$, в газовой фазе. Примем, что жидкофазное сечение $\sigma_L(W)$ сохраняет ту же форму, что и газофазное сечение $\sigma_G(W)$, но энергия, отвечающая максимуму, очевидно, иная.

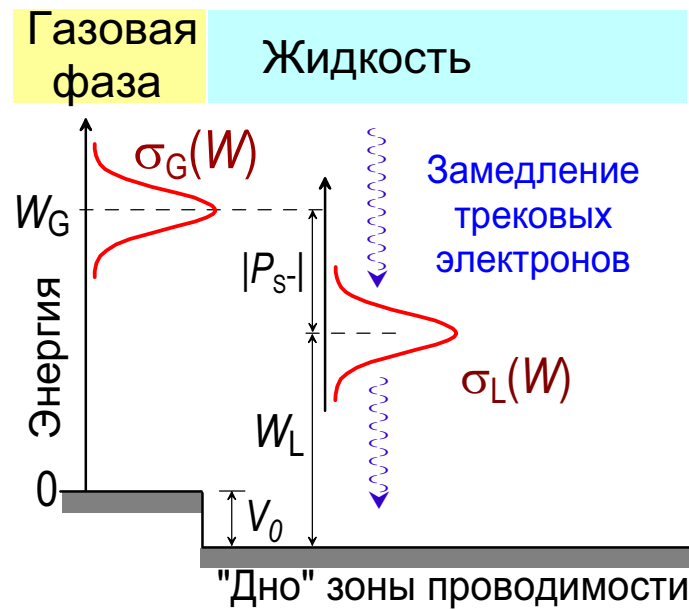


Рис. 6.9: Схема резонансного захвата электронов, обладающих избыточной кинетической энергией в газовой и жидкой фазах

В самом деле, если в газовой фазе $\sigma_G(W)$ имеет максимум при W_G (рис. 6.9), то в жидкой фазе максимум сечения $\sigma_L(W)$ будет

приходиться на энергию

$$W_L = W_G - V_0 - |P_{S-}|, \quad (6.24)$$

когда правая часть равенства (6.24) положительна. Если же

$$W_G - V_0 - |P_{S-}| < 0,$$

то сечение $\sigma_L(W)$ будет наибольшим при $W_L = 0$. Когда размеры молекул растворителя и растворённого вещества S соизмеримы, P_{S-} и поляризационная часть V_0 примерно компенсируют друг друга, а уравнение (6.24) сводится к

$$W_L \approx W_G - K,$$

где K – наименьшая возможная кинетическая энергия квазисвободных электронов в жидкости, другими словами, их нулевая кинетическая энергия.

Заметим, что когда газофазный максимум $\sigma_G(W)$ вещества S лежит вблизи тепловой энергии, то, находясь в жидкой фазе, акцептор S может даже совсем потерять свою способность захватывать электроны. Это произойдет когда разность $W_G - K$ окажется меньше нуля.

Пусть $\sigma_G(W)$ имеет для простоты δ -образную форму: $\sigma_0 \cdot \delta(W - W_G)$. Тогда из выражения (6.23) следует:

$$\varphi_e(c_S) = \begin{cases} 1 - F + F \cdot \exp\left(-\frac{c_S}{c_{37}}\right), & W_G > K, \\ 1, & W_G < K, \end{cases} \quad (6.25)$$

где F и c_{37} равны

$$F(W_L = W_G - K) = \int_{W_L}^{\infty} f(W_0) dW_0, \quad \frac{1}{c_{37}} = \frac{\sigma_0}{\text{LET}(W_L)}.$$

Здесь $\text{LET}(W_L) = |dW/dx|_{vib}$ при $W_L \approx W_G - K$. Видно, что φ_e с ростом c_S выходит на плато: $\varphi_e(c_S \rightarrow \infty) = 1 - F$. Значение $(1 - F)$ есть доля электронов, выбитых из молекул с энергиями меньше W_L и потому избежавших резонансного захвата. Для данной жидкости $(1 - F)$ увеличивается с ростом энергии W_G .

6.2.4. Импульсный радиолиз. Определение реакционной способности сольватированных электронов

Со времени открытия гидратированного электрона (Э. Харт, 1962 г.) неизменно росла роль, отводимая сольватированным электронам вообще и гидратированным электронам, в частности, в качестве химически активных частиц. В последние десятилетия речь идёт уже о реакциях сольватирующихся и даже предсольватированных (“сухих”) электронов, т.е. о таких электронах, которые сформировали свои сольватные оболочки только частично или совсем не успели их сформировать.

Наиболее эффективным методом определения реакционной способности сольватированных электронов и других продуктов радиолиза в конденсированных средах является *метод импульсного радиолиза*. Суть его состоит в следующем. Интенсивный пучок электронов, ускоренных до энергий в несколько МэВ, в течение весьма короткого отрезка времени (10^{-11} – 10^{-9} с) бомбардирует специальную ячейку, заполненную выбранным жидким или твёрдым рас-

творителем (вода, н-гексан,...), содержащим вещество S (ацетон, N₂O,...), с которым реагируют химически активные продукты радиолиза растворителя (e_s^- , OH, C₆H₁₂⁺,...). Ячейка в направлении, перпендикулярном падающему пучку электронов, просвечивается пучком света. По выходе из ячейки пучок света проходит через монохроматор, который выделяет длину волны, наиболее эффективно поглощаемую изучаемым продуктом радиолиза растворителя (например, e_s^-), а затем попадает в фотоумножитель. За время бомбардировки раствора ускоренными частицами в нём накапливается высокая концентрация вторичных электронов c_e и положительно заряженных ионов c_i . По окончании облучения электроны и ионы исчезают, рекомбинируя друг с другом, со скоростью

$$\frac{dc_e}{dt} = -k_{ei}c_e c_i,$$

где k_{ei} – константа скорости ион-электронной рекомбинации.

Если в растворителе перед облучением было растворено вещество S в концентрации c_S , способное подобно ионам захватывать электроны, то к скорости рекомбинации электронов необходимо добавить второе слагаемое, $k_{eS}c_e c_S$, учитывающее захват электронов акцептором S. Со временем второе слагаемое становится главным, и концентрация электронов начинает меняться экспоненциально:

$$c_e(t) = c_e^0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right), \quad \frac{1}{\tau_e} = k_{eS}c_S,$$

где τ_e – среднее время жизни электронов.

Отношение концентраций c_e/c_e^0 равно отношению текущей интенсивности прошедшего через ячейку света (в момент времени t) к исходной, (в момент начала импульса $t = 0$). Определив момент времени, t_{37} когда сила света ослабеет до 37 % по сравнению с на-

чальной, находим абсолютное значение константы скорости реакции

$$k_{eS} = \frac{1}{cst_{37}}.$$

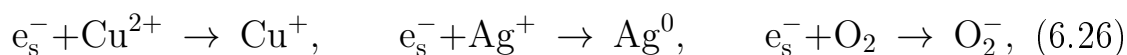
Разумеется, реальная процедура определения константы скорости гораздо сложнее.

Для изучения реакций электронов в настоящее время используют установки пико- и наносекундного импульсного радиолиза, а также экспериментальные методы позитронной аннигиляционной спектроскопии и эмиссионной месбауэровской спектроскопии.

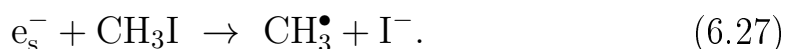
6.2.5. Электроны в полярных средах

Для полярных жидкостей характерны два основных типа реакций e_s^- :

– простое присоединение



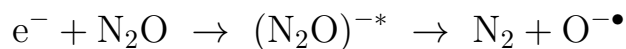
– диссоциативное присоединение



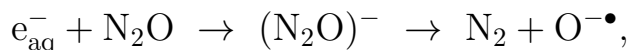
В газовой фазе для протекания диссоциации достаточно того, чтобы сродство к электрону у одного из фрагментов акцептировавшей электрон молекулы превосходило его энергию связи (в приведенной реакции (6.27) $EA(I) \approx 3,1$ эВ больше $D(H_3C-I) \approx 2,3$ эВ). Для протекания реакции диссоциативного присоединения в водной среде необходимо ещё принять во внимание затрату энергии на десольватацию электрона ($\Delta G(e_{aq}^-) \approx 1,6$ эВ) и выигрыш энергии от гидратации возникшего аниона (в данном примере $\Delta G(I_{aq}^-) \approx$

2,8 эВ).

Для реакции



в газовой фазе условие диссоциативного присоединения не выполняется: $EA(O) = 1,46$ эВ меньше, чем $D(N_2-O) \approx 1,74$ эВ, $EA(N_2) < 0$, $EA(N_2O) \approx 0,7$ эВ, и эта реакция завершается на стадии образования N_2O^- . В водных же растворах,



хотя значение энергии гидратации аниона $(N_2O)^-$ неизвестно, энергия гидратации $O^{-\bullet}$ наверняка в состоянии обеспечить диссоциацию $(N_2O)^-$ (сообразите, почему). Время жизни $(N_2O)^-$ в нейтральной среде составляет $\sim 10^{-9}$ с, а в щелочной – $\sim 10^{-5}$ с.

Одна из наиболее важных реакций простого присоединения e_s^- – его трансформация в атом водорода, эффективно протекающая в кислых водных и спиртовых растворах:



Константа скорости этой реакции $k(e_{aq}^- + H_{aq}^+) \approx 2,4 \cdot 10^{10} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$. Отметим, что квазисвободный электрон, напротив, если и реагирует с ионом водорода, то крайне медленно.

Гидратированный электрон восстанавливает ионы многих металлов. Процесс восстановления иона металла (Cu^{2+} , Ag^+) происходит, когда стандартный окислительно-восстановительный потенциал электрона превосходит окислительно-восстановительный потенциал иона: $E^0(e_{aq}^-) = 2,7 \text{ В}$, $E^0(Cu^{2+}/Cu^+) = -0,17 \text{ В}$,

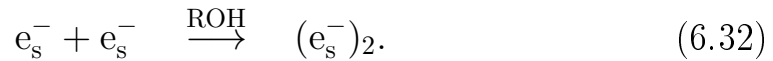
$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = -0,8 \text{ В}$. Реакция $e_{\text{aq}}^- + \text{Li}^+$ не идёт, так как $E^0(\text{Li}^+/\text{Li}^0) = 3,0 \text{ В}$. Напротив, атомы Li и других щелочных металлов в воде становятся источниками гидратированных электронов:



В воде и спиртах идут также реакции димеризации:

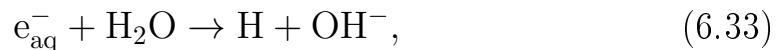


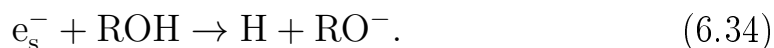
Полагают, что эти реакции протекают через стадию образования биполярона:



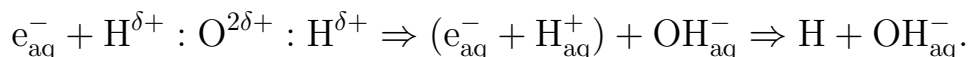
Образованный двумя взаимодействующими поляронами *биполарон* $(e_s^-)_2$ – теоретически предсказываемое состояние. В воде пока нет экспериментального доказательства появления подобной квазичастицы, но в жидком аммиаке, гексаметилфосфортриамиде и прочих жидкостях биэлектронные состояния, по-видимому, обнаружены.

В сжиженном аммиаке, аминах и гексаметилфосфортриамиде $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$ сольватированные электроны не реагируют с растворителем. В этих жидкостях при растворении в них щелочных металлов образующиеся сольватированные электроны стабильны. В остальных полярных жидкостях (вода, спирты, диметилсульфоксид, амиды) e_s^- реагируют с растворителем:





Правда, константы скорости реакций весьма малы: $k(e_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O}) \approx 17 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Вероятным механизмом этих реакций является гетеролитическая диссоциация молекулы растворителя в электрическом поле e_s^- :



В аммиаке и аминах подобный процесс не идёт.

6.2.6. Электроны в неполярных средах

Ранние стадии эволюции квазисвободных электронов в неполярных жидкостях сходны с ранними процессами в полярных средах. Квазисвободный электрон взаимодействует с электронной поляризацией молекул, затем он локализуется в мелкой ловушке, превращаясь в квазилокализованный электрон. Формирование этой ловушки происходит за счёт установления более предпочтительной ориентации ближайших молекул.

Сольватированное состояние в углеводородах типа н-гексана возникает в результате ориентации молекул по отношению к электрическому полю электрона. Эта ориентация обусловлена анизотропной поляризуемостью таких молекул и представляет собой подстройку осей наибольшей поляризуемости молекул к электрическому полю. Кроме того, происходит увеличение исходных размеров ловушки (нанополости). Всё вместе снижает потенциальную энергию электрона.

Квазилокализованный электрон в неполярных жидкостях (как и полярных) может переходить обратно в квазисвободное состояние.

Однако в неполярных жидкостях, в отличие от полярных, углубление ловушки электрона при переходе его в сольватированное состояние весьма мало. Вследствие этого возможно установление равновесия между квазисвободными, квазилокализованными и сольватированными электронами.

В неполярных жидкостях, молекулы которых имеют сферoidalную форму (сжиженный метан, неопентан, тетраметилсилан и др.), анизотропная поляризуемость и, как следствие, эффект подстройки отсутствуют. Поэтому в таких жидкостях электроны находятся в квазисвободном состоянии. Их подвижность весьма высока, высока также и их реакционная способность. В этом отношении углеводороды изостроения занимают промежуточное положение между углеводородами со сферoidalными молекулами ($C(CH_3)_4$) и нормальными углеводородами (C_nH_{2n+2}).

Заметим, что для неполярных жидкостей со сферoidalным строением молекул характерны более отрицательные значения работы входа электрона, V_0 , чем для нормальных углеводородов. V_0 – это энергия, которую нужно затратить для того, чтобы перевести покоящийся в вакууме электрон в квазисвободное состояние в жидкости. Как правило, чем меньше V_0 , тем больше подвижность электрона, а иногда и его реакционная способность.

Подчеркнём, что сольватированные электроны в неполярных жидкостях существенно более реакционноспособны, чем в полярных.

В сжиженных благородных газах (аргоне, криптоне и ксеноне) устойчивым является квазисвободное состояние электрона, характеризующееся весьма большой подвижностью и исключительно высокой реакционной способностью. Напротив, в жидком неоне и особенно в гелии электроны захвачены в нанополостях и соответственно

характеризуются низкой подвижностью.

6.2.7. Электроны в твёрдых телах

При облучении твёрдых тел возникают различные электронные центры. Перечислим важнейшие из них.

Воздействие ионизирующего излучения на кристаллы галогенидов щелочных металлов, например, LiF, NaCl, KBr, ..., CoO и др. приводит к образованию F -центров. Этот термин относится к электрону, локализованному в анионной вакансии. Другой тип электронных центров – это биелектронные F' -центры. Так называют два электрона, находящиеся в анионной вакансии. F' -центры появляются при поглощении достаточно больших доз излучения.

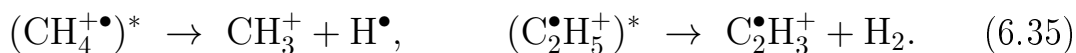
При низкотемпературном радиолизе стеклообразных систем (как, например, быстрозамерзающие жидкости, растворы и полимеры) со сравнительно высокими выходами образуются *захваченные электроны* e_{tr}^- . В отличие от сольватированных электронов в жидкостях они стабильны. Однако механизмы захвата электронов в жидких и стеклообразных системах во многом схожи.

6.3. Катион-радикалы

Образующиеся в актах ионизации и автоионизации катион-радикалы, как правило, несут на себе дополнительную энергию электронного возбуждения. Её величина в 1,5–2 раза может превосходить первый ионизационный потенциал молекулы.

Избыточная энергия молекулярного иона может теряться посредством колебательной релаксации или высвечивания. Однако часто, особенно в газах, возбуждённый молекулярный ион распадается

с отщеплением радикала или молекулы, например:



В конденсированной фазе избыток энергии первичного иона может быть быстрее израсходован путём колебательной релаксации, ион-молекулярной и других реакций, нежели в газовой фазе.

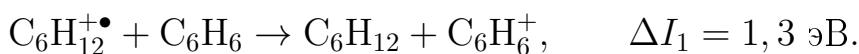
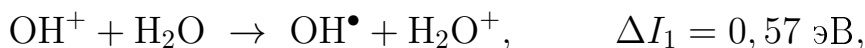
Ион-молекулярные реакции – чрезвычайно быстрые процессы, не требующие энергии активации. Наиболее распространённым типом ион-молекулярной реакции являются реакции переноса заряда (электрона):



часто сопровождающиеся последующей диссоциацией иона B^+ , например,



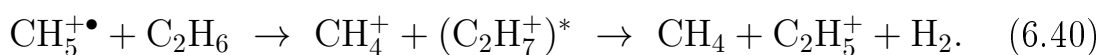
Передача положительного заряда (протона) возможна при условии, что ионизационный потенциал донора меньше электронного сродства положительного заряда. Вот три конкретных примера реакций передачи заряда в газовой и жидкой фазах:



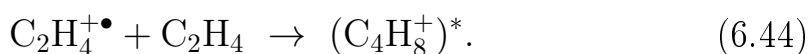
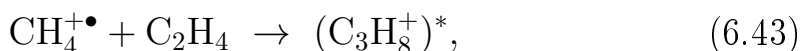
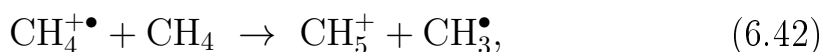
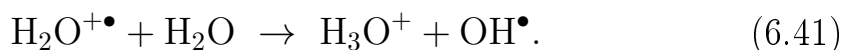
Различать типы ион-молекулярных реакций помогает классификация положительных ионов в зависимости от числа электронных

вакансий в их валентных оболочках.

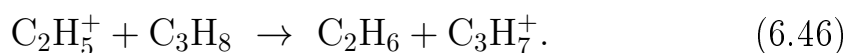
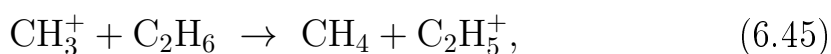
Такие ионы, как CH_5^+ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$, являются по существу протонированными молекулами и не имеют вакансий. Если они вообще реагируют, то это происходит путём передачи протона другим соединениям. Например:



Ионы, подобные $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$, $\text{CH}_4^{+\bullet}$ и $\text{C}_2\text{H}_4^{+\bullet}$, имеют одну вакансию в валентной оболочке. Они ведут себя как монорадикалы: вступают в ион-молекулярные реакции с переносом протона, атомарного и молекулярного водорода:

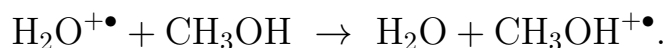


Такие ионы, как CH_3^+ и C_2H_5^+ (ионы карбония), имеют совершенно незаполненную орбиту в валентной оболочке. Они стремятся отнять утраченный ими гидрид-ион H^- у насыщенных молекул:



6.3.1. Косвенная ионизация

Важным частным случаем передачи заряда в растворах является *косвенная ионизация*. Под ней понимается такой процесс ионизации молекулы растворённого вещества, при котором эта молекула передаёт электрон оказавшемуся по-соседству катион-радикалу (дырке) растворителя. Высокая подвижность дырок растворителя способствует таким встречам. Например, в ходе радиолиза концентрированных водных растворов метанола возможен перенос электрона от молекулы метанола к катион-радикалу $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ в силу разницы ионизационных потенциалов воды ($I_1(\text{H}_2\text{O}) = 12,6$ эВ) и метанола ($I_1(\text{CH}_3\text{OH}) = 10,6$ эВ):



Примечательно, что с большей вероятностью переходит электрон не с верхней орбитали молекулы CH_3OH ($I_1 \approx 10,6$ эВ), а с более глубокой ($I_2 \approx 11,8$ эВ), энергия которой ближе к потенциалу ионизации воды [8]. При этом образовавшийся катион-радикал $(\text{CH}_3\text{OH}^{+\bullet})^*$ получает избыточную потенциальную энергию в виде электронного возбуждения, которая вызывает его распад на CH_2OH^+ и H или на CH_3O^+ и H .

В жидкой фазе величина константы скорости реакции передачи заряда его акцептору A быстро нарастает с увеличением разности первых ионизационных газофазных потенциалов реагентов $\Delta I_G = I_1(\text{RH}) - I_1(A)$ (рис. 6.10). При $\Delta I_G \approx 2$ эВ в углеводороде достигается диффузионный предел для константы скорости реакции захвата катион-радикала (дырки), превышающий 10^{11} л/(моль·с).

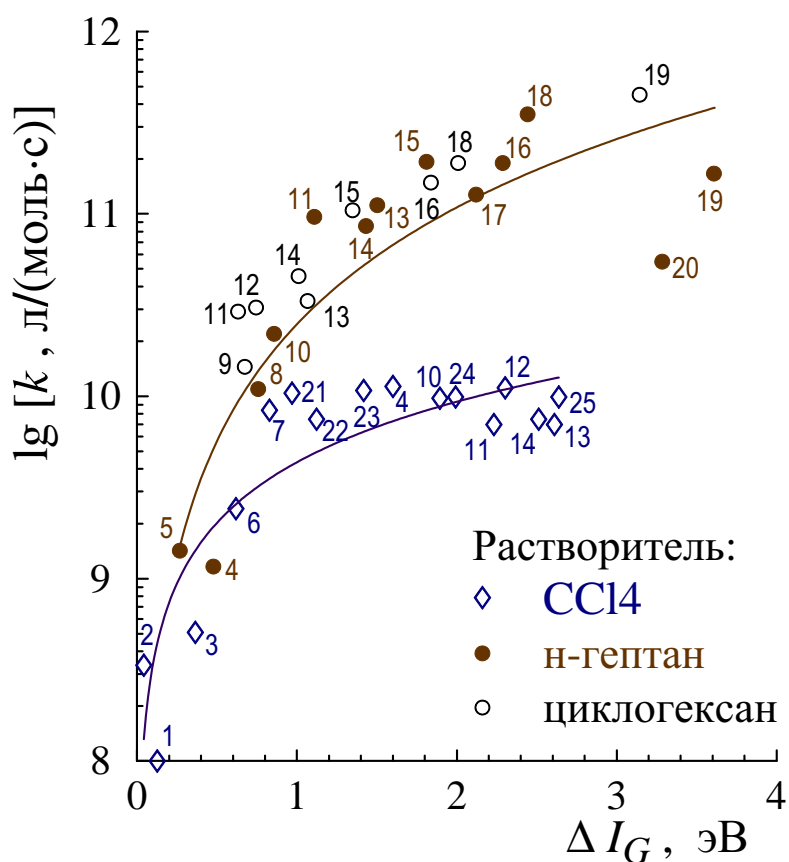


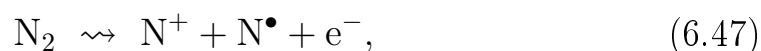
Рис. 6.10: Зависимости констант скорости реакций $\text{CCl}_4^{\bullet+} + \text{A} \rightarrow \text{CCl}_4 + \text{A}^{\bullet+}$ и $\text{RH}^{\bullet+} + \text{A} \rightarrow \text{RH} + \text{A}^{\bullet+}$ передачи заряда его акцептору А от катион-радикалов $\text{CCl}_4^{\bullet+}$ и $\text{RH}^{\bullet+}$ растворителя, образовавшихся соответственно в облученных жидких тетрахлориде углерода (\diamond) и алканах – н-гептане (\bullet) и циклогексане (\circ) – от разности ΔI_G первых газофазных потенциалов ионизации растворителя и акцептора: 1 – дихлорметан; 2 – трихлорметан; 3 – дихлорэтан; 4 – циклогексан; 5 – 3-метилгептан; 6 – третпропилхлорид; 7 – н-бутилхлорид; 8 – декалин; 9 – бензол-D6; 10 – гептен-1; 11 – бензол; 12 – гексен-2; 13 – толуол; 14 – циклогексен; 15 – тетраметилэтилен; 16 – тетраметилбензол; 17 – дифеннл; 18 – триэтиламин; 19 – тетраметилпарафенилендиамин; 20 – пирен; 21 – циклопентан; 22 – гептан; 23 – метилгексан; 24 – гексен-1; 25 – метилциклогексан

6.4. Свободные радикалы

Непременным промежуточным продуктом радиолиза любой системы являются свободные радикалы. Под *свободным радикалом* понимают частицу (атом, молекулу или ион), имеющую один или более неспаренных электронов, а потому способную к образованию химической связи (H, Cl, CH₃, OH[•], CH₂, NO₂, [•]O[•] и др.). Радикалы, имеющие положительный или отрицательный заряд, называются соответственно катион- или анион-радикалами, например, H₂O^{+•}, (CH₃)₂CO^{-•}. Поскольку радикалы содержат неспаренные электроны на несвязывающих орбиталях, их ионизационные потенциалы существенно ниже, чем у исходных молекул.

Вот примеры главных радиационно-химических процессов, приводящих к образованию свободных радикалов:

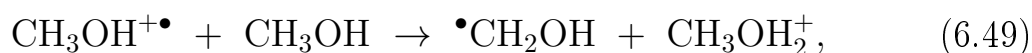
– ионизация молекул:



– диссоциация возбуждённых молекул:



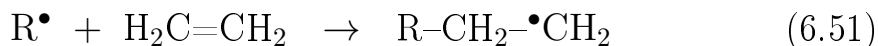
– ион-молекулярная реакция:



– диссоциативный захват электрона:

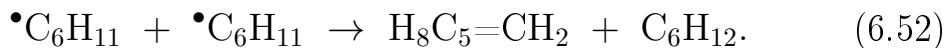


Подчеркнём, что в соответствии с принципом сохранения спина в каждой реакции, протекающей с участием одного свободного радикала \dot{R} , имеет место образование нового свободного радикала. Например, в реакции с молекулой этилена

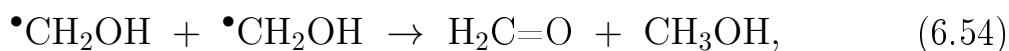
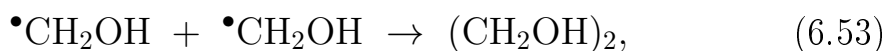


возникший в ходе реакции более крупный радикал способен присоединять к себе следующую молекулу с кратной связью, инициируя этим процесс полимеризации.

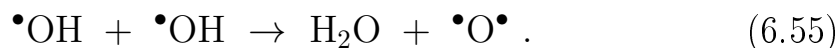
Гибель свободных радикалов происходит в реакциях переноса электрона, простого и диссоциативного его присоединения, а также рекомбинации и диспропорционирования. *Диспропорционирование* – это самоокисление-самовосстановление. Оно приводит к образованию соединений, которые содержат один и тот же элемент в различных степенях окисления. При диспропорционировании двух свободных радикалов происходит передача атома от одного свободного радикала к другому. Она приводит к образованию двух валентно насыщенных молекул. При этом у радикала, отдавшего атом, появляется двойная связь, например:



Другими примерами реакций рекомбинации и диспропорционирования могут служить жидкофазные реакции образования этиленгликоля и формальдегида при радиолизе метанола:



а также протекающая при радиоллизе паров воды реакция –



Рекомбинация и диспропорционирование радикалов принадлежат к числу наиболее распространённых реакций при радиоллизе воды и органических соединений. Реакция рекомбинации радикалов с образованием молекул является энергетически выгодным процессом. Энергия активации такой реакции близка к нулю.

Энергия активации реакции диспропорционирования несколько выше, чем реакции рекомбинации. Для радикалов рекомбинация преобладает над диспропорционированием. Лишь в случае крупных радикалов вследствие пространственных затруднений диспропорционирование может играть основную роль.

В процессе рекомбинации выделяется энергия, эквивалентная энергии разрыва возникающих связей (например, 2,2 эВ для HO-OH). Если участвующие в реакции радикалы несут дополнительную энергию возбуждения, то суммарная выделенная энергия может быть достаточна для повторного распада возникшей молекулы на радикалы. Такой процесс имеет большую вероятность для двухатомных молекул в газовой фазе. Для стабилизации образующейся при рекомбинации молекулы от неё необходимо отвести избыточную энергию. Это может произойти при тройном столкновении – двух радикалов и третьего реагента, уносящего избыточную энергию:



Роль реагента с успехом выполняет также свободная поверхность в зоне реакции (стенки реактора). В сложных молекулах избыточная энергия перераспределяется по связям и её локализация на од-

ной связи становится менее вероятной. В жидкостях имеется дополнительная возможность передачи энергии при столкновениях, так что распад продукта реакции происходит гораздо реже.

Свободные радикалы в облучаемых системах претерпевают разнообразные превращения, приводящие к возникновению большого набора стабильных (конечных) продуктов даже в случае радиолиза сравнительно простых систем.

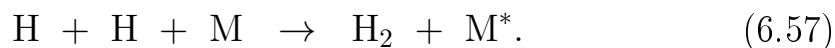
6.5. Закономерности образования молекул из свободных радикалов

Основная часть энергии, переданной веществу ионизирующим излучением, поначалу накапливается в виде потенциальной энергии ион-электронных пар, электронных возбуждений и энергии диссоциации. Скоротечные электронные переходы из высоковозбуждённых состояний системы в более низкие вовлекают всё большее число электронов, активируя при этом колебания ядер и диссоциативный распад молекул. Устойчивость возбуждённых молекул (в особенности сложных) определяется изменениями межъядерных расстояний и внутримолекулярным обменом между различными формами энергии. Эти факторы, относящиеся к самой реагирующей молекуле, не зависят от наличия в системе каких-либо партнёров и определяют мономолекулярный характер превращений. Напротив, ионам, электронам и свободным радикалам прежде чем прореагировать, необходимо встретиться с подходящим реагентом. Скорость, с которой происходят столкновения, пропорциональна произведению концентраций реагентов. Поэтому для этих продуктов радиолиза харак-

терны бимолекулярные превращения. Но и для реакций, имеющих третий кинетический порядок, лимитирующей стадией является не тримолекулярный процесс ($A + B + C \rightarrow \text{Продукты}$), а бимолекулярная реакция между мономером А и димером ВС.

Для образования стабильной молекулы в ходе встречи двух свободных радикалов или иона с электроном необходимо, чтобы часть энергии частиц (не меньшая, чем их суммарная кинетическая энергия) была унесена излучением, либо передана соседствующей третьей частице (её роль может исполнять и поверхность твёрдого тела). Если такой потери энергии не будет, то возникшая при встрече молекула за время порядка одного колебания её атомов распадётся. Энергии, выделяющейся в возникающей молекуле при образовании связи, будет достаточно, чтобы разорвать создающуюся связь. К тому же, возникшая молекула будет обладать и кинетической энергией сталкивающихся частиц. Последняя после разрыва связи вновь перейдёт в кинетическую энергию поступательного движения продуктов распада.

Поясним сказанное на примере простейшей реакции – образования молекулы водорода при столкновении Н-атомов:

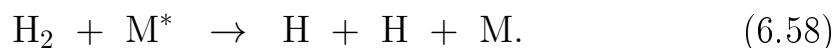


Атомы водорода, даже находящиеся на значительных расстояниях друг от друга, стремятся сблизиться и рекомбинировать с образованием молекулы H_2 . Но этот процесс идёт только при столкновении трёх частиц: двух атомов водорода и ещё одной частицы, М, наличие которой необходимо для выполнения законов сохранения энергии и импульса в ходе столкновения.

Чтобы уяснить необходимость третьей частицы, рассмотрим об-

ратный процесс – диссоциацию молекулы. Пусть какая-то молекула H_2 находится в свободном пространстве. Сама она представляет собой связанное состояние двух атомов. Очевидно, её полная энергия (сумма кинетической и потенциальной энергий) меньше полной энергии двух покоящихся атомов водорода, находящихся на большом расстоянии друг от друга. Закон сохранения энергии запрещает распад подобной молекулы, так как в конечном состоянии энергия атомов стала бы больше, чем в начальном. Отсюда понятно, почему два атома водорода не могут образовать молекулу без вмешательства извне.

Как же образуются молекулы? Обратимся ещё раз к обратному процессу. Любая молекула H_2 может распасться, если подвергнется атаке третьей частицы M^* , движущейся с достаточно большой скоростью. После столкновения скорость частицы M^* уменьшится, а два атома водорода станут независимыми друг от друга:



При рекомбинации все происходит в обратном порядке: частица M приближается к двум атомам водорода в тот самый момент, когда они сталкиваются. В результате их взаимодействия (6.57) скорость частицы M увеличивается, а атомы H связываются в молекулу H_2 . Таким образом, для того, чтобы унести некоторую долю энергии, необходима третья частица.

Помимо стабилизации возникающей молекулы путём столкновения с третьей частицей в принципе возможна также стабилизация путём излучения. Однако теория и опыт показывают, что такой процесс маловероятен.

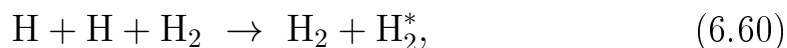
Тройное столкновение частиц A , B и M реально представляет со-

бой двухстадийный процесс. На первой стадии из двух частиц А и В образуется промежуточная частица АВ*. Далее эта частица реагирует с подоспевшей молекулой М с образованием продуктов реакции.

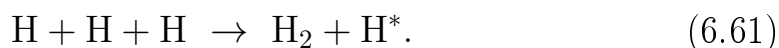


Если промежуточная частица АВ* представляет собой лабильное образование с малой продолжительностью жизни, так что между А и В не возникают прочные химические связи, то первая стадия не является химическим превращением и весь процесс (6.59) можно рассматривать как единую элементарную химическую реакцию.

Очевидно, что вероятность стабилизации промежуточного комплекса тем больше, чем больше степеней свободы у третьей частицы. Например, стабилизация возбуждённой молекулы водорода за счёт процесса



более эффективна, чем в ходе столкновения трёх атомов:



В случае образования сложной молекулы, состоящей из более чем двух атомов, возможна самопроизвольная стабилизация вследствие перераспределения энергии по многим связям возникающего аддукта. Необходимое условие самостабилизации состоит в том, чтобы запас колебательной энергии возникшей молекулы был выше энергии её диссоциации. Если время жизни двухатомной молекулы порядка продолжительности столкновения $\sim 10^{-12}$ с, то время жизни многоатомной молекулы вследствие перераспределения энергии по связям может оказаться порядка 10^{-9} – 10^{-7} с. Такую долгожи-

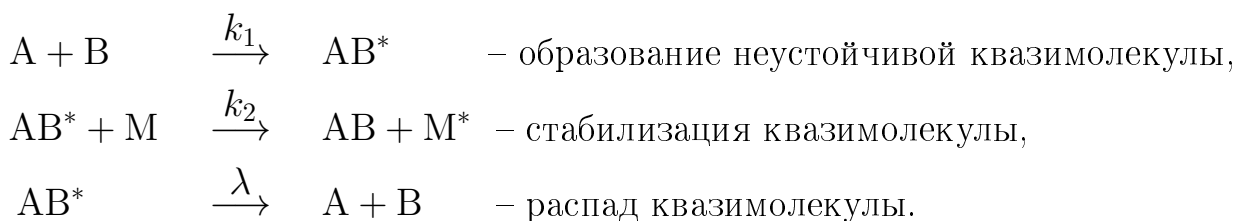
вущую квазимолекулу можно рассматривать уже как практически стабильную. Её образование подчиняется бимолекулярному закону.

При невозможности самопроизвольной стабилизации реакция (6.59), идущая через тройное столкновение, подчиняется уравнению третьего порядка:

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = k_3 \cdot c_A c_B c_M,$$

где c_A , c_B , c_M – концентрации реагентов А, В и М, а k_3 – константа скорости этой реакции третьего порядка.

В случае образования стабильной квазимолекулы, реакция (6.59) протекает в три стадии:



На первой стадии образуется не вполне стабильная квазимолекула AB^* , лишь временно существующая за счет перераспределения энергии по связям. На второй стадии происходит передача части энергии третьей частице М с образованием стабильной молекулы АВ. Напомним, что третьей частице достаточно принять не всю выделяющуюся энергию (равную сумме энергии связи и кинетической энергии сталкивающихся частиц), а только часть её, но не меньшую, чем сумма кинетических энергий сталкивающихся частиц. Третья стадия – распад нестабильной квазимолекулы AB^* , если не произошло стабилизирующего её столкновения с третьей частицей М. Величина λ есть скорость распада нестабилизированной квазимолекулы AB^* .

Скорость реакции образования стабильных молекул записывает-

ся следующим образом:

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = k_2 \cdot c_{AB^*} c_M . \quad (6.62)$$

Концентрацию промежуточного продукта – нестабильных квазимолекул AB^* – можно приближенно найти из уравнения

$$\frac{dc_{AB^*}}{dt} = k_1 c_A c_B - k_2 c_{AB^*} c_M - \lambda c_{AB^*}, \quad c_{AB^*}(t=0) = 0.$$

Решение этого уравнения есть

$$c_{AB^*} = \frac{k_1 c_A c_B}{k_2 c_M + \lambda} \left[1 - e^{-(k_2 c_M + \lambda)t} \right].$$

Как видно, спустя небольшое время $1/(k_2 c_M + \lambda)$, концентрация промежуточного продукта выходит на плато:

$$c_{AB^*} = \frac{k_1 \cdot c_A c_B}{k_2 c_M + \lambda}. \quad (6.63)$$

Подставляя (6.63) в (6.62), получаем

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = \frac{k_1 k_2 \cdot c_A c_B c_M}{k_2 c_M + \lambda}. \quad (6.64)$$

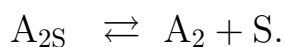
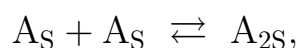
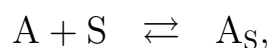
Если величина $k_2 c_M$ велика в сравнении с λ , то ею в (6.64) можно пренебречь. Тогда уравнение упрощается:

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = k_1 \cdot c_A c_B. \quad (6.65)$$

В этом случае реакция, хотя и идёт через тройное столкновение, но подчиняется бимолекулярному закону. Именно так обстоит дело в конденсированной фазе, где выполнение неравенства $k_2 c_M \gg \lambda$ всегда обеспечено.

Роль твёрдой поверхности в протекании тримолекулярных процессов

Тройные столкновения, разумеется, происходят значительно реже двойных. Однако роль третьей частицы могут выполнять и твёрдые поверхности, на которые попадают атомы. Энергия связи атомов водорода с большинством твёрдых поверхностей велика по сравнению с тепловыми энергиями, которыми они обладают при обычных температурах. Энергия связи минимальна, когда атом Н находится на поверхности твёрдого водорода Н₂: она равна 35 К. Такая величина энергии связи означает, что при температурах существенно ниже 35 К атомы водорода обязательно прилипают к поверхности и рекомбинируют на ней. Твёрдое тело можно рассматривать как частицу с огромным числом степеней свободы. Поэтому столкновение частиц с поверхностью весьма эффективно в смысле рассеивания энергии и стабилизации возникающей квазимолекулы. Поверхность может служить местом генерации активных частиц (радикалов), облегчая процесс диссоциации молекул. В то же время поверхность может играть роль и ингибитора реакции, ускоряя гибель активных частиц вследствие *поверхностной рекомбинации* (конечно, если подвижность этих частиц на поверхности достаточно высока). Такой процесс может быть записан в виде схемы из трёх стадий:



Первой стадией процесса поверхностной рекомбинации является адсорбция атомов на поверхности твёрдого тела. Количество адсор-

бированных на единице площади поверхности атомов сильно зависит от природы поверхности и от температуры. На второй стадии подвижные атомы A_S реагируют друг с другом, образуя молекулы A_{2S} . Последней стадией такого процесса является десорбция возникших молекул.

Реакция поверхностной рекомбинации атомов обладает вполне определённой энергией активации. Энергия активации атомов водорода на поверхности стекла равна $\approx 0,04$ эВ, а на поверхности платины $\approx 0,13$ эВ. Более высокое значение энергии активации реакции атомарного водорода на платине объясняется большей прочностью связи атомарного водорода с платиной. Если энергия активации рассматриваемой реакции составляет $\approx 0,13$ эВ, то при 750 К только одно соударение из 10 является эффективным для процесса адсорбции атома на поверхности.

Скорость рекомбинации атомов на поверхности вполне определённым образом зависит от природы вещества поверхности. Так, например, скорость рекомбинации атомов водорода на различных металлических поверхностях убывает в порядке: Pt, Pd, W, Fe, Cr, Ag, Cu, Pb. В таком же порядке убывает и работа выхода электрона из металла: 5.3; 4.8; 4.5; 4.3; 4.6; 4.3; 4.4; 4.0 эВ. Ионизационные потенциалы этих элементов убывают в том же порядке: 9.0; 8.3; 8.0; 7.9; 6.8; 7.6; 7.7; 7.4 эВ и обратном водородному перенапряжению (перенапряжение водорода возрастает от Pt к Pb).

Выделяющаяся при рекомбинации атомов H энергия передаётся поверхности и может служить для неё источником тепла. Так, большая скорость рекомбинации поверхностных H-атомов в камере сжигания гремучего газа в ядерном реакторе приводит к сильному разогреву катализатора.

ГЛАВА 7.

Тепловые эффекты в треках ионизирующих частиц

Одним из последствий потерь энергии ионизирующей частицей в конденсированной молекулярной среде является локальный разогрев микрообъёма, примыкающего к траектории движения частицы. Хотя основная часть энергии, передаваемой веществу, первоначально накапливается в виде потенциальной энергии, запасённой в ион-электронных парах, электронных возбуждениях и энергии диссоциации, большая её часть уже за время $\sim 10^{-12}$ с превращается в тепло.

В самом деле, поначалу энергия, переданная среде, полностью сосредоточена в электронном возбуждении её молекул, так как как ядра за времена электронных переходов ($\sim 10^{-16}$ с) в силу принципа Франка-Кондона остаются в своих начальных положениях. Дальнейшая судьба поглощённой энергии, вообще говоря, зависит от системы. Ниже мы будем обсуждать в основном молекулярные среды. В них процессы преобразования энергии имеют много общего. Энергия, сосредоточенная в относительно небольшом числе первоначально образовавшихся высоколежащих возбуждённых состояний, очень быстро передаётся всё большему числу более слабо возбуждённым электронам.

Действительно, минимальный интервал времени Δt , который

необходим возбуждённой частице, чтобы передать полученную в ходе электронной активации типичную энергию $\Delta E \simeq 10$ эВ, можно оценить из соотношения неопределённости: $\Delta t \sim \hbar/\Delta E$. Из него следует, что $\Delta t \approx 0,6 \cdot 10^{-15}$ эВ·с/10 эВ $\approx 10^{-14}$ с. Однако на временах, по порядку величины меньших периода колебаний ядер (10^{-14} – 10^{-13} с), энергия не может быть сосредоточена в сколь-нибудь значительном количестве в колебательной форме. Наоборот, на временах, превышающих несколько молекулярных колебаний (10^{-13} – 10^{-12} с) основная часть переданной среде энергии оказывается именно в колебательной форме.

В сжиженных благородных газах трансформация в тепло энергии, затраченной на ионизацию и электронное возбуждение атомов, затруднена из-за большого различия в энергиях электронных переходов и межатомных колебаний. Она требует значительно большего времени, нежели в молекулярных жидкостях. Это приводит к тому, что часть энергии электронного возбуждения успевает высветиться. Этот вывод подтверждается, в частности, тем, что в пузырьковой камере, использующей чистый ксенон, наблюдать следы ионизирующих частиц не удается. Если же добавить к ксенону незначительное количество примесных молекул с большим числом колебательных степеней свободы (например, ~ 1 % этилена), следы ионизирующих частиц легко наблюдаются. Молекулы примеси гасят сцинтилляцию, препятствуют миграции энергии возбуждения, сокращают длину термализации неионизирующих электронов уменьшают размеры шпор, блобов и колонок ионизаций. Молекулы этилена, акцептируя электроны, способствуют образованию зародышей пузырьков.

Спустя отрезок времени порядка нескольких периодов колебаний, необходимых для раскачки атомов ($\sim 10^{-12}$ с), можно говорить о начальном распределении температуры $T(r, t)$ в треках. При этом,

конечно, ещё заметная часть энергии остаётся по-прежнему запасённой в виде электронных возбуждений и непрорекомбинировавших ион-электронных пар. Далее она послужит источником тепловыделения.

Естественно полагать, что количество тепла Q , выделяющееся в структурном элементе трека (шпоре, блобе, колонке ионизаций), практически совпадает с начальной энергией δ -электрона, сформировавшего этот элемент трека, поскольку выход люминесценции за это время обычно не превышает нескольких процентов.

Энергия, выделяемая при рекомбинации теплового электрона с родительским ионом, также расходуется на возбуждение колебательных степеней свободы близлежащих молекул. Выше было показано (4.49), что время ион-электронной рекомбинации составляет $\sim 10^{-13}$ с. Если пренебречь временем разогрева, т.е. временем термализации внутритрековых электронов, то начальное пространственное распределение температуры как в сфероидальных шпорах и блобах, так и в цилиндрических колонках ионизаций удобно задать гауссовыми функциями:

$$T(r, 0) - T_b = \Delta T \cdot \exp\left(\frac{-r^2}{a^2}\right), \quad \Delta T = \frac{Q}{\pi^{3/2} a^3 \rho c_p}, \quad (7.1)$$

$$T(r_\perp, 0) - T_b = \Delta T \cdot \exp\left(\frac{-r_\perp^2}{b^2}\right), \quad \Delta T = \frac{Q}{\pi b^2 L \rho c_p}. \quad (7.2)$$

Здесь r и r_\perp – расстояния соответственно от центра шпоры (блоба) и от оси цилиндрического трека, а a и b – характерные радиусы шпоры и трека, а T_b – температура среды до начала ее локального разогрева. Как видно, размеры области термализации внутритрековых электронов определяют начальный разогрев трека и пространственное распределение в нём температуры.

Будем предполагать, что по прошествии пикосекундного интервала времени температура в сферической шпоре (блобе) и цилиндрическом треке подчиняется макроскопическим законам теплопроводности. Применение классической теории теплопроводности, хотя и не всегда оправданное из-за того, что между возбужденными молекулами не всегда успевает установиться равновесное распределение, характеризуемое температурой, тем не менее позволяет построить качественную картину процессов, следующую за передачей энергии первичному ядру отдачи.

Полагаем, что температура в сферической шпоре (блобе) и цилиндрическом треке подчиняется следующим макроскопическим уравнениям теплопроводности:

$$\frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = D_T \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad (7.3)$$

$$\frac{\partial T(r_{\perp}, t)}{\partial t} = D_T \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r_{\perp}^2} + \frac{1}{r_{\perp}} \frac{\partial T}{\partial r_{\perp}} \right). \quad (7.4)$$

Коэффициент температуропроводности D_T связан с теплопроводностью χ , теплоёмкостью C_p и плотностью ρ соотношением:

$$D_T = \frac{\chi}{C_p \rho}. \quad (7.5)$$

Для большинства жидких и твердых молекулярных сред $D_T \sim 10^{-3}$ см²/с и зависит от температуры. В дальнейшем, однако, температурная зависимость учитываться не будет.

Решения уравнений (7.3), отвечающие выделению тепла Q в сферической шпоре (блобе) и в цилиндрическом треке длины L при

$t = 0$, соответственно имеют вид:

$$T(r, t) - T_b = \Delta T \cdot \frac{\exp[-r^2/(a^2 + 4D_T t)]}{(1 + 4D_T t/a^2)^{3/2}}, \quad \Delta T = \frac{Q}{\pi^{3/2} a^3 \rho C_p} \quad (7.6)$$

$$T(r_\perp, t) - T_b = \Delta T \cdot \frac{\exp[-r_\perp^2/(b^2 + 4D_T t)]}{1 + 4D_T t/b^2}, \quad \Delta T = \frac{Q}{\pi b^2 L \rho C_p} \quad (7.7)$$

Видно, что повышение температуры происходит внутри сферы или цилиндра с радиусом порядка $\sqrt{4D_T t}$. В шпоре температура максимальна в центре и падает со временем пропорционально $t^{-3/2}$; в цилиндрическом треке температура максимальна на его оси и убывает со временем как t^{-1} .

В типичной шпоре с радиусом 30 Å, порождённой в молекулярной жидкости электроном с энергией 100 эВ, перегрев жидкости составляет всего лишь 30 °С. Полагая $D_T \approx 1 \cdot 10^{-3}$ см²/с, из выражения (7.6) находим характерное время убывания температуры:

$$\frac{a^2}{4D_T} \approx \frac{9 \cdot 10^{-14}}{4 \cdot 10^{-3}} \approx 20 \text{ пс.}$$

К своему исходному значению температура в шпоре возвращается за время, меньшее 100 пс.

Иная картина имеет место для ионизирующих излучений с высокой ЛПЭ, таких как α -частицы и тем более осколки деления. Их треки представляют собой не набор изолированных шпор, а непрерывные колонки ионизаций и возбуждений. Начальный перегрев в колонке оказывается гораздо выше, чем в шпорах, а скорость остывания – медленнее, так как имеет место цилиндрическая, а не сферическая симметрия. В результате возникают заметные тепловые эффекты.

Пусть, например, в воде движется α -частица с энергией $Q = 6$

МэВ и ЛПЭ ≈ 10 эВ/Å. Её пробег $L \approx 4 \cdot 10^5$ Å. Полагая радиус трека b равным 30 Å, находим, что начальный перегрев воды

$$\Delta T = \frac{Q}{\pi b^2 L \rho C_p} \approx 200 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Перегрев исчезает по прошествии времени 300–400 пс.

Ещё более высокими перегревами локальными сопровождается прохождение заряженных осколков деления

Из уравнений (7.6) и (7.7) следует, что в любой точке r на расстоянии от центра шпоры (блоба) r_\perp от оси трека температура сначала повышается, достигает максимума, T_{max} , в момент времени t_{max} и далее спадает. Для цилиндрического трека время t_{max} можно найти из условия

$$\frac{\partial T(r_\perp, t)}{\partial t} = 0. \quad (7.8)$$

Оно даёт:

$$r_\perp^2 = b^2 + 4D_T t_{max}. \quad (7.9)$$

Подставляя это значение в (7.7), в предположении $r_\perp^2 > b^2$ (для меньших r_\perp величина производной в (7.8) будет всегда отрицательной) получим следующую величину максимального перегрева на расстоянии r_\perp от оси цилиндрического трека:

$$T(r_\perp, t_{max}) - T_b = \frac{Q}{e_n \pi r_\perp^2 L \rho C_p}, \quad (7.10)$$

где $e_n = 2, 72 \dots$ – основание натуральных логарифмов.

Если какой-либо физико-химический процесс (плавление, кипение, выравнивание локальной концентрации и т.д.) требует повышения температуры на определённую величину, то из формулы (7.10) можно определить размеры сферической области, внутри которой такое превращение произойдёт.

Оценим с помощью выражения (7.10) подъем температуры в треке осколка деления, движущемся в металлическом уране с начальной кинетической энергией $Q \approx 100$ МэВ. Такой осколок имеет пробег около $6 \cdot 10^4$ Å. Будем считать, что он теряет свою энергию равномерно на своём пути и всё электронное возбуждение превращается в тепловые колебания решётки. Оценим размер области, в которой температура возрастает от комнатной (T_b) до температуры плавления урана (1406 К), т.е. когда перегрев $\Delta T \approx 1100$ К. Значения необходимых для расчёта параметров – $\rho = 18$ г/см³, $C_p = 0.19$ Дж/(г·К), $D_T \approx 0,1$ см²/с – принимаем близкими к температуре 900 К. Тогда находим:

$$r_{\perp} \approx 100 \text{ Å}, \quad t_{max} \approx r_{\perp}^2 / 4D_T \approx 3 \text{ пс.}$$

где t_{max} – характерное время существования разогретой области.

Разумеется, утверждение о том, что “вещество нагрето до температуры плавления” характеризует скорее степень теплового возбуждения и не означает обязательно, что вещество приобретает аморфное строение настоящей жидкости. Поскольку в этой области температура поднимается чрезвычайно быстро, а также из-за влияния окружения, состояние вещества внутри этой области, вероятно, ближе к перегретому твёрдому телу, хотя в центральной части трека может иметь место настоящее плавление. Во всяком случае, наблюдаемые эффекты, производимые столь сильным локальным нагревом, состоят в стимуляции диффузии, фазовых превращений и других активируемых процессов, как например, явление гомогенизации в сплаве U–Mo, подвергнутом действию реакторного облучения.

Попытаемся теперь более аккуратно проследить эволюцию температуры, приняв во внимание конечное время разогрева структур-

ных элементов трека. В качестве типичного примера одной из структур рассмотрим блоб, порождённый в воде ионизационными потерями δ -электрона и выбитых им вторичных электронов меньших энергий.

В этом случае уравнение теплопроводности приобретает вид:

$$C_p \rho \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = \text{div}(\chi \nabla T) + q(r, t), \quad T(r, t = 0) = T_b. \quad (7.11)$$

Здесь, как и прежде, $T(r, t)$ – локальная температура, T_b – температура воды, C_p – её удельная теплоёмкость, ρ – плотность, χ – коэффициент теплопроводности, радиус r отсчитывается от центра блоба.

Плотность энерговыведения

$$q(r, t) \approx W_{bl} \cdot P(r, a) \cdot f(t, t_{rec}) \quad (7.12)$$

представляет собой произведение энергии W_{bl} , затраченной δ -электроном на образование блоба, начального пространственного распределения выделяемой энергии

$$P(r, a) = \frac{e^{-r^2/a^2}}{\pi^{3/2} a^3} \quad (7.13)$$

с характерным параметром a и функции $f(t, t_{rec})$, описывающей зависимость энерговыведения от времени:

$$f(t, \tau) = \frac{\exp\left(-(t - 1 \text{ пс})^2 / 2t_{rec}^2\right)}{\sqrt{2\pi} t_{rec}}. \quad (7.14)$$

Фигурирующий здесь параметр t_{rec} есть определённое ранее (см. 4.49) характерное время ион-электронной рекомбинации. Время $t = 0$ отвечает началу процесса термализации электронов блоба и ион-

электронной рекомбинации.

На рис. 7.1 приведены распределения температуры для различных моментов времени в блобе, порождённом в воде δ -электроном с начальной энергией 1 кэВ.

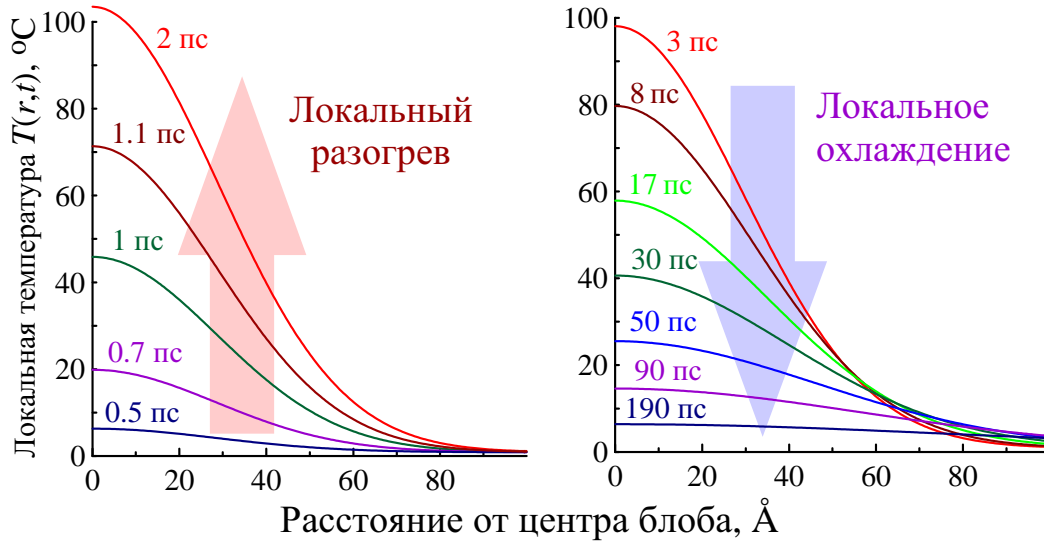


Рис. 7.1: Пространственно-временное распределение температуры в жидкой воде, изначально находившейся при $T = 0^\circ\text{C}$, в ходе поглощения ею энергии $W_{bl} = 1$ кэВ. Плотность энерговыведения $q(r, t)$ даётся выражением (7.12) с характерным размером $a = 40 \text{ \AA}$ (7.13) и характерным временем $t_{rec} = 0.3 \text{ пс}$ (7.14)

Как видно, энергии 1 кэВ достаточно для нагрева сферической области радиусом 40 \AA до температуры от 50 до 100°C , если принять, что почти вся энергия δ -электрона в конечном счёте переходит в форму атомно-молекулярных колебаний. Такая область содержит около десяти тысяч молекул. По прошествии нескольких пс центральная часть блоба начинает охлаждаться. Однако значительный перегрев ($\geq 50^\circ\text{C}$) в области радиусом 40 \AA продолжает удерживаться в течение ≈ 10 пс. Эта величина соответствует сотне периодов молекулярных колебаний и заведомо попадает во временной интервал, при котором представление о локальном повышении температуры становится вполне оправданным. Спустя 100 пс после

возникновения блага температура выравнивается практически по всему его объёму. В центре она отличается от исходного значения менее чем на 20 градусов. Последующий период остывания уже мало интересен.

Итак, продолжительность существования нагретого блага в воде достигает примерно 20 пс, его объём, охватывающий около десяти тысяч молекул, нагревается до температуры кипения.

В заключение упомянем о температурных эффектах, производимых в материалах под воздействием атомов отдачи. В лёгких материалах выбитые атомы, обладающие достаточно большой энергией, проходят сравнительно большие расстояния между соседними упругими столкновениями и, следовательно, создают отдельные сферические горячие области нанометровых размеров. Атомы отдачи с большой энергией, образующиеся при нейтронной бомбардировке тяжёлых материалов, производят столкновения, которые расположены близко друг к другу. Такие выбитые атомы теряют до сотен эВ на 1 Å пути и потому порождают цилиндрические высокотемпературные зоны. Типичная длина подобной зоны составляет около 1000 Å, а её диаметр через 1 пс после возникновения достигает 25 Å. Вещество внутри этой зоны может быть нагрето до температуры $\sim 1000^\circ\text{C}$.

Заключение

Мы завершаем обсуждение основных физико-химических процессов, протекающих на ранних этапах радиолиза молекулярных веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях. Эти процессы охватывают в основном первые две из четырёх временных стадий радиолиза, на которые принято подразделять всю совокупность радиационно-химических превращений с момента начала облучения системы до перехода её в конечное стабильное состояние, а именно, *физическую* стадию, связанную с ионизационными (неупругими) потерями излучения, проходящего через среду, и *физико-химическую* стадию, на которой облучённая система приходит к тепловому равновесию и происходит трансформация первичных продуктов в промежуточные радиолитические продукты.

Эти превращения происходят в изолированных друг от друга наноразмерных областях облучаемого объёма, львиная доля которого ещё вообще “не знает”, что воздействие излучения на среду уже имело место. Неоднородность пространственного распределения химически активных продуктов приводит к конкуренции химических реакций и диффузии реагентов из треков в объём раствора. Ввиду этого кинетика, управляющая этими процессами, получила название диффузионно-рекомбинационной. Изложение химических превращений на этом этапе составляет предмет следующей части пособия.

Список литературы

1. Экспериментальные методы химии высоких энергий / М. Я. Мельников, Е. Г. Багрянская, Ю. А. Вайнштейн, А. Х. Воробьев, Б. Г. Ершов, В. Л. Иванов, А. В. Пономарёв, И. Е. Макаров, В. И. Пергушов, В. Ф. Плюсин, В. А. Смирнов, Б. М. Ужинов, В. И. Фельдман; под ред. М. Я. Мельникова. М. : Изд-во МГУ, 2009, 824 с.
2. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника. М. : Наука. 1985, 375 с.
3. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Радиоллиз газов и жидкостей. М. : Наука. 1986, 440 с.
4. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Твёрдое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М. : Наука. 1987, 448 с.
5. Балашов В. В. Строение вещества. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1993, 216 с.
6. Mozumder A. Fundamentals of Radiation Chemistry, Academic Press. San Diego. 1999, 392 p.
7. Бугаенко Л. Т., Кузьмин М. Г., Полак Л. С. Химия высоких энергий. М. : Химия, 1988, 368 с.
8. Бяков В. М., Ничипоров Ф. Г. Внутритрековые химические процессы. М. : Энергоатомиздат, 1985, 152 с.

9. Бяков В. М., Ничипоров Ф. Г. Радиоллиз воды в ядерных реакторах. М. : Энергоатомиздат, 1990, 176 с.
10. Харт Э., Анбар М. Гидратированный электрон. М. : Атомиздат, 1973, 280 с.