

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Перевод с немецкого и английского
В. Н. ПОПОВА

Под редакцией Б. Г. ДЗАНТИЕВА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛИТЕРАТУРЫ
ПО АТОМНОЙ НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
ГОСУДАРСТВЕННОГО КОМИТЕТА
ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ СССР

Москва 1963

CHEMISCHE REAKTIONEN IONISIERENDER STRAHLEN (RADIATION CHEMISTRY)

Herausgegeben von
HERMANN MOHLER

Dr. phil., a. o. Professor für physikalische
Chemie an der Universität Basel

unter Mitarbeit von

*Prof. Dr. Arthur CHARLESBY, Srivenham; Privatdozent Dr. Walter MIHDER, Bern;
Dr. Justus MOLL, Köln; dem Technischen Stab der Mullard Limited, London;
Direktor Stephen STEIN und dem technischen Stab der Nuclear Engineering Limited,
Greenwich*

VERLAG H. R. SAUERLÄNDER & CO. AARAU
UND FRANKFURT AM MAIN

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Развитие ядерной техники в последние 10—15 лет создало предпосылки для использования ядерных излучений в науке и народном хозяйстве, в частности в химии. Использование ионизирующих излучений открывает новые пути управления химическими процессами и интенсификации их; воздействие излучений на химические системы позволяет в принципе реализовать и новые процессы. В связи с этим приобретает особое значение новый развивающийся раздел физической химии — радиационная химия.

Последние годы характеризуются увеличением числа публикаций по вопросам радиационной химии как за рубежом, так и в нашей стране. По проблемам, связанным с химическим действием излучений, проведен ряд конференций, вышли сборники оригинальных работ.

Однако на русском языке пока нет пособий, которые помогли бы лицам, интересующимся этой проблемой, ознакомиться с основными положениями и разделами радиационной химии. Для того чтобы работать в этой области науки, необходимо, помимо изучения специфики радиационнохимических процессов, ознакомиться с некоторыми граничными вопросами ядерной физики и техники.

Предлагаемая книга в какой-то мере восполняет данный пробел и может служить в качестве введения в область радиационной химии для химиков, инженеров и технологов, желающих ознакомиться с проблемами, существующими в этой науке, и предполагающих начать работать по вопросам, связанным с действием ионизирующих излучений на химические системы. Книга будет также полезна студентам соответствующих специальностей.

Книга «Радиационная химия» представляет собой коллективный труд ряда швейцарских, немецких и английских авторов, изданный в Швейцарии под редакцией Г. Молера.

В гл. I излагаются минимально необходимые сведения по ядерной физике и рассматриваются основные вопросы взаимодействия различных типов ядерных излучений с веществом. В гл. II описываются источники ионизирующих излучений и рассматриваются возможности их использования в радиационнохимических целях. Основное внимание здесь уделено генератору Ван-де-Граафа, линейному ускорителю и радиоактивным источникам, получаемым с помощью ядерного реактора. Гл. III посвящена вопросам

дозиметрии различных типов излучений; в ней кратко рассмотрены разные методы дозиметрии, приведены вычисления доз для типичных геометрических условий. В гл. IV рассматриваются основы химического действия ионизирующих излучений, радиационнохимические процессы в газах, жидкостях и твердых телах. Гл. V, посвященная актуальному вопросу действия ионизирующих излучений на полимеры, написана крупным специалистом в этой области — Чарлзби. В ней на конкретных примерах кратко рассматривается модификация полимеров под действием излучения — графт-полимеризация, сшивка. В гл. VI сделана интересная попытка рассмотреть некоторые конкретные радиационнохимические процессы с точки зрения возможности их промышленного осуществления. Хотя не всегда можно согласиться с выбором рассматриваемых систем (из рассмотрения выпала, например, такая важная и достаточно изученная задача, как фиксация азота) и выводами, однако сама постановка вопроса о практическом использовании достижений радиационной химии и стремление сопоставить радиационные и обычные процессы с точки зрения технологии и экономики представляет безусловный интерес для читателя, интересующегося практическими технологическими аспектами радиационной химии.

То обстоятельство, что различные главы написаны разными авторами и на различных языках (по-немецки и по-английски), приводит к известной разнотильности и наличию повторов. С другой стороны, каждую главу можно рассматривать как самостоятельное введение к обсуждаемой в ней проблеме.

При переводе отдельные разделы несколько сокращены, исправлены некоторые ошибки в формулах и расчетах.

Радиационная химия — быстро развивающаяся наука. В связи с этим некоторые положения и сведения, излагаемые в книге, уже не соответствуют современному уровню знаний. В ряде мест это отмечено в примечаниях. Лицам, которые после ознакомления с книгой пожелают углубить свои знания в области радиационной химии, следует обратиться к оригинальным работам.

В дополнение к литературе, приведенной после каждой главы, к переводу приложен список некоторых работ и сборников по радиационной химии, изданных на русском языке.

Б. Г. Дзантиев

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ

Книга «Радиационная химия» написана по материалам коллоквиума на тему «Химические реакции, вызываемые ионизирующими излучениями». На коллоквиуме, который состоялся летом 1956 г. в Базельском университете, были обсуждены следующие вопросы: виды излучений и их значение для химии; физическая и химическая дозиметрия; источники энергии для облучения химических систем (электрические, реакторы и радиоизотопы); физико-химическое действие ядерного излучения; химические процессы (основные реакции и технические возможности радиационной обработки полимеров); аппаратура и установки для облучения химических объектов, проблемы конструирования.

Большой интерес к коллоквиуму явился причиной, побудившей опубликовать расширенные, частично обработанные доклады. Гл. I «Взаимодействие излучения высокой энергии с веществом» посвящена обсуждению проблемы, составляющей предмет лекций-прочитанных в зимний семестр 1957/58 гг. в Базельском университете. Цель ее — облегчить понимание последующих специальных глав. В гл. II обсуждаются на основе опыта, накопленного главным образом в США и Англии, возможности электростатического генератора Ван-де-Граафа и линейного ускорителя, которые выбраны в качестве примера «электрических источников излучения» (при этом не решалось, да это сейчас еще и невозможно, какой источник наиболее целесообразно применять для осуществления определенного процесса). Гл. III «Дозиметрия» и гл. IV «Основы химического действия излучения» написаны В. Миндером, который также принимал участие в коллоквиуме. В. Миндер является пионером в области химической дозиметрии и осуществлении химических реакций с помощью ионизирующего излучения. Гл. V «Воздействие ядерной радиации на полимеры» написана А. Чарлзби, также участвовавшим в коллоквиуме и известным своими работами, посвященными действию ионизирующих

излучений на полимеры. Гл. VI (последняя) «Радиационнохимические реакции, имеющие потенциальное промышленное значение» возникла в результате обмена мнениями с техническим директором Ядерного технического акционерного общества (Гринвич) С. Штейном. Книга должна побудить читателя заняться вопросами мирного использования атомной энергии. Поэтому упор сделан на технические возможности применения излучения в химии.

Книга предназначена в основном для химиков и инженеров-технологов. Она также может быть полезной студентам.

Цюрих, весна 1958 г.

Г. МОЛЕР

ВВЕДЕНИЕ

В своих опытах (1914—1920 гг.) Дж. Франк и Г. Герц показали, что быстрый электрон взаимодействует с атомами и молекулами при столкновении различным образом. Он может, во-первых, отскочить без существенной потери своей кинетической энергии; во-вторых, перевести атом или молекулу из основного состояния в возбужденное; в-третьих, полностью освободить какой-либо связанный с атомом электрон и, следовательно, ионизовать атом или молекулу. Эти опыты подтвердили представления Бора о стационарных и возбужденных состояниях атомов и молекул.

В классических опытах Франка и Герца электроны испускались накалимым катодом и они могли быть ускорены с помощью разности потенциалов между катодом и положительно заряженной сеткой. Накальный катод, сетка и собирающий электрод размещались в замкнутой откачиваемой трубке. Ток с собирающего электрода измерялся гальванометром. Посредством повышения разности потенциалов можно было увеличивать кинетическую энергию электронов.

Если трубку наполнить газом, например водородом, то гальванометр будет показывать увеличение тока вплоть до значения напряжения 10,2 в. Эта разность потенциалов как раз достаточна для того, чтобы атом водорода из основного состояния перевести на первый возбужденный уровень. При напряжении 10,2 в ток на собирающем электроде резко падает. Имеется и еще целый ряд величин напряжения, при которых ток снова падает. Особенно сильно ток уменьшается при 13,6 в. Энергия, соответствующая определенной разности потенциалов, выражается в электрон-вольтах (эв). 1 эв представляет собой ту энергию, которую приобретает один электрон, если он проходит разность потенциалов 1 в. Следовательно, энергия, соответствующая напряжению 13,6 в, равна 13,6 эв. Она достаточна для того, чтобы электрон освободить от связи с ядром водорода. Напряжение 13,6 в называется ионизационным потенциалом атома водорода, а соответствующая энергия 13,6 эв — работой ионизации. В случае атомов с несколькими электронами имеется несколько значений энергий, которые называются порогами ионизации данного атома.

Энергия, соответствующая первому порогу ионизации, т. е. необходимая для удаления электрона из нейтрального атома, для большинства атомов равна примерно 10 эв (см. табл. 1. 2). Энергия разрыва атомной связи по порядку величины также равна нескольким электронвольтам.

Согласно де Бройлю, движущийся электрон обладает волновыми свойствами. Луч света ведет себя также либо как волновой пакет, либо как поток корпускул. В явлениях интерференции и дифракции свет ведет себя как волна, при взаимодействии с атомными частицами — как поток корпускул. Кванты света, или фотоны, обладают определенной энергией $h\nu$ (h — квант действия Планка, ν — частота). Масса m и длина волны λ фотонов определяются по уравнению Эйнштейна

$$mc^2 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

или

$$mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

и

$$\lambda = \frac{h}{mc},$$

где c — скорость света.

Эти уравнения справедливы как для электромагнитных излучений волнового и квантового характера¹, так и для корпускулярного излучения (заряженные и незаряженные частицы). Поэтому не является неожиданным, что, как те, так и другие виды излучений могут вызывать возбуждение и ионизацию атомов и молекул. Оба эти процесса приводят к химическим реакциям, так как в результате их претерпевает изменение электронная оболочка, которая принимает участие в химических процессах.

В фотохимии такие процессы уже давно изучаются. Там исследуется, как химически изменяется какая-либо система за счет поглощения оптического (ультрафиолетового, видимого или инфракрасного) излучения. Эта область в книге почти совсем не затрагивается. Главное внимание направлено на ионизирующие излучения большой энергии, которые возникают при ядерном распаде или могут быть получены с помощью ускорителей частиц. Энергии, которыми обладают эти виды излучений, по меньшей мере на несколько порядков больше, чем энергии первого порога ионизации атома или величины химических связей. Ускорители частиц в настоящее время имеют громадные размеры, и верхняя граница энергий, достижимых с помощью этих устройств, оценивается в 10^5 Мэв; ожидается, что будут достигнуты еще большие значения.

¹ Для движущейся частицы, которая перемещается не со световой скоростью, c заменяется на v .

ГЛАВА I

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЙ ЭНЕРГИИ С ВЕЩЕСТВОМ

Г. Молер

В предисловии было сказано, что излучение высокой энергии возникает при распаде ядер атомов или получается с помощью ускорителей заряженных частиц. Его энергия на много порядков выше энергии химических связей. Взаимодействие такого излучения с веществом подчиняется закону Эйнштейна об эквивалентности массы и энергии.

1.1. МАССА И ЭНЕРГИЯ

Если материальная частица движется с релятивистской скоростью (т. е. со скоростью, приближающейся к скорости света c), то ее масса становится зависимой от скорости v . Часть энергии частицы превращается в ее массу, и эта масса увеличивается с ростом энергии. Следовательно, частица аккумулирует энергию в форме массы¹. Она делается более инертной. По теории относительности между массой покоя m_0 , скоростью v и массой m_v имеется следующая зависимость:

$$m_v = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}. \quad (1.1)$$

С другой стороны, и масса может превращаться в энергию. Связь между этими двумя величинами выражается в форме уже упомянутого закона Эйнштейна

$$E = mc^2 \quad (1.2)$$

или

$$E = m_0 c^2 + E_k = E_0 + E_k,$$

где E — полная энергия;

E_0 — энергия в состоянии покоя;

E_k — кинетическая энергия.

¹ Принято говорить об эквивалентности массы и энергии. — Прим. ред.

По уравнению (1. 2), которое связывает энергию E с массой m через скорость света c , энергия и масса эквивалентны и могут превращаться друг в друга. Поэтому массу можно выражать также в единицах энергии, например в электрон-вольтах.

Физики обычно измеряют энергию в единицах системы СГС — эргах, инженеры — в килограммометрах или киловатт-часах, количество тепла — в калориях. Химики также в большинстве случаев используют эти единицы. Употребление в физике и технике различных единиц энергии позволяет в каждом конкретном случае выбирать наиболее удобные единицы и избегать слишком больших или малых числовых значений.

В атомной физике поступают аналогично. Здесь масштабом для измерения энергии связи электронов в оболочке атома служит энергия свободных электронов, которые ускоряются с помощью электрического поля. В качестве единицы энергии принимается такая энергия, которую приобретает один электрон, проходя разность потенциалов 1 в. Эта единица, как уже говорилось во «Введении», называется электронвольт (эв). Она является подходящей единицей измерения энергии для атомной оболочки, так как по порядку величины совпадает с энергиями связи электронов в оболочке атома. Как будет видно в дальнейшем, энергия связи частиц в ядре атома, грубо говоря, в миллион раз больше. По этой причине в ядерной физике применяют единицу измерения в миллион раз большую, чем 1 эв, т. е. 10^6 эв (или один мегаэлектронвольт — Мэв). Это такая энергия, которую приобретает один электрон, проходя разность потенциалов 1 Мв (один миллион вольт). Для измерения энергии рентгеновых лучей часто используют единицу, которая в 1000 раз больше 1 эв, т. е. 1000 эв или 1 кэв. Верхняя граница шкалы используемых в физике энергий в последнее время поднимается все выше.

С помощью ускорителей уже достигнуты энергии порядка нескольких тысяч мегаэлектронвольт. В английской научной литературе 1000 Мэв обозначаются как 1 BeV (Бэв) (биллион в Англии называют миллиард). В международной научной литературе, по-видимому, получит признание обозначение 10^9 эв как 1 GeV (G — гига). В качестве связующей единицы измерения энергии удобен джоуль (10^7 эрг).

Все эти единицы применимы не только к электронам, но также к любым заряженным частицам. По сравнению с 1 эрг даже 1 Мэв — очень незначительная величина. Энергия такого порядка проявляется не в обычной химии, где в реакциях участвуют грамм-атомы вещества, а в элементарных процессах. Между единицами существует следующее соотношение:

$$1 \text{ Мэв} = 1,602 \cdot 10^{-6} \text{ эрг} = 1,602 \cdot 10^{-13} \text{ вт} \cdot \text{сек} = \\ = 4,45 \cdot 10^{-20} \text{ кват} \cdot \text{ч.} \quad (1. 3)$$

Вернемся к уравнению (1. 2). Оно может быть выражено в различных единицах энергии, например в эргах, если c — в сантиметрах в секунду, а m — в граммах:

$$E (\text{эрг}) = m (2,998 \cdot 10^{10})^2 = m \cdot 8,99 \cdot 10^{20} \approx m \cdot 9 \cdot 10^{20}. \quad (1. 4)$$

Так как 1 кал соответствует $4,186 \cdot 10^7$ эрг, то

$$E (\text{кал}) = m \cdot 2,15 \cdot 10^{13}. \quad (1. 5)$$

В качестве примера рассмотрим взрыв 1 кг нитроглицерина, при котором освобождается энергия в количестве $8 \cdot 10^{13}$ эрг. Возникает вопрос: уменьшается ли масса при этом взрывном процессе? Подставив вместо E значение $8 \cdot 10^{13}$ эрг в уравнении (1. 4), получим (так как $1 \text{ эрг} = 1 \text{ г} \cdot \text{см}^2/\text{сек}^2$):

$$8 \cdot 10^{13} = m \cdot 9 \cdot 10^{20}$$

и

$$m = \frac{8 \cdot 10^{13} \text{ г} \cdot \text{см}^2/\text{сек}^2}{9 \cdot 10^{20} \text{ см}^2/\text{сек}^2} = 0,89 \cdot 10^{-7} \text{ г}.$$

Уменьшение веса на $0,89 \cdot 10^{-7}$ г, которое произошло в результате взрыва 1 кг нитроглицерина, не может быть обнаружено с помощью даже самых чувствительных весов. Поэтому такая потеря массы не принимается во внимание в химии.

При рассмотрении свойств γ -лучей (пп. 1. 64 и 1. 75) будет показано, что когда электрон и позитрон взаимно уничтожаются, то возникает γ -излучение, и, наоборот, за счет γ -излучения могут возникнуть электрон и позитрон. Эти частицы обладают одинаковой массой покоя, равной $9,11 \cdot 10^{-28}$ г. Взаимная аннигиляция позитрона и электрона соответствует потере массы в $2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-28}$ г. Энергия, которая при этом высвобождается, может быть рассчитана по уравнению (1. 4)

$$E = 2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-28} \text{ г} \cdot 8,99 \cdot 10^{20} \text{ см}^2/\text{сек}^2 = 1,64 \cdot 10^{-6} \text{ эрг}.$$

Если выразить энергию в электронвольтах, кило- или мегаэлектронвольтах, используя следующие переходные коэффициенты:

$$1 \text{ эв} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$$

$$1 \text{ кэв} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ »}$$

$$1 \text{ Мэв} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ »}$$

то из уравнения (1. 4) после деления на соответствующие коэффициенты получим следующие соотношения между энергией и массой:

$$\left. \begin{aligned} E (\text{эв}) &= m \cdot 5,61 \cdot 10^{32}, \\ E (\text{кэв}) &= m \cdot 5,61 \cdot 10^{29}, \\ E (\text{Мэв}) &= m \cdot 5,61 \cdot 10^{26}, \end{aligned} \right\} \quad (1. 6)$$

где m выражено в граммах. После подстановки значения $2,9,11 \cdot 10^{-28}$ г для массы пары электрон — позитрон в уравнение (1. 6) получим соотношение

$$E = 2,9,11 \cdot 10^{-28} \cdot 5,61 \cdot 10^{28} = 1,02 \text{ Мэв.}$$

Полная энергия, которая выделяется при аннигиляции электрона и позитрона, равна, таким образом, 1,02 Мэв. Излучение этой энергии происходит путем испускания квантов. Частота и длина волны излучения рассчитываются на основе соотношения Планка—Эйнштейна. Энергию E излучения можно выразить как

$$E \text{ (эрг)} = h\nu, \quad (1. 7)$$

где h — квант действия Планка ($h = 6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек) и ν — частота, сек $^{-1}$. Так как $\nu = \frac{c}{\lambda}$ и $\lambda = \frac{c}{\nu}$, то

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (1. 8)$$

где c — скорость света, равная $3 \cdot 10^{10}$ см/сек.

В уравнениях (1. 6) — (1. 8) энергия может быть выражена как в эргах, так и в мегаэлектронвольтах. Деля на $1,6 \cdot 10^{-6}$, эрги можно заменить на мегаэлектронвольты и получить следующие соотношения:

$$E \text{ (Мэв)} = \frac{h\nu}{1,6 \cdot 10^{-6}} = 4,13 \cdot 10^{-21} \nu;$$

и

$$E \text{ (Мэв)} = \frac{hc}{\lambda \text{ (см)} \cdot 1,6 \cdot 10^{-6}} = \frac{1,24 \cdot 10^{-10}}{\lambda \text{ (см)}}$$

и соответственно

$$\lambda \text{ (см)} = \frac{1,24 \cdot 10^{-10}}{E \text{ (Мэв)}}. \quad (1. 9)$$

Подставив величину энергии, которая выделяется при аннигиляции позитрона и электрона, равную 1,02 Мэв, в уравнение (1. 9), мы получим следующее значение длины волны возникающего при этом излучения:

$$\lambda = \frac{1,24 \cdot 10^{-10}}{1,02} = 1,21 \cdot 10^{-10} \text{ см} = 0,0121 \text{ Å}.$$

Эта длина волны соответствует очень коротковолновому рентгеновскому излучению.

Ради точности следовало бы добавить, что при рассматриваемой аннигиляции в действительности возникает не один квант, а два, которые испускаются в противоположных направлениях,

и поэтому получается излучение с длиной волны, равной $0,0242 \text{ \AA}$ (что соответствует $0,51 \text{ Мэв}$). Массу, соответствующую энергии такого кванта, можно рассчитать на основе уравнения де Бройля, которое представляет собой комбинацию уравнений (1. 2) и (1. 7). Оно может быть записано так:

$$m = \frac{h}{\lambda c}. \quad (1. 10)$$

Для кванта с $E = 0,51 \text{ Мэв}$ $\lambda = 2,42 \cdot 10^{-10} \text{ см}$; константы $h = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$ и $c = 3 \cdot 10^{-10} \text{ см/сек}$. Подставляя эти значения в уравнение (1. 10), получим $m = 9,11 \cdot 10^{-28} \text{ г}$, что соответствует «весу» электрона или позитрона.

В ряде случаев при использовании закона эквивалентности Эйнштейна массы выражаются в так называемых атомных единицах массы (шкала атомных весов). При этом за единицу принимается $1/16$ химического атомного веса природного кислорода. В физике единицу атомного веса относят не к природному кислороду, а к изотопу кислорода O^{16} , атомный вес которого равен точно $16,00000^1$. Единица массы в шкале изотопных весов равна $1/16$ массы этого изотопа кислорода. Так как N_L (число Авогадро $6,023 \cdot 10^{23}$) атомов изотопа O^{16} равно 16 г , то, следовательно, один атом O^{16} весит $16/6,023 \cdot 10^{23} \text{ г}$, физическая атомная единица массы (а. е. м.) составляет $1/6,023 \cdot 10^{23} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$. Подставляя это значение в уравнения (1. 04) и (1. 06), получаем

$$E (\text{эрг}) = 1,66 \cdot 10^{-24} \cdot 9 \cdot 10^{20} = 1,49 \cdot 10^{-3}; \quad (1. 11)$$

$$E (\text{Мэв}) = 1,66 \cdot 10^{-24} \cdot 5,61 \cdot 10^{26} = 931. \quad (1. 12)$$

Следовательно, 1 а. е. м. эквивалентна $1,49 \cdot 10^{-3} \text{ эрг}$, или 931 Мэв . Соответствующая этой единице длина волны может быть вычислена из уравнения (1. 9)

$$\lambda (\text{см}) = \frac{1,24 \cdot 10^{-10}}{m \cdot 931} = \frac{1,33 \cdot 10^{-13}}{m},$$

где m снова выражается в атомных единицах массы.

1. 2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ В ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКЕ АТОМА

Выше говорилось преимущественно о свободно движущихся частицах. Рассмотрим теперь связанный электрон, находящийся в атомной оболочке. Он может находиться на различных энергетических уровнях, которые характеризуются четырьмя квантовыми числами. Чем ближе электрон к положительно заряженному ядру, тем сильнее он притягивается к нему и, следовательно,

¹ Предполагается знание периодической системы и понятия изотоп. Пересчетный коэффициент от физического атомного веса к химическому равен $1,000272$.

тем больше требуется энергии (например, в форме электромагнитного излучения), чтобы поднять электрон на энергетический уровень, более удаленный от ядра¹. Изменение энергии ΔE согласно Бору

$$h\nu = hcv' = \frac{hc}{\lambda} = E' - E'' = \Delta E, \quad (1.13)$$

где E' и E'' — энергии различных энергетических уровней; h — квант действия Планка; ν — частота, сек^{-1} ; ν' — волновое число, см^{-1} ; c — скорость света.

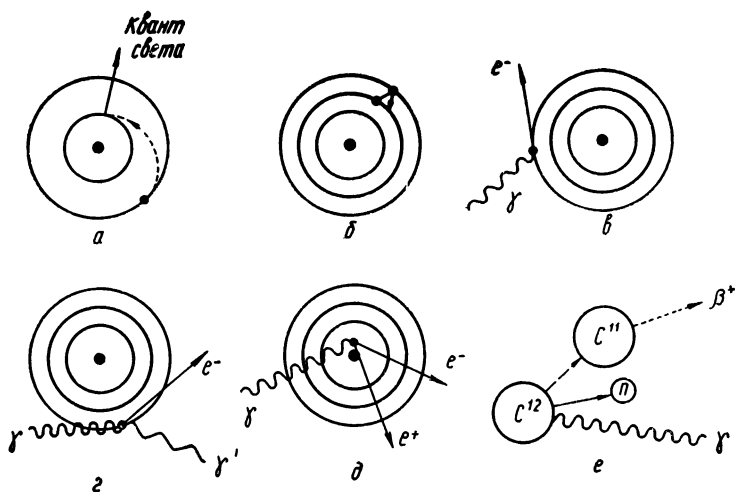


Рис. 1.1. Взаимодействие излучения с веществом:

а — возникновение кванта света; б — возбуждение; в — фотоэффект; г — комптон-эффект; д — образование пар; е — ядерный фотоэффект.

Процесс, описываемый уравнением (1.13), может идти слева направо и наоборот. Если он идет справа налево, то электромагнитное излучение не поглощается, а испускается и появляются спектральные линии (рис. 1.1).

По уравнению (1.13) волновое число ν' пропорционально энергии (h и c являются константами). Оно может служить поэтому непосредственной мерой энергии:

$$1 \text{ см}^{-1} = 1,2398 \cdot 10^{-4} \text{ эв} = 1,9863 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/молекула}$$

или

$$1 \text{ эв} = 1,6022 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 8066 \text{ см}^{-1}. \quad (1.14)$$

¹ Необходимо различать валентные и основные электроны. Первые образуют внешнюю электронную оболочку и участвуют в образовании химических связей. Они могут быть разделены на σ - и π -электроны. Остальные электроны очень прочно связаны в непосредственной близости к ядру, и едва ли их надо принимать во внимание при рассмотрении механизма химической связи.

Атомарные энергии вместо атома могут быть отнесены к 1 *моль* ($6,023 \cdot 10^{23}$ атомов); в этом случае энергия измеряется в килокалориях, что более удобно для химиков:

$$1 \text{ эв} = 23,05 \text{ ккал/моль.}$$

Энергия излучения может быть выражена также через длину волны. Длина волны соотношением $\frac{hc}{\lambda} = \Delta E$ связана с разностью энергетических уровней двух возможных состояний электрона в атомной оболочке и характеризует квант излучения, который соответствует этой разности энергий. Дополним соотношение (1. 14) длиной волны, соответствующей энергии 1 эв:

$$1 \text{ эв} = 12\,400 \text{ \AA}. \quad (1. 15)$$

Уравнение (1. 15) показывает, что электрон, ускоренный с помощью разности потенциалов 1 в, обладает энергией, равной энергии светового кванта с длиной волны, лежащей в ближней инфракрасной области и равной $12\,400 \text{ \AA}$ (округленная величина).

Для изменения энергии электрона или для удаления электрона из внешней электронной оболочки требуется всего несколько электронвольт. Например, величина $5 \text{ эв} = 8 \cdot 10^{-12} \text{ эрг/молекула}$ соответствует изменению энергии ΔE и волновому числу

$$\nu' = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{8 \cdot 10^{-12}}{6,6 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}} = 40\,000 \text{ см}^{-1}.$$

Это число соответствует длине волны 2500 \AA , лежащей в ультрафиолетовой области. Энергии фотона с такой длиной волны недостаточно, чтобы оказать заметное влияние на электроны, близкие к ядру. Для этого требуется энергия от нескольких сот или тысяч электронвольт, т. е. фотоны с длиной волны около 1 \AA и меньше.

В случае молекул необходимо принимать во внимание наряду с энергией электронов $E_{\text{эл}}$ энергию колебаний ядер $E_{\text{кол}}$ и энергию вращения $E_{\text{вр}}$ (если не рассматривать энергию ядра); полная энергия E получается как сумма этих трех составляющих:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}.$$

Энергия, связанная с колебаниями ядер, по порядку величины равна $0,1 \text{ эв}$, вращательная энергия — примерно $0,005 \text{ эв}$, так что соотношение между отдельными компонентами полной энергии приблизительно выглядит следующим образом:

$$\Delta E_{\text{эл}} : \Delta E_{\text{кол}} : \Delta E_{\text{вр}} = 1000 : 100 : 1.$$

1. 3. ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ УДАРЕ

В примерах п. 1. 2 энергия, передаваемая атому, получалась преимущественно в результате поглощения электромагнитного излучения; было показано, что взаимодействие между излучением и веществом может быть понято и количественно объяснено на основе соотношения частот по Бору. Доказательство справедливости представлений Бора о связи между возбужденными состояниями, определяемыми из спектральных термов, и энергией

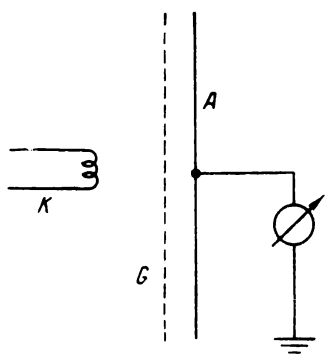


Рис. 1. 2. Схема опытов Франка и Герца, использованная ими для доказательства существования дискретных энергетических уровней атомов:

K — накальный катод; G — ускоряющая сетка; A — собирающий электрод.

ионизации можно получить из упоминаемых в предисловии опытов Франка и Герца по электронным соударениям. Они имеют фундаментальное значение для всей атомной физики вообще и для рассматриваемой здесь области взаимодействия излучения высокой энергии с веществом в особенности. Поэтому мы рассмотрим эти опыты более подробно.

Схема опытов Франка и Герца показана на рис. 1. 2. Испускаемые накальным катодом электроны ускоряются напряжением, приложенным между катодом K и положительно заряженной сеткой G . Между K и G электроны сталкиваются с находящимися там атомами газа. Электроны, доходящие до G , проникают сквозь сетку, попадают на расположенный напротив G собирающий электрод A , заряженный до отрицательного потенциала приблизительно

$0,5$ в, и стекают через гальванометр на землю. Это, однако, возможно только тогда, когда энергия электронов больше $0,5$ эв. Если электроны теряют в результате столкновений с атомами газа, которые находятся между K и G , всю или большую часть своей кинетической энергии, то они не смогут преодолеть задерживающий потенциал $0,5$ в и достичь электрода A . При медленном повышении напряжения между K и G ток, измеряемый гальванометром, возрастает довольно быстро. Соударения между электронами и атомами газа в этой области являются упругими. При таких соударениях только небольшая часть энергии электронов передается атомам. При напряжении, характерном для каждого элемента, ток, измеряемый гальванометром, внезапно резко уменьшается. Взаимные столкновения электронов и атомов газа больше не происходят в форме упругого удара, и электроны передают более значительную часть своей энергии движения атомам по другому механизму. При этом говорят о неупругом ударе. Получаемая атомом энергия соответствует линии погло-

щения рассматриваемых атомов. В атоме поглощенная энергия превращается в энергию его возбуждения. Это значение энергии называется первым «критическим потенциалом».

На основании соотношения Бора можно утверждать, что возбужденный атом должен после очень короткого «времени пребывания» в возбужденном состоянии снова отдать приобретенную энергию в форме световых квантов с частотой (или длиной волны), определяемой выражением (1. 13):

$$E' - E'' = h\nu = \frac{hc}{\lambda}.$$

Атом снова возвращается в основное состояние. Франк и Герц подтвердили этот постулат Бора тем, что, исследуя свет в пространстве между K и G с помощью спектрографа, они в действительности обнаружили ожидаемые спектральные линии.

При использовании паров ртути первый критический потенциал был найден при 4,9 в. Кинетическая энергия $\frac{m}{2} \cdot v^2$ электронов после прохождения ими разности потенциалов 4,9 в равна

$$\frac{m}{2} v^2 = \frac{4,80 \cdot 10^{-10} \cdot 4,9}{300} = 7,84 \cdot 10^{-12} \text{ эрг.}$$

Деление на 300 объясняется тем, что производится пересчет системы единиц МКС в СГСЭ. Таким же значением энергии обладает линия $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ спектра ртути, которая соответствует первому квантовому уровню атома ртути:

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,62 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{2537 \cdot 10^{-8}} = 7,84 \cdot 10^{-12} \text{ эрг.}$$

Можно доказать наличие и более высоких возбужденных уровней с помощью несколько измененной аппаратуры. Особенно отчетливо заметна потеря энергии, когда энергия сталкивающихся электронов достигает, наконец, такого значения, что происходит полный отрыв электронов от атомной оболочки, т. е. ионизация атома.

Для паров ртути ионизация наблюдается при 10,38 в. Длина волны светового кванта, соответствующего этому напряжению, равна (так как $eV = h\nu$)

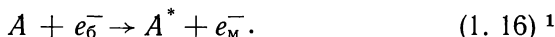
$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{eV} = \frac{6,62 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 300}{4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 10,38} = 1196 \text{ \AA}.$$

Это значение соответствует примерно границе серии термов атомов ртути, находящейся вблизи 1188 \AA , что в свою очередь соответствует отрыву электрона от нормального атома ртути.

1.31. Уравнения реакций при электронных соударениях

Атомарные процессы, которые вызываются с помощью электронного удара, представим в форме уравнений реакций, обычных для химии, несколько расширив их. Для обозначения электрона применим символ e^- .

Вначале рассмотрим атом, который возбуждается с помощью быстро движущегося электрона. Энергия возбуждения приобретает за счет этого электрона, который теряет часть своей энергии и замедляется. Для упрощения примем, что существует только одно возбужденное состояние. Происходящий процесс может быть описан следующим уравнением:



Возбужденный атом A^* стремится вернуться в основное состояние, излучая при этом приобретенную энергию в форме квантов света (эмиссия излучения):



где ν' — волновое число, $см^{-1}$.

Данный процесс обратим. Он также происходит, когда атом взаимодействует с соответствующим квантом света; квант света поглощается, и за счет этого атом переходит в возбужденное состояние A^* (поглощение излучения). Эмиссия и абсорбция квантов света подчиняются соотношениям частот Бора (1.13).

Возбужденный атом A^* реагирует и иным образом, не испуская излучения. Он может столкнуться с электроном и передать ему свою энергию возбуждения, так что после столкновения будем иметь атом в основном состоянии и электрон с большей кинетической энергией, чем до этого

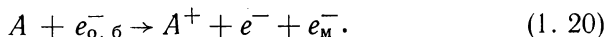


В этом случае говорят об «ударе второго рода» (возбуждение атома с помощью электронного удара называется «ударом первого рода»).

Удары второго рода могут происходить также с другими атомами или молекулами²



Если кинетическая энергия ударяющего электрона достаточно велика, то атомный электрон может быть удален из оболочки и в результате образуется положительный ион A^+ :



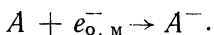
¹ Здесь и далее индексы значат: б — быстрый, м — медленный, о. б — очень быстрый, о. м — очень медленный. — *Прим. ред.*

² A и B должны иметь приблизительно равные энергии возбуждения, однако только один из многих уровней возбуждения атома B будет совпадать с уровнем A^* .

Этот процесс называется ионизацией. Ударяющий электрон тратит свою кинетическую энергию, во-первых, на процесс ионизации в количестве, соответствующем работе, необходимой для отделения электрона от атома, и, во-вторых, на сообщение кинетической энергии освобожденному электрону.

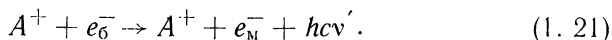
Обратный процесс происходит тогда, когда положительный ион сталкивается в «тройном ударе» с двумя электронами и связывается с одним из двух электронов, образуя нейтральный атом. При этом освобождается энергия связи электрона, которая передается второму электрону, увеличивая его кинетическую энергию. Роль второго электрона, который забирает энергию связи, может выполнять также атом, молекула или ион¹.

Если электрон обладает только небольшой энергией, то он может быть захвачен атомом с образованием отрицательного иона:



Возможно также, что электрон пролетит вблизи ядра атома. Взаимодействуя с кулоновским полем ядра, он отклоняется от своего первоначального направления (рассеяние). В этом случае также говорят об упругом соударении. Если электрон, обладая очень большой энергией, попадает в область, расположенную в непосредственной близости к тяжелому ядру атома, где испытывает взаимодействие с сильным кулоновским полем, то тогда он может затормозиться в поле положительно заряженного ядра и отклониться в сторону. Вместе с тем электрон теряет часть своей энергии, которая превращается в энергию фотонов (рис. 1. 3).

Возникающее излучение называется тормозным. Уравнение реакции в этом случае выглядит следующим образом:



1. 32. Фотоэффект

Теперь мы коротко остановимся на выбивании электронов из поверхности металла с помощью падающего света — на так называемом фотоэффекте. Так как скорость выбиваемых из металла электронов зависит только от частоты (или длины волны) падающего света, а не от его интенсивности, то это привело к представлению о том, что свет состоит из отдельных световых квантов,

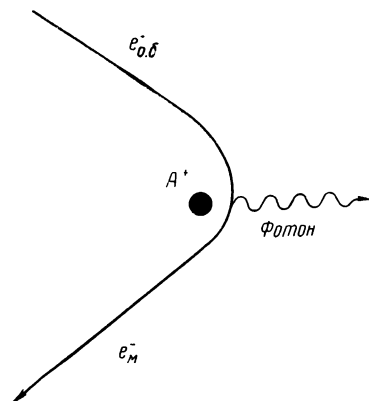


Рис. 1. 3. Схема возникновения тормозного излучения.

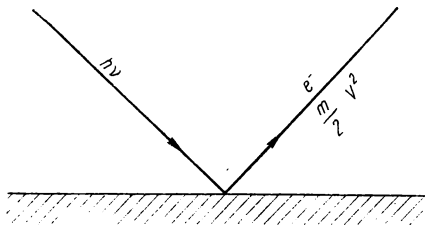
¹ Энергия связи может также передаваться стенке сосуда.

или фотонов¹. Эйнштейн нашел следующее соотношение между кинетической энергией выбиваемого электрона и частотой падающего света (рис. 1. 4):

$$\frac{m}{2} v^2 = h\nu - W, \quad (1. 22)$$

где W — работа выхода (характеристическая константа для каждого металла).

На фотосэפקте основана работа различных фотосэлементов. Чтобы получить представление о величине образующегося фотоэлектрического тока, предположим, что свет с длиной волны 6500 \AA и интенсивностью $1 \cdot 10^5 \text{ эрг/сек}$ падает на натриевый фотосэлемент. Энергия светового кванта с длиной волны 6500 \AA равна $h\nu$. Частота определяется из соотношения



$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{10} \text{ см/сек}}{6500 \cdot 10^{-8} \text{ см}} = 4,62 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}. \quad (1. 23)$$

Рис. 1. 4. Схема фотосэפקта.

При этом энергия отдельного светового кванта с длиной волны 6500 \AA составляет

$$E = h\nu = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек} \cdot 4,62 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1} = 3,06 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}. \quad (1. 24)$$

Следовательно, пучок света с интенсивностью $1 \cdot 10^5 \text{ эрг}$ содержит

$$\frac{1 \cdot 10^5}{3,06 \cdot 10^{-12}} = 3,27 \cdot 10^{16} \text{ фотонов}. \quad (1. 25)$$

Это количество фотонов падает в одну секунду на фотосэлемент и освобождает из металла фотокатода такое же количество электронов (фотоэлектронов). Заряд отдельного электрона равен $1,6020 \cdot 10^{-19} \text{ а} \cdot \text{сек}$ (κ), или $4,8 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц (СГСЭ). Помножив число электронов на заряд отдельного электрона, получим $1,57 \cdot 10^7$ единиц СГСЭ (количество электричества, попадающего в одну секунду с металлической поверхности на собирающий электрод). Эту величину тока можно выразить в амперах. Ампер равен электрическому току в один кулон в секунду, а один кулон соответствует $3 \cdot 10^9$ единиц СГСЭ. Разде-

¹ По волновой теории света интенсивность должна быть пропорциональна квадрату амплитуды световой волны.

лив $1,57 \cdot 10^7$ на $3 \cdot 10^9$, получим $5,22 \cdot 10^{-3}$ а или 5,22 ма (миллиампер). Данный расчет будет полезен для сравнения различных типов излучений (см. пп. 1. 91).

1.4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ В ЯДРЕ АТОМА

В связи с тем что атомное ядро является источником излучений некоторых видов, интересующих нас, мы коротко рассмотрим энергетические соотношения, характерные для него.

Согласно Гейзенбергу, строительными элементами ядра¹ служат протоны и нейтроны. Протон (p) несет элементарный положительный заряд. Порядковый номер Z элемента равен количеству протонов в ядре. Ядро водорода ($Z = 1$) идентично протону. Нейтрон (n) электрически нейтрален, и его масса почти равна массе протона. Протоны и нейтроны называются нуклонами. Округленный до целого числа вес изотопа называется массовым числом (A). Оно равно также сумме протонов (Z) и нейтронов (N) в ядре атома. Полное обозначение химического элемента имеет следующий вид: ${}_Z\text{символ}^A$.

Протоны и нейтроны в атомном ядре сильно связаны; чтобы их разделить, необходимо затратить энергию. Равная по величине энергия выделяется, когда образуется данная система (ядро) из составных элементов ядра. Следовательно, образование атомного ядра — экзотермический процесс. Выделяющаяся энергия идентична энергии связи $E_{\text{св}}$ атомного ядра. Энергия связи по уравнению (1. 2) соответствует определенной массе. Так как сложная система обладает меньшей энергией, чем частицы в свободном состоянии, то образование атомного ядра связано с потерей массы (или «массовым дефектом») Δm . Если дефект массы выражен в массовых единицах, а энергия связи в энергетических, то

$$\Delta m = \frac{E_{\text{св}}}{c^2}. \quad (1. 26)$$

Согласно вышеприведенным соображениям, имеются два пути определения энергии связи атомного ядра. В первом случае эту энергию определяют непосредственно, во втором — ее вычисляют, исходя из массы системы.

В качестве примера (первый случай) рассмотрим простейшее составное ядро — дейтрон — с массой 2, состоящее из одного протона и одного нейтрона. Для того чтобы разделить это ядро на его составные части, необходимо затратить энергию. Но, с другой стороны, если образуется ядро из одного протона и одного нейтрона, то должна освободиться энергия, равная

¹ Протонно-нейтронная модель ядра была предложена советским физиком Д. Д. Иваненко. — *Прим. ред.*

по величине энергии, необходимой для разрушения ядра. Эта энергия и есть энергия связи дейтрона. Следовательно, если сбьедняется один протон с одним нейтроном, то энергия связи освобождается; она должна, согласно закону сохранения энергии, проявиться каким-либо образом. Возможно, что энергия связи будет испущена системой в виде электромагнитного излучения. Если поток не очень быстрых нейтронов (так называемых тепловых нейтронов, см. п. 1. 63) падает на воду, то можно наблюдать, что нейтроны соединяются с ядрами водорода, образуя дейтроны, и что каждое такое слияние частиц сопровождается излучением очень коротковолновых квантов (γ -квантов). Энергия E кванта связана с его частотой или длиной волны соотношением

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}.$$

Так как длину волны можно измерить, то, зная ее величину, по уравнению (1. 9) нетрудно рассчитать энергию связи дейтрона. Она составляет 2,2 Мэв.

Второй способ определения энергии связи заключается в том, что на основе закона эквивалентности Эйнштейна $E = mc^2$ рассчитывают энергию системы, исходя из ее массы m . Так как при образовании дейтрона из одного протона и одного нейтрона освобождается энергия, то масса дейтрона должна быть меньше, чем сумма масс протона и нейтрона, когда они не были связаны друг с другом. Это также справедливо и для любого другого ядра. Так как атомное ядро обладает меньшей энергией, чем его свободные составные части (т. е. отдельные протоны и нейтроны), то энергия связи $E_{\text{св}}$ считается отрицательной. Величина Δm , соответствующая этой энергии, является дефектом массы. Если ядро состоит из Z протонов и N нейтронов и если m_p и m_n — соответственно массы протона и нейтрона, то можно написать соотношение

$$\Delta m = Zm_p + Nm_n - m_{\text{я}}, \quad (1. 27)$$

где $m_{\text{я}}$ — масса ядра. Так как обычно измеряют не массу ядра, а массу атома $m_{\text{а}}$ (ядро и электроны), то уравнение (1. 27) выражается в следующей эквивалентной форме:

$$\Delta m = Z \cdot m_{\text{H}} + N \cdot m_n - m_{\text{а}}, \quad (1. 28)$$

где m_{H} — масса водородного атома¹.

Выше мы уже познакомились с атомными массами (п. 1. 1). Они в большинстве случаев даются в физических массовых единицах [1 а. е. м. точно равна 1/16 массы изотопа кислорода O_8^{16} (16,00000)].

¹ Изменение в массе, связанное с образованием H-атома из одного электрона и одного протона, пренебрежимо мало.

Для расчета баланса масс при образовании атома дейтерия (рис. 1. 5) нужно знать точные массы водородного атома и нейтрона. Их можно взять из табл. 1. 1. В сумме эти массы составляют 1,0171 а. е. м., в то время как масса дейтрона равна 2,0147 а. е. м. Дефект массы, следовательно, равен 0,0024 а. е. м. Для пересчета в энергетические единицы следует помножить эту величину, согласно уравнению (1. 12), на 931. Получим снова 2,2 Мэв, т. е. ту самую энергию, которая выделяется при образовании дейтрона в виде кванта излучения.

Дефекты массы составляют по порядку величины одну тысячную массовой единицы (10^{-3} а. е. м.).

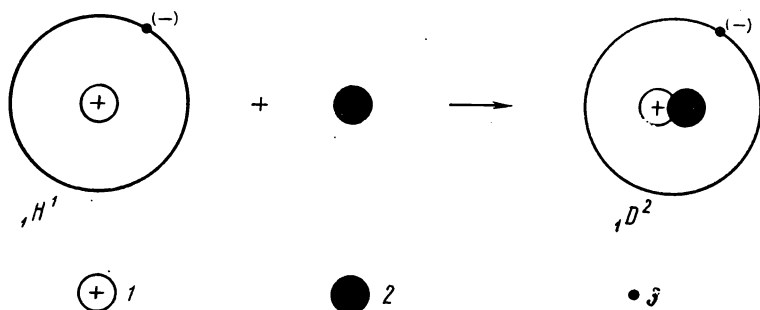


Рис. 1. 5. Схема образования дейтрона из атома водорода и нейтрона:

1 — протон; 2 — нейтрон; 3 — электрон.

Энергия, эквивалентная 10^{-3} а. е. м., не очень сильно отличается от 1 Мэв. Согласно уравнению (1. 12), точное соотношение таково:

$$10^{-3} \text{ а. е. м.} = 0,931 \text{ Мэв.} \quad (1. 29)$$

Энергия связи ядер по порядку величины составляет мегавольты. В общем случае энергия связи ядра определяется уравнением

$$E_{\text{св}} (\text{Мэв}) = 931 (Z \cdot m_{\text{H}} + N m_{\text{n}} - m_{\text{a}}). \quad (1. 30)$$

Т а б л и ц а 1. 1

Массы различных частиц

Частица	Символ	а. е. м.	Масса покоя, г
Протон	p	1,00758	$1,6725 \cdot 10^{-24}$
Водород	H	1,00814	$1,6739 \cdot 10^{-24}$
Дейтрон	d	2,01418	$3,3433 \cdot 10^{-24}$
Дейтерий	D	2,01474	$3,3492 \cdot 10^{-24}$
Нейтрон	n	1,00895	$1,6748 \cdot 10^{-24}$
Электрон	e^{-}	0,0005486	$0,9107 \cdot 10^{-27}$
Позитрон	e^{+}	0,0005486	$0,9107 \cdot 10^{-27}$

После деления значения энергии связи $E_{\text{св}}$ на массовое число получается средняя энергия связи на нуклон ϵ . Кривая зависимости энергии связи ϵ от массового числа показана на рис. 1. 6. Видно, что энергия связи на один нуклон составляет для всех ядер, за исключением самых легких, приблизительно 8 Мэв. Энергия связи на нуклон ϵ , выраженная в мегаэлектронвольтах, составляет: H^2 1,10; H^3 2,79; He^3 2,54; He^4 7,07; Li^7 5,58; Be^8 7,04; . . . ;

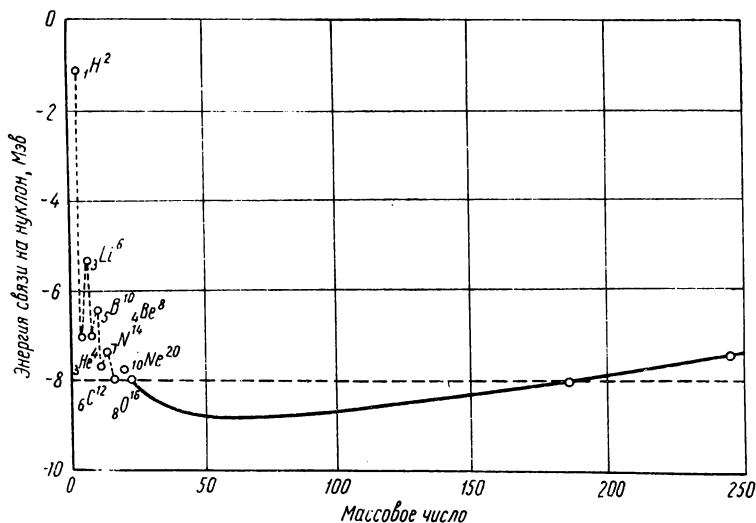


Рис. 1. 6. Зависимость энергии связи на нуклон от массового числа.

Ni^{60} 8,76; . . . ; U^{238} 7,51. Эти величины важны, так как они определяют границу, до которой мы имеем право доходить, если хотим с помощью каких-либо излучений воздействовать не на ядро, а только на электронную оболочку атома.

Наряду с величиной энергии связи на нуклон употребляется также разность между массой изотопа и массовым числом, отнесенная к одному нуклону:

$$f = \frac{m - A}{A} .$$

Величина f называется «упаковочным множителем».

1.5. ТРИ КОМПОНЕНТА ЭНЕРГИИ ЯДРА

Ядро атома удерживается как единое целое потому, что оно может быть разделено на свои составные части только за счет совершения какой-либо работы. Эта работа соответствует величине энергии связи или пересчитанному в энергию дефекту массы.

Кроме того, атомные превращения должны подчиняться закону сохранения заряда. Без всякой компенсации не может, например, протон в ядре превратиться в нейтрон или наоборот, так как при этом изменился бы полный заряд ядра. Наконец, должен выполняться также и закон сохранения момента количества движения. Большинство элементарных частиц ведет себя механически, подобно маленьким волчкам. Их момент количества движения может принимать, согласно квантовой механики, только вполне определенные дискретные значения.

Здесь мы только коснемся сущности действующих в атомном ядре сил, но вначале, в дополнение к п. 1. 2, напомним о строении атомной оболочки. Она состоит из электронов, которые являются ее строительными элементами. Между ними и атомным ядром действуют электрические силы, следовательно, имеется электрическое поле, которое удерживает электроны вблизи ядра и делает оболочку ядра способной к испусканию квантов света. В то время как электроны непосредственно в момент воздействия на них (например, с помощью электронного удара) получают возможность покинуть атомную оболочку, кванты света возникают в качестве вторичных частиц после определенного времени с момента появления возбужденного состояния. Поэтому кванты света не являются элементами строения атомной оболочки.

Аналогично и в атомном ядре различают собственно элементы строения — протоны и нейтроны, — которые при воздействии на ядро могут быть испущены, и частицы, которые при воздействии на ядро возникают как вторичные спустя некоторое время. В качестве примера этого вида частиц упомянем электроны, позитроны, нейтрино и γ -кванты, причем последние могут также испускаться в момент воздействия на ядро. В ядре предполагается существование электрического поля, так как протоны — электрически заряженные частицы. Наряду с этим в ядре имеется и поле другого вида — «ядерное поле». К первому полю могут быть отнесены γ -кванты, представляющие собой коротковолновые кванты света, в то время как электроны, позитроны и нейтрино относятся к ядерному полю.

В первом приближении атомное ядро сравнивают с каплей жидкости. Действительно, на основе «капельной» модели атомного ядра удается объяснить целый ряд явлений, которые наблюдаются в нем. Если две очень маленькие капли сталкиваются, то они образуют одну большую каплю и при этом освобождается энергия. В каплях действуют силы притяжения Ван-дер-Ваальса, в ядрах — ядерные силы. Как у капли, так и у ядра существует сила поверхностного натяжения. И капля, и ядро стремятся принять форму шара. Но существует также и различие между ядерной материей и жидкостью. Тогда как жидкость состоит из электрически нейтральных частиц, в атомном ядре наряду с нейтронами имеются и электрически заряженные протоны, а следовательно, и расталкивающие силы.

На основе этой модели можно представить энергию связи атомного ядра как сумму трех составных частей, обусловленных следующими силами:

1. Ядерные силы, за счет которых, в основном, нуклоны в ядре прочно сцеплены друг с другом.

2. Силы поверхностного натяжения, которые дополняют действие ядерных сил.

3. Сила электростатического отталкивания.

Энергия ядерного поля может быть превращена в иные формы энергии, как это происходит с другими известными видами энергии. Действие ядерных сил связано с обменом зарядов, поэтому говорят об «обменных силах». Например, нейтрон при взаимодействии с другим нуклоном может испустить электрон и нейтрино; при этом он изменяет свой заряд. В первом приближении следует ограничиться этими рассуждениями ¹.

1.6. РАДИОАКТИВНЫЙ РАСПАД

В п. 1. 2 и 1. 3 мы рассмотрели поведение атомной оболочки под действием электромагнитного излучения и движущихся электронов, благодаря чему получили представление об энергетических соотношениях в атомной оболочке. Атом может быть переведен из основного состояния в какое-либо возбужденное, чтобы после короткого времени пребывания в нем вернуться опять в основное состояние путем испускания электромагнитного излучения. Сообщение атому энергии может привести даже к полному отрыву электрона. Химические реакции обусловлены электронами атомной оболочки, тогда как само ядро атома остается незатронутым. Для химических процессов безразлично, будет ли атом радиоактивен или нет. До тех пор пока радиоактивный изотоп не претерпел распада, он химически не отличается от стабильного изотопа.

Иначе обстоит дело с ядерными процессами, они непосредственно связаны с превращением ядра атома. Как и в случае атома, при этом происходит испускание частиц, которые доставляют нам сведения о внутренней структуре ядра. Такое испускание частиц есть результат радиоактивного распада ядра.

В процессе радиоактивного распада нестабильные изотопы отдают спонтанно энергию возбуждения в форме излучения, и их ядра переходят в стабильное состояние. Этот процесс, естественно, идет самопроизвольно: на него нельзя оказать никакого влияния, его нельзя ни приостановить, ни ускорить. В обоих случаях — естественной или искусственной радиоактивности — стабильный изотоп возникает в результате испускания нестабильным различного вида излучений за один или несколько актов

¹ Более подробно см., например, В. Гейзенберг. Физика атомного ядра. М., Изд-во иностр. лит., 1953.

распада. Мы вкратце рассмотрим радиоактивный распад, потому что именно он является основой для получения ряда источников излучения с большой энергией, которые применимы для осуществления разнообразных химических реакций.

1.61. Закон радиоактивного распада

Чтобы практически использовать радиоактивный распад, необходимо иметь данные о скорости ядерных превращений и об энергии испускаемого излучения. Превращение определенного ядра можно рассматривать лишь статистически; следовательно, нельзя описать математически поведение одного отдельного ядра, а только поведение большого количества ядер одного сорта. Экспериментально доказано, что количество ядер, распадающихся в единицу времени, не зависит от давления, температуры или вида химической связи¹. Далее, было установлено, что скорость превращения для всех атомов определенного типа одинакова и в каждый момент времени пропорциональна наличному количеству атомов N , следовательно,

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N, \quad (1.31)$$

где N — число существующих атомов; t — время; λ — постоянная распада (характеристическая константа). Подобное дифференциальное уравнение может быть написано также и для химических реакций первого порядка.

Из уравнения (1.31) после интегрирования по времени t от 0 до t получается следующее выражение:

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (1.32)$$

где N_0 и N_t соответственно равны количеству атомов в момент времени 0 и t . Относительная скорость распада не зависит от времени.

Уравнение (1.32) может быть преобразовано следующим образом:

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -\lambda t. \quad (1.33)$$

На графике, где $\ln N_t/N_0$ отложен по ординате, а время — по абсциссе, уравнение (1.33) изображается прямой линией с отрицательным углом наклона. Наклон тем меньше, чем медленнее распадается рассматриваемое вещество.

Важная характеристика радиоактивного изотопа — период полураспада $\tau = T_{1/2}$, т. е. промежуток времени, за который

¹ При K -захвате (см. п. 1.64) наблюдается некоторое влияние химической связи.

распадается половина ядер, существующих вначале. Следовательно, при $t = \tau$ $N_t = \frac{N_0}{2}$ и уравнение (1. 33) принимает форму

$$\tau = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda} . \quad (1. 34)$$

Вместо τ применяются также символы $t_{1/2}$, T и $T_{1/2}$.

Периоды полураспада естественных радиоактивных веществ лежат в диапазоне от 10^{-7} сек до 10^{10} лет или больше. В зависимости от того, каково рассматриваемое вещество, коротко- или долгоживущее, период полураспада выражается в секундах, минутах, часах, днях или годах.

В случае радиоактивных веществ измеряется не полное число радиоактивных ядер, а число ядер, распадающихся в единицу времени, т. е. их активность. Единицей активности является кюри. 1 кюри любого радиоактивного вещества равен такому его количеству, при котором за 1 сек распадается $3,7 \cdot 10^{10}$ атомов¹. Меньшие единицы (1 мкюри = 10^{-3} кюри; 1 мккюри = 10^{-6} кюри; 1 нкюри = 10^{-9} кюри = 37 расп/сек) не применяются при осуществлении химических реакций с помощью излучения большой энергии. Здесь используются килокюри (10^3 кюри) и мекюри (10^6 кюри).

В дальнейшем будет полезным употребление термина «удельная активность». Под этим понимают активность в кюри на единицу веса вещества (например, кюри/г или мкюри/мг).

Кюри как единица активности аналогична единице электрического тока; энергия излучаемых частиц этим не определяется. Многие радиоактивные изотопы испускают γ -лучи с характерной для них энергией, которые можно сравнить со спектральными линиями электронной оболочки. Энергия этих γ -лучей измеряется в мегаэлектронвольтах, и эта величина может быть сопоставлена с электрическим напряжением. Произведение кюри на мегаэлектронвольт есть мера мощности источника радиации, аналогичная электрической мощности, т. е. произведению величины напряжения на силу тока ($вт$). По уравнению (1. 3) 1 Мэв соответствует $1,602 \cdot 10^{-13}$ $вт \cdot сек = 4,45 \cdot 10^{-20}$ $квт \cdot ч$. Если принять, что источник в 1000 кюри ($3,7 \cdot 10^{10} \cdot 10^3$ расп/сек) испускает γ -излучение с энергией 1 Мэв, то его радиационная мощность равна 5,9 $вт$.

1.62. Распад естественных радиоактивных веществ

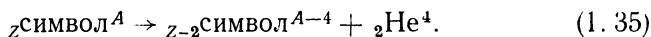
Естественная радиоактивность атома — свойство ядра атома, которое проявляется без всякого вмешательства извне. Открытие радиоактивности и ее объяснение связаны с именами Беккереля, П. и М. Кюри, Резерфорда, Содди и Вилларда. Испускаемые при радиоактивных превращениях лучи обозначаются как α -, β -

¹ Это соответствует количеству ядерных превращений в 1 г радия.

и γ -лучи. α -Лучи — это поток положительно заряженных частиц, β -лучи — отрицательно заряженных частиц. Они испускаются при радиоактивном распаде ядра либо сами по себе, либо в сопровождении γ -лучей — коротковолновых рентгеновых лучей, которые, являясь одним из видов электромагнитного излучения, электрически нейтральны. γ -Лучами принято называть фотоны, которые испускаются радиоактивными веществами. Источник рентгеновых лучей — в основном электронная оболочка атома. Различие в наименовании обусловлено, скорее, не энергией лучей, а их происхождением.

Так как естественные радиоактивные изотопы как источники энергии не подходят для наших целей, мы только вкратце рассмотрим возникновение этих трех видов излучения.

α -Распад. Частица, испускаемая ядром при этом виде превращения, идентична ядру гелия ${}^4_2\text{He}^{2+}$ и обозначается как α -частица. Следовательно, исходное ядро изотопа в результате такого превращения лишается двух протонов и двух нейтронов и порядковый номер уменьшается на 2, а массовое число — на 4. Этот распад можно представить в виде следующей схемы:

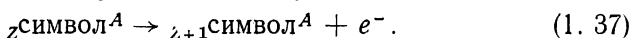


В качестве примера рассмотрим распад радия



Суммы индексов с обеих сторон при этом должны быть равными по величине.

β -Распад. При β -распаде ядро покидает электрон. У искусственных радиоактивных атомов ядро может испускать и позитрон. Для β^- -распада справедлива следующая обобщенная схема:



В качестве примера можно рассмотреть такое превращение:



Массовое число при этом не изменяется, а порядковый номер увеличивается на 1.

γ -Излучение. Ядро атома, как и электрон в атомной оболочке, может находиться в различных энергетических состояниях, и его можно перевести в одно из возбужденных состояний, сообщив ему дополнительную энергию. Вскоре ядро возвращается в свое основное состояние. При этом энергия возбуждения может быть выделена различным образом. Если она меньше примерно 3 МэВ , то ее недостаточно для того, чтобы привести к испусканию ядром нуклона или α -частицы. В таком случае избыточная энергия выделяется в виде электромагнитного излучения. Так как разность энергетических уровней ядра велика, то излучение, выходящее

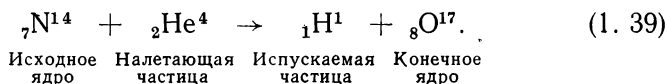
из ядра, будет очень коротковолновым. Речь идет о жестких рентгеновых лучах, которые, как уже упоминалось, из-за своего происхождения называются γ -лучами. Это явление можно сопоставить с испусканием световых квантов возбужденной электронной оболочкой атома. Как световой квант, так и γ -квант не существуют в атоме до испускания.

Возбужденные ядра образуются часто после α - или β -распада. Время жизни возбужденного ядра, являющегося продуктом распада, в общем весьма мало. Эмиссия γ -лучей происходит уже спустя приблизительно 10^{-14} сек после возникновения ядра, так что γ -излучение наблюдается одновременно с основным превращением ядра. Для этих энергетических переходов имеются свои правила отбора, которые здесь не будут рассматриваться.

Свойства всех трех видов излучения будут более подробно обсуждены в п. 1. 7. Теперь же мы рассмотрим вопросы искусственного получения радиоактивных изотопов, которые представляют большой интерес, как источники высокоэнергетической радиации.

1. 63. Искусственное получение радиоактивных изотопов

Первое искусственно осуществленное ядерное превращение. Первое искусственное ядерное превращение удалось осуществить Резерфорду в 1919 г., когда он смог доказать, что при прохождении α -частиц через азот образуются протоны. По законам сохранения массы и энергии при этом из ${}_7\text{N}^{14}$ должен был образовываться в качестве ядра-продукта изотоп кислорода, а именно ${}_8\text{O}^{17}$:



Часто применяется также упрощенная запись реакции (по Бете и Флейшману)



(${}_2\text{He}^4 = \alpha$, ${}_1\text{H}^1 = p$). Налетающая и испускаемая частицы заключены в скобки и в нашем случае говорят об (α, p) -процессе. Исходное и результирующее ядра стоят до и после скобок. При такой записи достигается отчетливая характеристика ядерного превращения. При ядерном превращении, открытом Резерфордом, ядро-продукт не является радиоактивным.

Открытие нейтрона. Следующее важное ядерное превращение привело в 1932 г. на основе опытов И. Кюри и Ф. Жолио к откры-

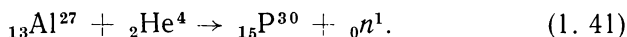
¹ На самом деле вначале образуется промежуточное ядро, которое через очень короткое время пребывания в возбужденном состоянии распадается на протон и ядро ${}_8\text{O}^{17}$. По Бору, бомбардирующая частица, попадая в ядро, застревает в нем и разогревает его. Температура ядра может достигать десятков миллиардов градусов.

тию Чедвиком нейтрона. При бомбардировке ядер бериллия α -частицами образовывались нейтроны ${}_0n^1$ и ядра углерода



(Ядро углерода нерадиоактивно.) Следует заметить, что в этой реакции испускается и γ -излучение (Боте).

Радиоактивные ядра как продукты ядерных реакций. Первые ядерные превращения, в результате которых образовывались радиоактивные ядра, наблюдались в 1933 г. И. Кюри и Ф. Жолио, когда они бомбардировали α -частицами легкие ядра, такие, как бор, магний и алюминий. В этих опытах наблюдалось излучение нейтронов и положительно заряженных электронов, т. е. позитронов (e^+). Реакция алюминия с α -частицами имеет следующий вид:



Изотоп P^{30} , который не существует в природе, радиоактивен, он испускает позитрон и превращается в естественный стабильный изотоп Si^{30} :



Нейтроны как бомбардирующие частицы. Ферми в 1934 г., впервые используя нейтроны в качестве бомбардирующих частиц, получил из стабильных ядер целый ряд неизвестных радиоактивных изотопов. В качестве источника нейтронов служил порошок бериллия, который подвергался действию α -частиц (от эманации радия), в результате чего осуществлялась реакция (1.40). Нейтроны радио-бериллиевого источника имеют среднюю энергию, равную 5 Мэв.

Нейтрон, как нейтральная частица, не отталкивается положительно заряженным ядром, поэтому даже очень медленные нейтроны могут проникать в ядро и тем легче, чем меньше их кинетическая энергия. При поглощении нейтронов освобождается энергия связи, равная 8 Мэв. Получение замедленных нейтронов вследствие их высокой реакционной способности представляет большой интерес (см. пп. 3.14, 3.24 и 4.12).

Нейтроны называются тепловыми, если их энергия соответствует средней кинетической энергии теплового движения kT (k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура)¹. Следовательно, при комнатной температуре они обладают энергией 0,025 эв, или средней скоростью $2,2 \cdot 10^5$ см/сек. Для повышения реакционной способности нейтронов Ферми использовал метод торможения, снижая их скорость. Этот метод заключается в том, что нейтроны вначале пропускаются через какие-либо

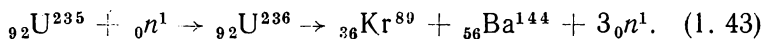
¹ Средняя тепловая (кинетическая) энергия каких-либо частиц равна $3/2 kT$. Постоянная Больцмана соответствует $1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град, или $8,61 \cdot 10^{-5}$ эв/град. Для нейтронов тепловая энергия принимается равной kT . При 20° С она составляет 0,025 эв.

водородсодержащие вещества (например, парафин или воду). При этом в результате упругих столкновений они отдают избыток своей энергии ядрам водорода. Другими замедляющими веществами являются графит, беррилий и тяжелая вода.

Ядерные превращения под действием γ -лучей. Высокоэнергетичные γ -лучи также могут вызывать ядерные превращения. При достаточно большой энергии они проникают в ядро и выбивают из него нуклоны (главным образом нейтроны). Так как процесс аналогичен освобождению электрона из атомной оболочки с помощью квантов света, то он называется «ядерным фотоэффектом» (см. рис. 1. 1).

Открытие Гана. В ядерных превращениях, о которых шла речь выше, испускаются либо нуклоны, либо α -частицы, а также электроны и γ -кванты. Принципиально другой вид ядерного превращения открыли Ган и Штрассман в 1938 г. при облучении изотопа урана ${}_{92}\text{U}^{235}$ медленными нейтронами. При этом U^{235} переходит в крайне нестабильное промежуточное ядро, которое спустя короткое время после своего образования распадается на два приблизительно равных по величине ядерных осколка, причем в большинстве случаев испускаются еще несколько нейтронов¹. Испущенные нейтроны могут вызвать новые деления ядер, что будет снова сопровождаться выделением нейтронов. Последние в свою очередь вызывают дальнейшие деления.

Деление ядер урана происходит, например, по следующему уравнению:



В результате открытия Гана впервые стало возможным осуществить такой процесс, который начинается с захвата нейтрона, после чего освобождается снова один или несколько нейтронов, и, следовательно, в ходе деления поставляются бомбардирующие частицы (рис. 1. 7). Эта цепная реакция является основой современной атомной техники.

При каждом делении высвобождается примерно 200 Мэв, что соответствует [согласно уравнению (1.3)] $3,2 \cdot 10^{-4}$ эрг, или $3,20 \cdot 10^{-11}$ вт·сек. Следовательно, для получения 1 вт·сек требуется произвести $3,1 \cdot 10^{10}$ делений. Умножив энергию, выделяемую при одном делении, на число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$), получим $1,93 \cdot 10^{13}$ вт·сек. Очевидно, это и есть энергия, которая высвобождается при делении 1 г атом урана. 1 г урана выделяет $8,2 \cdot 10^{10}$ вт·сек, или $8,2 \cdot 10^7$ квт·сек, или $2,3 \cdot 10^4$ квт·ч. Если эта энергия освобождается в течение суток, то, поделив на 24 ч, получим мощность $0,96 \cdot 10^3$ квт, или округленно 1 Мвт (миллион ватт).

¹ U^{235} обладает очень большим избытком нейтронов по сравнению с возникающими при делении средними ядрами в стабильном состоянии. Следовательно, образовавшиеся осколки деления урана должны либо превратить нейтрон в протон и испустить электрон, либо непосредственно испустить избыточный нейтрон. В действительности происходит и то, и другое.

Баланс энергий, высвобождаемой при делении одного ядра U^{235} , выглядит приблизительно следующим образом (Джефферсон):

	Мэв
Кинетическая энергия осколков деления (ядра со средним атомным весом)	160
Кинетическая энергия мгновенно испускаемых нейтронов	5
Энергия мгновенно испускаемых γ -лучей	5
Энергия, выделяемая при β -превращениях осколков деления ¹	20
Энергия, испускаемая при захвате нейтронов	10

Получение радиоактивных изотопов в реакторе. Внутри атомного реактора на основе открытого Ганом процесса образуется много нейтронов, которые движутся в различных направлениях. Поток нейтронов в реакторе составляет обычно около 10^{12} нейтр/сек·см². Стабильный изотоп внутри атомного реактора,

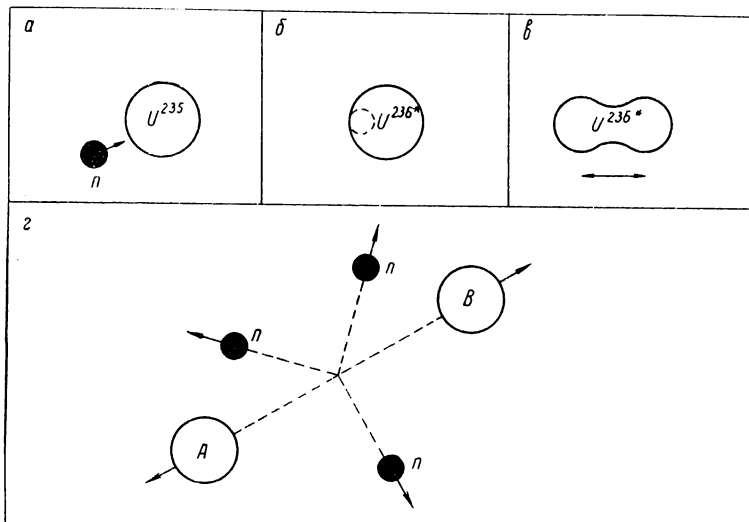
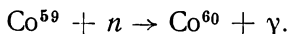
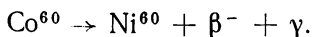


Рис. 1. 7. Процесс расщепления ядра урана. Ядро U^{235} захватывает нейтрон (а), приобретает в результате этого значительное количество энергии (б), перетягивается по середине (в), делится на две части с испусканием двух или трех нейтронов (г).

поглощая нейтроны, превращается в нестабильный или радиоактивный изотоп. Этот процесс наиболее выгоден для получения искусственных радиоактивных изотопов. Подобным образом получается, например, радиоактивный кобальт с помощью активации Co^{59} нейтронами согласно уравнению



Co^{60} распадается с периодом полураспада 5,3 года следующим образом:



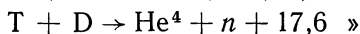
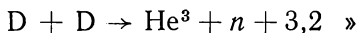
¹ Энергия β -частиц, γ -квантов и нейтрино. — Прим. ред.

Энергия, высвобождаемая при этом, состоит из энергии β -излучения (0,31 Мэв), которой в большинстве случаев можно пренебречь, и энергии γ -излучения (два γ -кванта: 1,17 и 1,33 Мэв).

Получение радиоактивных изотопов с помощью ускорителей частиц. Многие радиоактивные изотопы обычно получают в реакторе. Но есть различные атомные ядра, которые превращаются в радиоактивные изотопы не с помощью нейтронов, а только с помощью протонов, дейтронов или α -частиц. Так как эти частицы электрически заряженные, то они могут быть ускорены в электрическом поле. Такие методы использовались раньше, когда в распоряжении ученых еще не было реакторов (например, применяли каскадный генератор Кокрофта и Уолтона). Другими машинами, используемыми для этой цели, являются циклотрон, электростатический генератор Ван-де-Граафа и линейный ускоритель. Однако получение радиоактивных изотопов с помощью каких-либо устройств такого типа дороже, чем с помощью атомного реактора.

Слияние ядер (синтез). Уран делится при поглощении одного-единственного нейтрона. Наряду с этим иногда в делении принимает участие несколько нейтронов. Так, из Th^{232} в случае захвата одного нейтрона образуется при радиоактивном распаде через протактиний U^{233} , ядро которого в свою очередь может захватить второй нейтрон и разделиться, испуская при этом нейтроны. Эти нейтроны вызывают последующие деления. Первый процесс называется размножением, и реакторы, в основу которых положен такой процесс, называются реакторы-размножители.

Энергия может освобождаться не только при делении, но и в результате слияния ядер. Тяжелые ядра склонны к распаду, малые, легкие, ядра обладают способностью объединяться друг с другом. Вот некоторые возможные энергетически выгодные слияния ядер:



По последнему уравнению, например, тритий и дейтерий превращаются в гелий и нейтрон с освобождением энергии 17,6 Мэв. Было показано, что атомы дейтерия и трития в смеси при температуре многих миллионов градусов, например внутри взрывающейся атомной бомбы, реагируют друг с другом¹. Если смесь дейтерия и трития ввести в состав обычной атомной бомбы, то в принципе получится водородная бомба.

Для того чтобы слияние ядер могло быть использовано в мирных целях, как источник энергии, необходимы дальнейшие исследования.

¹ Такая высокая температура необходима для того, чтобы хватало кинетической энергии частиц для преодоления отталкивающего кулоновского потенциала. В этом случае говорят о «термоядерных» реакциях.

1.64. Дополнительные сведения о радиоактивности

Выше обсуждались основные особенности естественной и искусственной радиоактивности. α - и β -частицы испускаются при радиоактивных превращениях наиболее часто. γ -Лучи являются, как правило, сопутствующим излучением двух предыдущих ядерных превращений.

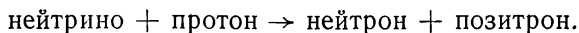
Искусственная радиоактивность связана с тем, что при ядерных процессах возникают ядра, которые содержат больше протонов или нейтронов, чем это соответствует стабильному состоянию ядра. Затем они переходят (по большей части при излучении электрона или позитрона) в стабильные ядра. Но электроны и позитроны свободно не существуют в ядре, напротив, β -частицы образуются только в момент излучения из нейтрона или протона согласно уравнениям $p \rightarrow e^+ + n$ и $n \rightarrow e^- + p$.

В атомном ядре протоны и нейтроны находятся в постоянном взаимном превращении, сопровождающемся соответствующим обменом заряда, в результате чего возникает сила притяжения между ними. Ниже мы остановимся подробнее на двух частицах — позитроне и нейтрине.

Позитрон. Существование положительных электронов — частиц с массой, равной массе отрицательного электрона, — было предсказано Дираком. Они были открыты позднее Андерсеном в космическом излучении. Позитроны, как в настоящее время называются положительные электроны, имеют весьма короткое время жизни. Они очень скоро сливаются с (отрицательным) электроном. Обе частицы исчезают и превращаются в два γ -кванта. Каждый из двух квантов имеет энергию, равную $0,51 \text{ Мэв}$, что соответствует массе одного электрона или позитрона. Этот процесс назван «аннигиляцией». Поэтому ядра, излучающие позитрон, одновременно испускают и аннигиляционное γ -излучение. Возможен также и обратный процесс, когда γ -квант, попадая в поле атомного ядра, превращается в электрон и в позитрон. Такой процесс называется «процессом образования пар» (см. п. 1.1 и 1.7).

Нейтрин. Энергия β -частиц, испускаемых данным радиоактивным веществом, не является определенной; она изменяется в пределах от некоторого максимального значения до нуля. Этот факт долгое время не могли верно объяснить. Как при химических реакциях, когда выделяемая энергия зависит только от начального и конечного состояний системы, так и при радиоактивном распаде освобождаемая энергия должна зависеть только от начального и конечного состояний ядра. Для объяснения существования медленных β -частиц (их наличие наводило на мысль о том, что часть полной энергии каким-то образом исчезает) Паули в 1931 г. выдвинул предположение о том, что одновременно с β -частицей ядро покидает еще одна частица, уносящая с собой энергию, которая, как казалось до этого, исчезала. Ферми назвал

такую частицу нейтрино. Она должна быть электрически нейтральной и обладать массой покоя, равной нулю. Недавно существование нейтрино было доказано Рейнсом и Кованом на основе реакции



К-захват. Наряду с электронным и позитронным превращением ядра известен и третий процесс. Тот же самый результат, что и при позитронном распаде, т. е. превращение протона в ядре в нейтрон, достигается за счет захвата ядром электрона из самой внутренней электронной оболочки — *K*-оболочки. Этот электрон исчезает, компенсируя своим зарядом заряд протона, который, таким образом, превращается в нейтрон¹. После захвата электрона *K*-оболочки освобожденное место заполняется электроном с внешней оболочки, благодаря чему испускаются рентгеновы лучи, которые в этом случае называются *K*-излучением.

Примером может служить превращение ${}^7\text{Be}$ при захвате электрона в ${}^7\text{Li}$.

Существуют еще и другие элементарные частицы, например мезоны, антипротоны и антинейтроны, которые, однако, в дальнейшем в этой книге нас интересоваться не будут.

Ниже перейдем к обсуждению закономерностей, которые проявляются при поглощении различных видов излучения. Мы в основном будем иметь дело с электронами и γ -квантами, которые в настоящее время и представляют главный интерес для препаративной химии. Для полноты картины будет упомянуто коротко α -излучение, а также уделено внимание нейтронам, потому что они возникают в атомном реакторе в процессе деления и могут быть использованы в качестве бомбардирующих частиц.

1.7. ПРОХОЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ ВЫСОКОЙ ЭНЕРГИИ ЧЕРЕЗ ВЕЩЕСТВО

При рассмотрении взаимодействия различных видов излучения с веществом мы ограничимся четырьмя видами излучения: α -частицами, электронами, γ -квантами и нейтронами. Таким образом, будут рассматриваться как заряженные, так и незаряженные частицы. Первые взаимодействуют с атомами вещества непосредственно, нейтральные виды излучения взаимодействуют косвенно, через электроны, которые они производят на своем пути (см. п. 3. 1 и 4. 1).

Если считать, что частица не достигает ядра (это, за исключением нейтронов, в общем справедливо), то конечным эффектом взаимодействия этих излучений с веществом будет образование ионов. Поэтому такие виды радиации получили название ионизирующих излучений. Электрон, освобожденный от связи с атомом,

¹ Электрон исчезает таким же образом, как и световой квант при поглощении.

движется как свободная частица и составляет с остающимся атомным ионом пару ионов. Так как на это требуется в общем только небольшая часть энергии частицы, сталкивающейся с атомом, то частица будет перемещаться и дальше со слегка уменьшенной энергией, производя на своем пути одну пару ионов за другой¹.

Образованные ионы могут быть относительно легко (прежде всего в газовой среде) обнаружены и сосчитаны, что положено в основу дозиметрии (см. гл. III). Если нужно измерить только величину дозы, то следует сосчитать образованные ионы и определить их количество в единице облучаемого объема. Если, кроме того, нужно измерить мощность дозы, то число ионов, образуемых в 1 см^3 , необходимо еще поделить на время облучения.

1.71. α -Частицы

За исключением искусственно получаемого изотопа Sm^{152} , α -частицы испускаются только естественными радиоактивными ядрами. Следы α -частиц можно видеть в камере Вильсона. Пересыщенный водяной пар в такой камере стремится к конденсации. Если α -частица движется через эту камеру, то она ионизирует молекулы воздуха, отрывая от них электроны. Образованные ионы действуют как центры конденсации, на которых водяной пар, конденсируясь, образует маленькие капельки. Таким образом, вдоль всего пути частицы возникает тонкий след в виде капелек воды. Длина этого пути и есть свободный пробег частицы в соответствующей среде. След составляет прямую линию, и если рассматривать α -радиоактивные ядра только одного вида, то длина пробега всех испущенных частиц будет одинаковой величины. Пробеги α -частиц в воздухе лежат в пределах 2—10 см (см. рис. 3. 5).

Потеря энергии α -частицы при образовании пары ионов почти не зависит от энергии частицы и слабо зависит от природы поглощающего газа. В воздухе эта потеря составляет приблизительно 32 эв (см. п. 1. 81). Таким образом, α -частица с энергией 1 Мэв производит приблизительно 50 000 пар ионов на 1 см пути в воздухе при нормальных условиях. Число пар ионов, образуемых на 1 см, называется удельной ионизацией². Удельная ионизация увеличивается с уменьшением энергии частицы и примерно обратно пропорциональна скорости частицы. Значительная ионизирующая способность α -частицы связана с ее двойным положительным зарядом и относительно малой скоростью (около 20 000 км/сек),

¹ Полное число образованных на всем пути пар ионов называется первичной ионизацией. Освобожденные электроны, со своей стороны, способны к дальнейшей ионизации (вторичная ионизация). Такие быстрые электроны называются δ -лучами. Столкновение частицы с атомом может привести как к ионизации, так и к возбуждению атома.

² Ср. так называемую кривую Брэгга (см. рис. 3. 6, п. 3. 14 и 4. 12).

обусловленной большой массой. В качестве источников радиационной энергии для препаративной химии α -излучатели едва ли заслуживают в настоящее время рассмотрения¹.

1.72. Свободный пробег

Длины свободных пробегов излучений могут выражаться через толщину поглощающего слоя (поглощающая толщина) или через «поверхностный вес» вещества (миллиграмм или грамм на 1 см^2). Например, столб воздуха площадью 1 см^2 и высотой 1 см при нормальных условиях будет соответствовать $1,29\text{ мг}$ воздуха. Поэтому можно говорить также о поглощении слоем $1,29\text{ мг/см}^2$ вместо поглощения слоем 1 см воздуха. При графическом изображении зависимости поглощающего поверхностного веса от энергии частиц получается кривая зависимости энергия — пробег (см. п. 4. 12).

1.73. Электроны

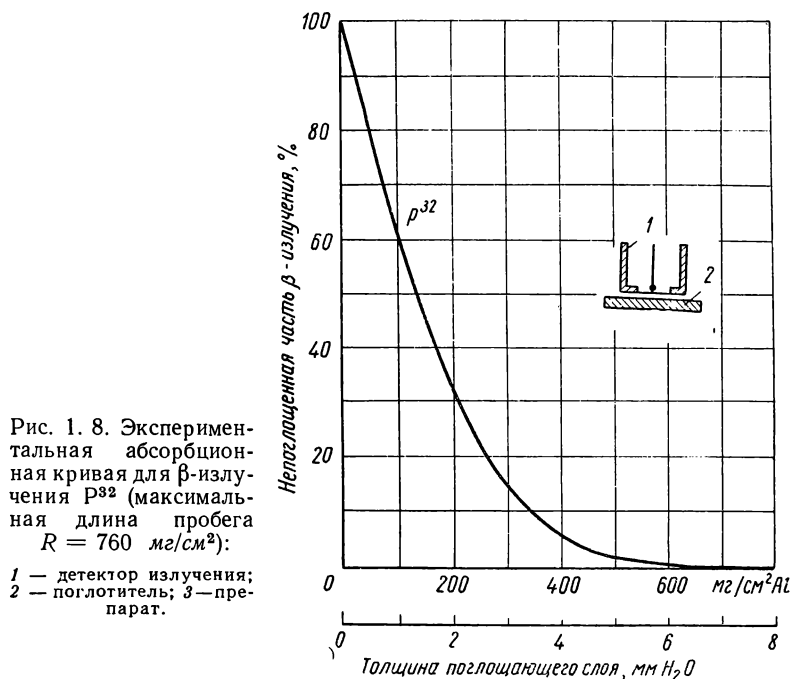
Испускаемые радиоактивными элементами β -частицы не обладают строго определенной энергией, напротив, как уже говорилось (см. п. 1. 64), величина энергии колеблется для данного типа ядра между 0 и наибольшим возможным значением (см. рис. 3. 21). Кажущийся дефицит энергии уносит с собой нейтрино. Таким образом, β -лучи не являются моноэнергетичными². Напротив, электроны, получаемые с помощью ускорителей частиц, обладают моноэнергетичностью.

Поведение (отрицательных) электронов (позитроны в дальнейшем не будут рассматриваться) уже обсуждалось в п. 1. 3, где было показано, что электроны могут вступать во взаимодействие как с атомной оболочкой, так и с атомным ядром. В противоположность α -частицам электроны из-за малости своей массы теряют уже при одном акте взаимодействия значительную часть своей энергии. Поэтому вероятность отклонения или рассеяния электрона при соударении велика. Угол рассеяния может даже достигать 180° . В таком случае электрон выйдет обратно из поглотителя (обратное рассеяние). Плотность ионизации у электрона мала. При энергии 1 Мэв образуется приблизительно 90 пар ионов на 1 см пути в воздухе. Поэтому величина пробега электрона велика и равна в воздухе нескольким метрам. Потеря энергии на образование одной пары ионов составляет в среднем $32,5\text{ эв}$. Если известно число образованных ионов, то можно рассчитать начальную энергию частицы путем умножения этой величины на $32,5\text{ эв}$.

¹ В ряде случаев могут использоваться искусственные источники α -частиц на основе (n, α)-реакций, представляющие собой насадки из бор- или литий-содержащих материалов, облучаемые тепловыми нейтронами. — *Прим. ред.*

² Выражение «моноэнергетичный» применяется для корпускул и соответствует термину «монохроматичный» для электромагнитного излучения.

Если электроны последовательно пропускать через слой поглотителя со все увеличивающейся толщиной и измерять уменьшение энергии пучка электронов определенным слоем поглотителя с помощью какого-либо детектора, то можно обнаружить, что интенсивность уменьшается все больше и больше с увеличением толщины поглотителя. Интенсивность определяется числом частиц, проходящих через поверхность площадью 1 см^2 за 1 сек . Вместо толщины слоя поглотителя можно говорить о поверхностном весе поглотителя. При графическом изображении той части электрон-



ного излучения, которая не поглощается, в зависимости от поверхностного веса получается кривая поглощения, подобная показанной на рис. 1. 8 для электронов P^{32} . Непоглощенная часть излучения может быть также представлена в полулогарифмическом масштабе. Тогда получается прямая линия, аналогичная той, которая характеризует поглощение света¹. Как известно, поглощение света определяется соотношением

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (1.44)$$

где I_0 и I — интенсивности до и после прохождения излучения через слой вещества; μ — коэффициент поглощения, см^{-1} , и x —

¹ Экспоненциальная зависимость более характерна для β -частиц, нежели для монохроматических электронов. — Прим. ред.

толщина слоя, см. В первом приближении коэффициент поглощения или ослабления не зависит от природы поглотителя (ср. также рис. 4. 6 и 4. 7) ¹. Уравнение (1. 44) было получено чисто эмпирическим путем, и оно не имеет в случае электронов такого точного характера, как для электромагнитного излучения (см. п. 4. 2).

1.74. Глубина проникновения

Применяя электронное излучение в препаративной химии, важно определить среднюю дозу во всех частях облучаемого образца. Глубина проникновения электронного излучения прямо пропорциональна энергии электронов и обратно пропорциональна плотности облучаемого вещества. Эта величина может выражаться в единицах поверхностной плотности (г/см^2). Глубина проникновения 1 Мэв равносильна 1 см пробега в воде. Электроны с энергией 1 Мэв обладают максимальной проникающей способностью $0,5 \text{ г/см}^2$ или пробегом приблизительно $0,5 \text{ см}$ в воде. Электроны с энергией 2 Мэв могут проникнуть на глубину 1 см в воде, с энергией 15 Мэв — на глубину $7,5 \text{ см}$ в воде или на $2,8 \text{ см}$ в алюминии ($d = 2,7 \text{ г/см}^3$). Однако энергия, передаваемая электронами среде, распределяется в облучаемом веществе неравномерно, как это показано на рис. 2. 9, на котором изображена зависимость максимальной ионизации, создаваемой электронами с энергией 1 Мэв в отдельных слоях вещества, от глубины проникновения. Доза, определяемая величиной ионизации, на поверхности образца составляет приблизительно 60% максимальной; максимум достигается в точке, отстоящей от поверхности на $\frac{1}{3}$ глубины проникновения, на глубине $0,5 \text{ г/см}^2$ ионизация падает до нуля. Расстояние, на котором ионизация равна по величине ионизации на поверхности, составляет $\frac{2}{3}$ максимальной глубины проникновения. Если все части облучаемого образца должны получить примерно одинаковые дозы, то поверхностная плотность не должна превосходить $0,33 \text{ г/см}^2/\text{Мэв}$. Если для данного образца поверхностная плотность больше $0,33 \text{ г/см}^2$, то возможно применение двухстороннего облучения. При этом, складывая значения для обеих кривых (см. рис. 2. 9), получим, что ионизация в 60% от максимальной имеет место в точке на расстоянии от поверхности $0,4 \text{ г/см}^2$. Благодаря этому эффект облучения увеличивается более чем вдвое.

Глубину проникновения различных видов излучения можно также охарактеризовать слоем половинного поглощения $d_{1/2}$, под которым понимается слой вещества, ослабляющий интенсивность излучения в два раза.

1. 75. γ -Кванты

γ -Излучение имеет электромагнитную природу. Его взаимодействие с веществом в первичном акте отличается от взаимодействия других видов излучения (α -, β -лучи, нейтроны). При про-

¹ Это относится к массовому коэффициенту поглощения. — Прим. ред,

хождении через вещество корпускулярного излучения каждая отдельная частица более или менее монотонно теряет свою энергию. Если же речь идет об электромагнитном излучении, то испытывавшая взаимодействие часть излучения либо полностью исчезает, либо входящие в ее состав кванты теряют значительную долю своей энергии, в то время как часть излучения, не испытывавшая взаимодействия, сохраняет свою первоначальную интенсивность. Интенсивность γ -излучения стремится асимптотически к нулю, теоретически не достигая этой величины. γ -Кванты не имеют определенной величины пробега. Уменьшение интенсивности, как и в случае света (рис. 1. 9), происходит строго по экспоненциальному закону

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

[символы здесь имеют такое же значение, как и в уравнении (1. 44)].

Однако чаще используют массовые коэффициенты поглощения, которые получают путем деления коэффициента поглощения на плотность (ср. также п. 3. 21): $\left[\frac{\mu}{\rho} \right] = \left[\frac{\text{см}^2}{\text{г}} \right]$.

Толщина поглотителя выражается в граммах или миллиграммах на 1 см^2 ; $x\rho$ — вес, приходящийся на 1 см^2 . Массовый слой половинного поглощения поэтому будет определяться соотношением

$$d_{1/2} = \frac{0,693}{\mu/\rho} \text{ г/см}^2. \quad (1.45)$$

γ -Лучи не могут быть обнаружены непосредственно, а только по вторичным электронам, которые образуются при прохождении γ -излучения через вещество. При этом в зависимости от энергии квантов и природы поглотителя наблюдаются три процесса взаимодействия: а) фотоэффект; б) комптон-эффект и в) образование пар.

Фотоэффект. При фотоэффекте γ -квант передает всю свою энергию $h\nu$ какому-либо электрону атомной оболочки (см. рис. 1. 1). Часть этой энергии идет на разрыв связи электрона с атомной оболочкой, остаток — на сообщение кинетической энергии освобожденному электрону (фотоэлектрону). Энергетическое соотношение, согласно Эйнштейну, имеет следующий вид:

$$E_e = h\nu - W,$$

где W — работа, которую необходимо затратить на освобождение электрона из атомной оболочки. Эта работа изменяется не только от элемента к элементу, но также зависит и от того, к какой оболочке атома принадлежал освобожденный электрон.

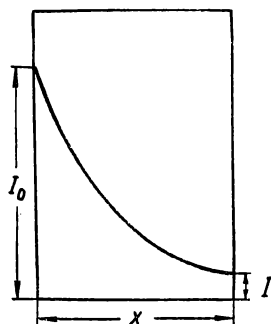


Рис. 1. 9. Кривая поглощения электромагнитного излучения при его прохождении через вещество (I_0 — начальная интенсивность; I — интенсивность после прохождения излучением слоя толщиной x).

Комптон-эффект. Комптон-эффект отличается от фотоэффекта тем, что здесь идет речь о взаимодействии между γ -квантом и электроном, который либо очень слабо связан в атомной оболочке, либо является свободным, и в этом случае работа, затрачиваемая на его освобождение, по сравнению с энергией кванта очень мала ($W \ll E_\gamma$).

При комптон-эффекте корпускулярные свойства γ -квантов проявляются особенно отчетливо. γ -Квант продолжает существовать после удара, но его энергия уменьшается, т. е. длина волны становится больше, и изменяется его направление движения (см.

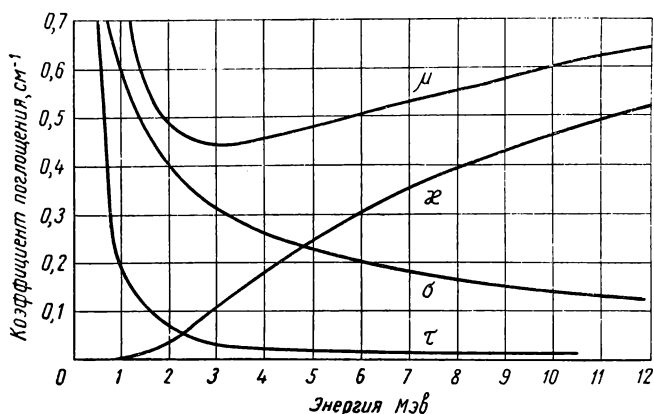


Рис. 1. 10. Зависимость коэффициентов поглощения γ -излучения в свинце от энергии:

τ — фотоэффект; σ — комптон-эффект; κ — образование пар;
 $\mu = \sigma + \tau + \kappa$.

рис. 1. 1). Процесс можно сравнить со столкновением двух бильярдных шаров. То, что γ -излучение изменяет при рассеянии свою длину волны, впервые было установлено Комптоном в 1922 г.

Образование пар. В основе третьего процесса, как уже упоминалось (см. п. 1. 1 и 1. 6), лежит образование пар: в кулоновском поле ядра атома γ -квант превращается в пару частиц, состоящую из электрона и позитрона (см. рис. 1. 1). Так как масса электрона соответствует 0,51 Мэв, то γ -квант, пригодный для образования пар, должен обладать минимальной энергией, равной $2 \cdot 0,51 = 1,02$ Мэв. Если квант обладает большей энергией, то она будет передаваться образованной электронной паре. Этот процесс, который впервые наблюдал Андерсен в 1932 г., является одним из лучших доказательств справедливости закона эквивалентности Эйнштейна. Зависимость коэффициентов поглощения, соответствующих различным процессам, от энергии γ -лучей графически показана на рис. 1. 10. Для энергий ниже 0,1 Мэв преобладает фотоэффект, два других процесса проявляются при более высоких энергиях.

Так как ослабление γ -лучей определяется тремя процессами: фотоэффектом τ , комптон-эффектом σ и образованием пар κ , — то справедливо следующее соотношение (ср. п. 4. 12 и рис. 4. 10):

$$\mu = \tau + \sigma + \kappa. \quad (1. 46)$$

Общим для всех трех процессов является то, что первичный квант в отличие от α - и β -излучения поглощается в результате одного акта.

На основе вышеизложенного можно характеризовать поведение трех типов излучений при прохождении через вещество примерно следующим образом. α - и β -Частицы теряют энергию, но проходят полностью, изменяется их качество, но не количество; β -частицы более или менее сильно отклоняются от своего направления. γ -Кванты, численно уменьшаясь, обладают такой же энергией, как и вначале. Конечно, необходимо принимать во внимание еще небольшую часть рассеянных квантов с уменьшенной энергией (комптон-эффект). Если рассматривать пробеги этих видов излучений не в воздухе, а в каком-либо более плотном веществе, например в бумаге, то можно сделать следующее наглядное сравнение: α -частицы поглощаются уже одним листом бумаги, β -частицы — приблизительно 100 листами, а γ -кванты могут быть поглощены только толстыми кипами бумаги.

1.76. Нейтроны

В качестве источников нейтронов могут быть использованы различные ядерные реакции (см. п. 1. 63). Важнейшими источниками нейтронов являются ядерные реакции, осуществляемые с помощью искусственно ускоренных тяжелых частиц. Нейтроны образуются также в процессе работы ускорителей частиц в результате действия тормозного γ -излучения по (γ, n) -реакции в стенках, фильтрах и блендах. Но главным образом они образуются в процессе деления ядер в атомном реакторе.

Нейтроны, являясь нейтральными частицами, легко доходят до ядра атома, так как на них не оказывают влияния ни электроны атомной оболочки, ни действие кулоновских сил ядра, причем начальное число нейтронов n_0 сокращается до значения n за счет захвата нейтронов ядрами. Поэтому закон поглощения [уравнение (1. 44)] может быть в данном случае записан следующим образом:

$$n = n_0 e^{-\mu x} \quad (1. 47)$$

(подробнее об этом см. в п. 4. 12).

Поведение нейтрона, которому удалось достичь атомного ядра, зависит от различных факторов. В связи с этим введем понятие «эффективное поперечное сечение».

Эффективное поперечное сечение. Так как нейтрон может беспрепятственно приблизиться к ядру, то его скорость не играет

той роли, которую она играет в случае других частиц. Вероятность проникновения нейтрона в ядро тем больше, чем он медленнее, так как в этом случае он дольше задерживается вблизи ядра.

Нейтрон, достигший атомного ядра, может принять участие в следующих основных процессах: упругом и неупругом рассеянии, поглощении с последующим испусканием других частиц и делении ядра. Для каждого такого процесса существует свое эффективное поперечное сечение (см. п. 3. 14 и 4. 12)¹.

Полное эффективное поперечное сечение σ_i (см²) определяется следующим соотношением:

$$-\frac{dI}{I} = \sigma_i N dx \text{ или } I = I_0 e^{-\sigma_i N x}, \quad (1.48)$$

где I — интенсивность бомбардирующих частиц, выражающаяся количеством частиц, попадающих в 1 сек на 1 см²; N — число атомов в 1 см³ облучаемого вещества (т. е. число ядер мишени); x — длина пути излучения в препарате; размерность σ — квадратные сантиметры. Таким образом, эффективное поперечное сечение, как уже следует из самого названия, является некоей площадью маленькой мишени.² Величина этой площади зависит, естественно, от геометрических размеров поперечного сечения ядра-мишени. Но она не одинакова для различных процессов, а может быть как больше, так и меньше геометрического поперечного сечения, которое для всех атомных ядер по порядку величины равно 10⁻²⁴ см². Поэтому в качестве единицы измерения для σ выбран 1 барн = 10⁻²⁴ см². В то время как геометрическое поперечное сечение атомного ядра лежит по порядку величины в пределах от 1 до 2 барн, величина эффективного поперечного сечения различных ядерных процессов, осуществляемых с помощью нейтронов, колеблется в пределах от 0 до нескольких десятков тысяч барн³. Реакция происходит тогда, когда мишень поражается налетающей частицей. Чем больше эффективное поперечное сечение, тем больше вероятность осуществления ядерной реакции.

Эффективное поперечное сечение имеет различное значение для каждого типа ядер и для каждого типа ядерной реакции, оно также очень сильно зависит от скорости налетающих нейтронов.

¹ В принципе сечение определяет и величину выхода реакции. В химии обычно выход реакции выражается в процентах вещества, которое принимало участие в реакции. При ядерных превращениях, однако, эта часть крайне мала: например, в случае реакции, открытой Резерфордом, требуется приблизительно 50 000 α -частиц для того, чтобы из азота получить один атом кислорода O¹⁷. Поэтому применяется эффективное поперечное сечение.

² Можно сопоставить каждому ядру бомбардируемого вещества плоскую поверхность, перпендикулярную направлению движения бомбардирующих частиц. Поверхность выбирается такой величины, чтобы число частиц, попадающих на нее, было равно числу ожидаемых ядерных превращений.

³ Сечения некоторых процессов достигают порядка 10⁶ барн. — Прим. ред.

Экспериментально было установлено, что ядро как бы отдает предпочтение нейтронам с определенной величиной скорости. Для объяснения такого явления нейтрон рассматривают, согласно Бете, как падающую на ядро волну, которая может попасть в резонанс с ядром, также обладающим волновыми свойствами. Это бывает тогда, когда частота нейтронной волны согласуется с частотой ядра. В данном случае имеется аналогия с селективным поглощением при взаимодействии света с веществом. Так как частота является функцией скорости нейтронов, то условиям резонанса должна удовлетворять вполне определенная скорость нейтронов.

Нейтроны производят ионизацию при своем движении через вещество как за счет заряженных частиц отдачи, образующихся при столкновениях (например, с протонами), так и за счет продуктов ядерных превращений. Более подробно о взаимодействии нейтронов с веществом говорится в п. 4. 12.

Нейтронный поток. Понятие «нейтронный поток» весьма важно для вычисления радиоактивности, возникающей при облучении в атомном реакторе неактивного вещества. Предположим, что источник нейтронов испускает n нейтронов на 1 см^2 , которые движутся в направлении, перпендикулярном к поверхности, со скоростью $v \text{ см/сек}$; тогда произведение nv , представляющее собой число нейтронов, попадающих на 1 см^2 в 1 сек , является потоком нейтронов $\Phi (1/\text{см}^2 \cdot \text{сек})$.

Сравнение уравнений (1. 44) и (1. 48) показывает, что $\sigma_t N$ имеет размерность коэффициента поглощения (см^{-1}). Следовательно, мы имеем

$$\sigma_t = \frac{\mu}{N} = \frac{\mu}{\rho} \frac{M}{N_L}, \quad (1. 49)$$

где M — атомный вес; N_L — число атомов в $1 \text{ г} \cdot \text{моль}$ ($6,203 \cdot 10^{23}$); ρ — плотность, г/см^3 .

Скорость, с которой образуются радиоактивные ядра при облучении постоянным источником нейтронов, определяется соотношением

$$A_t = A_\infty (1 - e^{-\lambda t}), \quad (1. 50)$$

где A_t — абсолютная активность после облучения в течение времени t ; A_∞ — абсолютная активность после облучения в течение бесконечно большого времени.

Если вещество с эффективным поперечным сечением σ (барн) для медленных нейтронов поместить в сферу действия медленных нейтронов с потоком $\Phi 1/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$, то активность A_t (мкюри) будет равна

$$A_t = 1,63 \cdot 10^{-8} \frac{G}{M} \Phi \sigma (1 - e^{-\lambda t}), \quad (1. 51)$$

где G — вес, г; λ — постоянная распада, равная $0,693/T$ (T — период полураспада).

1.8. ИЗМЕРЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

При измерении излучения (дозиметрии излучения высокой энергии или, что то же, ионизирующих видов радиаций) имеют дело с количественным измерением и определением поглощенной энергии в газообразных, жидких или твердых системах, подвергнутых воздействию ионизирующего излучения какого-либо вида¹. Каждое излучение характеризуется энергией, размерность которой аналогична размерности работы. Так как энергия, теряемая излучением при прохождении через данную систему, как-то сказывается на ее свойствах, то всегда можно перейти от одной системы к другой, например от измерительной к той, в которой происходят радиационнохимические реакции.

Самая идеальная среда для проведения сравнительных измерений — сухой газ, который при комнатной температуре является изолятором, так что возникающая проводимость объясняется только присутствием ионов.

На основе принципа Брега — Грея от измерения доз в воздухе можно перейти к измерению доз в других системах (подробно это будет обсуждаться в п. 3. 13).

1.81. Единицы излучения

Для того чтобы можно было измерить излучение, необходимо определить единицы излучения.

Электронвольт и его кратные производные мы уже знаем, так же как и кюри. Доза излучения измеряется в рентгенах (r). Единица дозы излучения определяется таким количеством рентгеновых или γ -лучей, которое в 1 см^3 или в $0,001293 \text{ г}$ сухого воздуха образует столько ионов, что заряд каждого знака равен 1 ед. СГСЭ. При этом образуется $2,083 \cdot 10^9$ пар ионов, что в расчете на 1 г воздуха составляет $1,611 \cdot 10^{12}$ пар ионов. Среднее количество энергии, которое затрачивается на образование одной пары ионов в воздухе, равно $32,5 \pm 0,5 \text{ эв}^2$. Если умножить эту величину на число образовавшихся пар ионов в 1 г воздуха, то получится следующее соотношение:

$$\begin{aligned} 1 \text{ } r &\approx 52,36 \cdot 10^{12} \text{ эв/г воздуха или } 83,8 \text{ эрг/г воздуха} \approx \\ &\approx 2,00 \cdot 10^{-6} \text{ кал/г воздуха;} \\ 10^6 r &\approx 2 \text{ кал/г воздуха,} \end{aligned} \quad (1. 52)$$

т. е. даже доза $10^6 r$ приводит к возрастанию температуры всего лишь на 2°C (см. п. 3. 14).

¹ Понятие «доза» возникло в терапии; в дозиметрии также можно установить определенное и достаточное количество излучения для осуществления определенного эффекта.

² Более поздние значения $34,0 \pm 0,5$ и $35 \pm 1 \text{ эв}$ при ионизации тяжелыми частицами (п. 3. 12).

Рентген, как единица дозы, находит всеобщее применение для измерения фотонного излучения с энергией вплоть до 3 Мэв. Наряду с ним для других типов ионизирующих излучений (α , β) используется единица, называемая физическим эквивалентом рентгена (*фэр*); 1 *фэр* — количество нефотонного излучения, которое в 1 г воздуха выделяет же количество энергии, как и 1 *р* фотонного излучения. Следовательно, можно записать

$$1 \text{ фэр} = 83,8 \text{ эрг/г воздуха}$$

(в воде или ткани выделяется 93 эрг/г). На VII Международном радиологическом конгрессе (1953) была предложена новая единица измерения — *рад*, которая может быть использована для измерения в любом веществе. 1 *рад* соответствует поглощению 100 эрг/г. Большей величиной является мегарад [1 *Мрад* = = 10⁶ *рад* = 10 *вт · сек/г* (см. п. 3. 14)].

Единица «котловой фактор» характеризует поток тепловых нейтронов. «Котловой фактор 1» соответствует потоку нейтронов 10¹¹ *нейтр/см² · сек*, «котловой фактор 5» — 5 · 10¹¹ *нейтр/см² · сек*. «Котловая единица» равна 10¹⁷ *нейтр/см²* (около 1 *Мр*).

«Дозные постоянные» будут обсуждаться ниже (п. 3. 21). Для препаратов, излучающих γ -кванты, вводится характеристика (γ -постоянная), численно равная мощности дозы (*р/ч*) на расстоянии 1 м от препарата в 1 *кюри*. Например, для Со⁶⁰ и радия эта величина равна соответственно 1,30 и 0,84 *р/ч*. Мощность дозы δ (на расстояниях, которые велики по сравнению с размерами источника излучения) обратно пропорциональна квадрату расстояния:

$$\delta = \frac{I}{a^2} \text{ р/ч}, \quad (1.53)$$

где *I* — γ -постоянная; *a* — расстояние, м.

Предположим, что имеется препарат радия в 1 *мкюри*, заключенный в стеклянную трубку. Если взять ее непосредственно в руки (расстояние приблизительно равно 3 мм), то согласно вышеприведенному уравнению мощность дозы составит $\frac{0,84}{1000} \cdot \frac{1}{(0,003)^2} \approx 100 \text{ р/ч} = 10^5 \text{ мр/ч}$.

На расстоянии 10 см эта доза будет значительно меньше — только 84 *мр/ч*.

Доза в рентгенах в час на расстоянии 1 м от источника *C* *кюри* может быть выражена приближенной формулой

$$\delta = 0,6EC,$$

где *E* — энергия квантов, Мэв; *C* — мощность источника, *кюри*.

1.82. Приборы для обнаружения и измерения излучения

При взаимодействии излучений высокой энергии с веществом эффекты в общем крайне малы; речь идет об обнаружении явлений, в которых принимают участие либо один, либо несколько

атомов. Поэтому требуются крайне чувствительные методы. Проблема измерений ионизирующих излучений, по существу очень сложная, будет обсуждаться подробно в гл. III, а здесь мы сделаем только несколько замечаний.

Для обнаружения и измерения излучения может использоваться сцинтилляционный метод. При столкновении очень быстрой заряженной частицы с экраном, покрытым сульфидом цинка, возникает процесс, связанный с появлением слабых световых вспышек — сцинтилляций. Каждая сцинтилляция соответствует столкновению с экраном отдельной ядерной частицы, которую, таким образом, можно заметить глазами, привыкшими к темноте. Этот метод очень утомителен и в такой простой форме едва ли широко применим. Но световые вспышки могут регистрироваться с помощью электронных приборов, что существенно увеличивает возможности метода.

Наиболее распространенные в настоящее время методы основаны на принципе ионизационной камеры. Последняя в своей наиболее простой форме представляет листовой электроскоп, который накрыт положительно заряженным колпаком. Если заряженная частица проникает в пространство, ограниченное этим колпаком, то она ионизирует в нем молекулы воздуха. Отрицательные ионы и электроны движутся к поверхности колпака, положительные — к стержню электроскопа, который поэтому и разряжается (рис. 1. 11). С помощью такого прибора, даже если заменить листки нитью, все еще нельзя обнаружить отдельную частицу.

Первый прибор для обнаружения отдельных частиц разработал Гейгер. Принцип ионизационной камеры сохранился, но толстый металлический стержень был вытянут в тонкое острие. С помощью приложенного к камере высокого напряжения создавалось вблизи этого острия очень сильное электрическое поле. Частицы, которые пролетали вблизи острия, освобождали электроны из молекул воздуха в этой области. Электроны ускорялись электрическим полем до такой скорости, что сами могли действовать в качестве ионизирующих агентов. Освобожденные вторичные электроны проделывали то же самое и т. д. Таким образом, происходит значительное размножение числа электронов, которое прекращается в том месте, где поле становится слабее. В этом случае уже отдельная частица или квант может создать такой сильный разряд, что его легко измерить.

Условия измерения следует выбирать так, чтобы всегда умножение первично образованного заряда происходило на один и тот же фактор. При этом говорят о пропорциональности счета. Если напряжение увеличивается, то можно выйти за область пропорциональности, и тогда возникает один из видов разряда.

В счетчике Гейгера — Мюллера, который в настоящее время является важнейшим измерительным прибором ядерной физики,

воздух заменен смесью аргона и паров спирта. Благодаря этому разряд в нем обрывается тотчас же после своего возникновения. В принципе прибор очень похож на острый счетчик, только вместо острия по оси счетчика натянута тонкая проволочка. Счет импульсов может регистрироваться автоматически.

Так как β -лучи могут пройти только через тонкие слои, для их обнаружения используются тонкостенные счетные трубки. Для γ -лучей, наоборот, применяются толстостенные трубки, с тем чтобы исключить другие виды излучений.

Ионизирующие излучения обладают способностью вызывать в некоторых веществах при определенных условиях химические реакции, наблюдая которые можно сделать вывод о поглощенной дозе (химическая дозиметрия). Сюда же относятся также дозиметрия с помощью фотографических эмульсий и дозиметрия, основанная на измерении окраски стекол. Из химических видов дозиметрии наиболее важными являются: а) окисление находящихся в растворе ионов Fe (II) в ионы Fe (III) и б) восстановление в растворе ионов Ce (IV) в ионы Ce (III). Они позволяют проводить дозиметрические измерения с относительно высокой степенью точности. В дозиметрических целях может быть также использована реакция расщепления хлороформа под действием ионизирующего излучения с образованием соляной кислоты. В последнее время начали применяться в качестве дозиметров различные растворы красителей.

Наконец, доза излучения может быть измерена также с помощью калориметрических методов (п. 3. 4).

1.9. ПРИМЕРЫ РАДИАЦИОННОХИМИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

1.91. Энергетические соотношения

Как уже отмечалось, для образования одной пары ионов требуется около 30 эв. Так как 1 эв соответствует 23,05 ккал/моль, то 30 эв эквивалентны примерно 700 ккал/моль. Такая энергия необходима для ионизации $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. Эта величина кажется очень большой, если ее сравнивать с энергией связи C—H или C—C: 87 и 59 ккал/моль (или соответственно около 4 и 2,5 эв на одну молекулу) или с первыми потенциалами ионизации элементов (табл. 1. 2, ср. также табл. 3. 1).

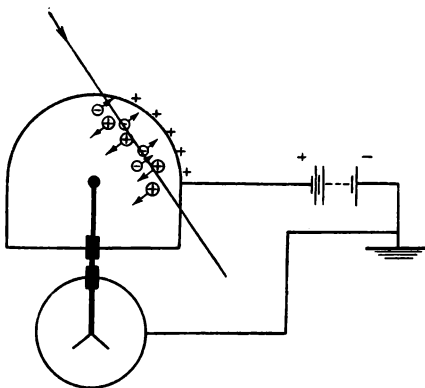


Рис. 1. 11. Принцип работы ионизационной камеры (стрелкой показан падающий электрон).

Потенциалы ионизации некоторых элементов, ϵ (значения округлены)

Элемент	I	II	III	IV	V
Водород	13,6	—	—	—	—
Гелий	24,6	54,1	—	—	—
Литий	5,36	75,3	122	—	—
Бериллий	9,28	18,1	153	217	—
Бор	8,26	25,0	37,8	258	339
Углерод	11,3	24,3	47,7	64,2	390
Азот	14,5	29,5	47,4	77	97,4
Кислород	13,6	34,9	54,9	77	113

Энергия излучения 100 эв достаточна для ионизации приблизительно трех молекул. Число испытавших изменение атомов, молекул или химических связей на каждые 100 эв поглощенной энергии обозначается как величина G . У многих химических реакций, происходящих под действием ионизирующего излучения, $G \approx 3$.

Величина G аналогична квантовому выходу, т. е. отношению числа участвующих в реакции молекул M к числу поглощенных световых квантов. В нашем случае речь может идти об ионном выходе, т. е. об отношении числа принявших участие в реакции молекул к энергии, которая необходима для образования одной пары ионов в воздухе. Следовательно, можно записать следующие соотношения:

$$\text{Квантовый выход} = \frac{\text{молекулы, испытавшие превращения}}{\text{поглощенные кванты}};$$

$$\text{Ионный выход} = \frac{M}{N} = \frac{\text{молекулы, участвующие в реакции}}{34 \text{ эв}};$$

$$G = \frac{\text{молекулы, участвующие в реакции}}{100 \text{ эв}}.$$

Умножая ионный выход на 3, получаем величину G .

Для удобства вычисления сведем все энергетические соотношения в табл. 1.3. Исходя из данных табл. 1.3, получаем следующее соотношение:

$$700 \text{ ккал} \approx 700\,000 \cdot 2,61 \cdot 10^{13} \text{ Мэв} = 18,3 \cdot 10^{18} \text{ Мэв}. \quad (1.54)$$

Положим, что такое количество энергии должно образоваться за счет излучения 10 000 кюри Cs^{137} , который получается в результате работы атомного реактора при делении ядер урана. Cs^{137} излучает γ -кванты с энергией 0,67 Мэв, а следовательно,

Энергетические соотношения

	<i>Мэв</i>	<i>эрг</i>	<i>квт·ч</i>	<i>кал</i>
1 <i>Мэв</i>	1	$1,602 \cdot 10^{-6}$	$4,45 \cdot 10^{-20}$	$3,827 \cdot 10^{-14}$
1 <i>эрг</i>	$6,24 \cdot 10^5$	1	$2,78 \cdot 10^{-14}$	$2,389 \cdot 10^{-8}$
1 <i>квт·ч</i>	$2,247 \cdot 10^{19} *$	$3,60 \cdot 10^{13}$	1	$8,60 \cdot 10^5$
1 <i>кал</i>	$2,612 \cdot 10^{13}$	$4,186 \cdot 10^7$	$1,16 \cdot 10^{-6}$	1

* В оригинале приведено ошибочное значение. — *Прим. ред.*

источник 10^4 кюри будет выделять $3,7 \cdot 10^{10} \cdot 10^4 \cdot 0,67$ или примерно

$$2,5 \cdot 10^{14} \text{ Мэв/сек} \approx 9,5 \text{ кал/сек} = 821 \text{ ккал за } 24 \text{ ч.} \quad (1.55)$$

Следовательно, чтобы ионизовать 1 моль вещества, такой источник должен облучать вещество почти сутки.

Для сравнения рассмотрим электростатический генератор Ван-де-Граафа, который производит электронное излучение с энергией 1,5 Мэв и мощностью 2,5 квт. Так как

$$1 \text{ ккал} \approx 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ квт·ч} \quad (1.56)$$

и $700 \text{ ккал} = 0,812 \text{ квт·ч}$, то время облучения, необходимое для ионизации 1 г моль, составит только 20 мин (при использовании 100%-ной мощности генератора). При этом не принимается во внимание различная проникающая способность γ -лучей и электронов (табл. 1. 4). (Проникающая способность электронов примерно

Т а б л и ц а 1. 4

Проникающая способность γ - и электронного излучения

Излучение	Энергия, Мэв	Глубина проникновения, см воды
$\gamma \text{ Co}^{60}$	1,1 и 1,3	10
$\gamma \text{ Cs}^{137}$	0,67	7,5
Электроны	1	0,5
»	2	1,0
»	3	1,5

в 20 раз меньше, что в данном случае более выгодно.) Не принималось во внимание и превращение энергии электронов от генератора Ван-де-Граафа в энергию γ -излучения, которая может составлять только 2—3%.

В дальнейшем нас будет интересовать количество мегарад, которое необходимо для осуществления химических превращений. Согласно табл. 1.3, $1 \text{ квт} \cdot \text{ч} = 3,6 \cdot 10^{13} \text{ эрг}$ (или $3,6 \cdot 10^6 \text{ дж}$), $1 \text{ Мрад} = 10^8 \text{ эрг/г}$. Следовательно, $1 \text{ квт} \cdot \text{ч}$ может быть получен при дозе 1 Мрад , приложенной к $3,6 \cdot 10^5 \text{ г}$. С другой стороны, существует равенство

$$1 \text{ Мрад} = 0,625 \cdot 10^{20} \text{ эв/г}. \quad (1.57)$$

Таким образом, 1 Мрад может вызвать $\frac{G}{100} \cdot 0,625 \cdot 10^{20} = 6,25 \times 10^{17} G$ химических изменений. Число молекул с молекулярным весом M в 1 г вещества равно $6,02 \cdot 10^{23}/M$. Следовательно, доля молекул, претерпевших изменение, составляет

$$\frac{6,25 \cdot 10^{17}}{6,02 \cdot 10^{23}} GMD \approx 10^{-6} GMD, \quad (1.58)$$

где D — доза радиации, Мрад . Таким образом, выход радиационно-химического процесса пропорционален дозе излучения, молекулярному весу и величине G . Подставив, скажем, $G = 3,3$ и $M = 300$, получим, что выход равен $10^{-3} D$, т. е. необходимо 1000 Мрад , чтобы изменить в среднем одну химическую связь в молекуле (см. п. 5.7).

Доза 1000 Мрад , которая необходима для изменения одной химической связи в каждой молекуле, очень велика. Это можно видеть на следующем примере. Предположим, что в нашем распоряжении имеется мощный γ -источник в 1000 кюри^1 ($E_\gamma = 1,2 \text{ Мэв}$), который, следовательно, испускает $3,7 \cdot 10^{10} \cdot 10^3 \times 1,2 \cdot 10^6 \text{ эв}$ в виде γ -квантов в 1 сек . Далее, пусть величина $G = 20$, к. п. д. 50% (таким образом, претерпевают изменения 10 молекул на 100 эв , или $0,1$ молекулы на 1 эв) и, наконец, молекулярный вес продукта 200 . Тогда количество продукта, получаемого за 1 ч , равно

$$\frac{3,7 \cdot 10^{10} \cdot 10^3 \cdot 1,2 \cdot 10^6 \cdot 3600 \cdot 200 \cdot 0,1}{6,02 \cdot 10^{23}} \approx 5 \text{ г}. \quad (1.59)$$

Следовательно, в течение года можно было бы получить только примерно 40 кг этого продукта.

Энергетические расчеты показывают, что ионизирующее излучение, очевидно, не может конкурировать с обычными методами химической технологии². Это особенно справедливо для низкомолекулярных веществ. Однако положение улучшается с увеличением молекулярного веса. В полиэтилене одна-единственная добавочная связь на каждые 2000 атомов углерода может изменить свойства полимера. Обстановка особенно благоприятна в случае цеп-

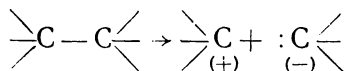
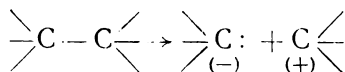
¹ Источник $1000 \text{ кюри } \text{Co}^{60}$ создает на расстоянии 1 м дозу $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Мр/ч}$. — Прим. ред.

² Исключение могут представить процессы, основанные на использовании кинетической энергии осколков деления. — Прим. ред.

ных реакций. Выход таких реакций увеличивается во много раз за счет радикалов, которые возникают под действием излучения.

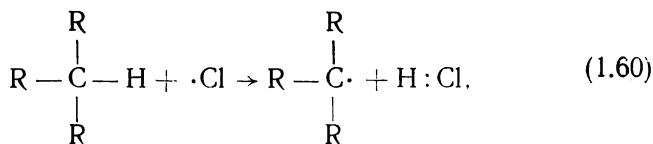
1.92. Образование радикалов и цепные реакции

Образование радикалов. Связь $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ может быть разорвана тремя способами: либо связывающая пара электронов останется с правым или с левым атомом углерода, либо эта пара разделится:



В первом и втором случаях получаются отрицательно и положительно заряженные алкильные ионы, в третьем — образуются электрически нейтральные радикалы, в которых у атома углерода заняты три связи; эти радикалы содержат нескомпенсированный электрон, и поэтому они являются парамагнетными частицами. Положительно заряженный атом углерода называется углеродным катионом, отрицательно заряженный — углеродным анионом. Ионы и радикалы могут существовать в свободном состоянии. Образование радикалов путем разъединения σ -электронной пары единичной связи называется гомолизом в противоположность первому и второму случаям, соответствующим гетеролизу. Необходимая для разрыва связи энергия может подводиться либо за счет тепла, либо за счет излучения. Свободные радикалы обладают избытком энергии и поэтому очень реакционноспособны. Энергия активации для реакций свободных радикалов с молекулами лежит между 0 и 14 ккал/моль.

Если какая-либо частица, обладающая нечетным числом валентных электронов, например свободный радикал или свободный атом, сталкивается с молекулой с насыщенными связями, то первичный радикал может соединиться с атомом или радикалом насыщенной молекулы, из которой при этом образуется новый радикал



Цепные реакции. Новый радикал может реагировать с другой насыщенной молекулой по уравнению (1. 60), что приводит к цепной реакции. Классическим примером такой реакции является хлорирование насыщенных углеводородов, которое очень легко протекает на свету и тормозится в присутствии кислорода. Реакция хлорирования состоит из следующих стадий (волнистая стрелка, по предложению Бэртон, — подводимая энергия излучения):

- 1) $\text{Cl} - \text{Cl} \xrightarrow{\sim} \text{Cl}\cdot + \cdot\text{Cl};$
- 2) $\text{R} - \text{H} + \cdot\text{Cl} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H} - \text{Cl};$
- 3) $\text{R} + \text{Cl} - \text{Cl} \rightarrow \text{R} - \text{Cl} + \cdot\text{Cl};$
- 4) $\text{R}\cdot + \cdot\text{R} \rightarrow \text{R} - \text{R};$
- 5) $\text{R}\cdot + \text{H} - \text{R}_1 \rightarrow \text{R} - \text{H} + \cdot\text{R}_1.$

Реакция начинается с расщепления молекулы хлора на отдельные атомы, причем энергия для осуществления этой реакции либо доставляется излучением, либо может быть подведена в виде тепла (первая реакция). Атом хлора взаимодействует с молекулой углеводорода, причем образуется соляная кислота и алкильный радикал, который в свою очередь реагирует с молекулой хлора. Результатом этой реакции является образование алкилхлорида и нового атома хлора, который снова может реагировать согласно второй реакции и т. д. Следовательно, первая реакция дает начало цепи реакций, которая продолжалась бы бесконечно, если бы не было обрывов цепи. Реакцией обрыва может быть реакция соединения двух атомов хлора в молекулу (обратная первой реакции). Возможно также соединение двух алкильных радикалов (четвертая реакция) и превращение активного радикала в неактивный по пятой реакции. Наконец, атомы хлора могут дезактивироваться и на стенке реакционного сосуда. Действие кислорода основано на том, что алкильные радикалы, возникающие по второй реакции, образуют перекись и поэтому выключаются из цепного процесса¹.

Подобным же образом происходит сульфохлорирование парафиновых углеводородов. Цикл повторяется приблизительно 2000 раз, прежде чем атом хлора выключится из реакции за счет побочных процессов.

По закону эквивалентности, который был установлен Эйнштейном, каждому поглощенному кванту света $h\nu$ соответствует протекание одной химической элементарной реакции, т. е. каждому кванту света соответствует одно превращение молекулы. При этом говорят, что квантовый выход равен 1. Этот закон не выполняется строго. Квантовый выход может быть меньше 1, когда радикалы, образованные фотохимическим путем, снова соединяются друг с другом, прежде чем они прореагируют. В других случаях квантовый выход может быть значительно больше 1.

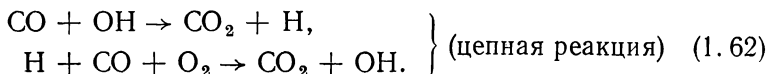
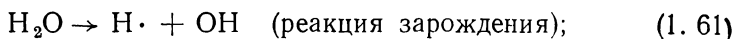
¹ Перекисный радикал очень легко снова теряет кислород, и свободные радикалы реагируют друг с другом. Энергия диссоциации связи $\text{O} - \text{O}$ составляет от 30 до 40 ккал/моль.

В вышеприведенном примере сульфохлорирования парафиновых углеводородов квантовый выход составляет 2000. При хлорировании ароматических углеводородов величина G достигает значений от 10 000 до 800 000. В таких случаях всегда можно говорить о цепной реакции. Типичной радикальной цепной реакцией является автоокисление бензальдегида. Эта реакция может быть заторможена с помощью ингибиторов, которые реагируют со свободными радикалами (действие антиокислителей).

В цепных реакциях различают начальную фазу, или реакцию зарождения активных частиц (радикалов), развитие цепи (цепная реакция) и обрыв цепи. Таким же образом протекает и такой важный процесс, как полимеризация.

1.93. Катализ

Радиационнохимические реакции, которые протекают через образование свободных радикалов, в известной мере аналогичны каталитическим процессам. Часто ход химических реакций в газовой фазе существенно ускоряется с помощью добавки малого количества вещества, хотя оно не претерпевает никаких видимых изменений в процессе реакции и не входит в состав образующихся продуктов. Например, пламя CO гаснет в сухом воздухе, но продолжает гореть во влажном. Можно предположить, что происходят следующие процессы:



Так как носители цепи $\text{H}\cdot$ и $\cdot\text{OH}$ не расходуются, то водяной пар выполняет в этом случае роль гомогенного катализатора.

О гетерогенном катализе говорят в том случае, если реакция (например, окисление SO_2 до SO_3 в присутствии кислорода) в газовой фазе сама по себе протекает лишь при повышенной температуре и очень медленно, но сильно ускоряется, когда газ находится в контакте с соответствующим веществом. Действие контактного вещества объясняют, исходя из того, что газовые молекулы диффундируют к поверхности, поглощают там энергию и поэтому приобретают способность реагировать без высокой энергии активации. Контактное вещество не принимает участия в реакции и поэтому играет роль катализатора.

В этой связи представляет интерес механизм образования свободных радикалов на поверхности, который предложен Н. Н. Семеновым. Весьма вероятно предположение, что в твердом веществе, а в особенности на его поверхности, имеются свободные валентности, которые очень легко реагируют с молекулами (малая энергия активации). При этом образуются два радикала: один

насыщает поверхностную валентность, а другой осуществляет цепную реакцию.

Цепные реакции имеют важное значение потому, что многочисленные промышленные процессы, такие, как крекинг, горение, полимеризация, окисление и хлорирование, являются по своему характеру цепными.

Для того чтобы реакция могла осуществиться, должен быть преодолен некоторый потенциальный барьер. Согласно кинетической теории [газов молекулы одинакового вида при данной температуре обладают различными скоростями, причем среди них

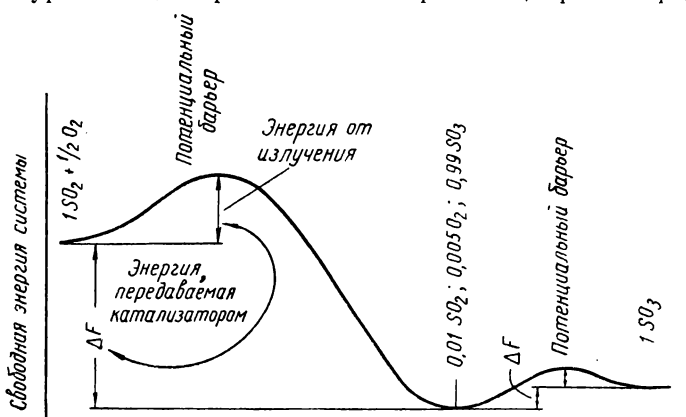


Рис. 1. 12. Преодоление потенциального барьера при окислении SO_2 за счет катализатора или энергии излучения.

имеется лишь очень мало молекул с максимальными и минимальными энергиями. Только молекулы с достаточно большой энергией способны преодолеть потенциальный барьер и участвовать в реакции.

Энергия излучения может способствовать преодолению потенциального барьера. В этом случае процесс несколько отличается от катализа, потому что к системе энергия подводится извне. Излучение может способствовать преодолению потенциального барьера и вызвать цепную реакцию с тем же самым состоянием равновесия, как и в присутствии катализатора, или с его помощью можно снабжать систему свободной энергией, что приводит к иному состоянию равновесия. Различные состояния системы показаны на рис. 1. 12. В цепных реакциях, «катализируемых» излучением, наблюдается высокий квантовый выход, и поэтому применение ионизирующего излучения в этих случаях кажется многообещающим. На вопрос о том, будет ли излучение оказывать влияние на действие катализатора, в общем еще нельзя ответить определенно, хотя уже и получены положительные результаты.

В связи с рассматриваемыми явлениями представляет интерес эффект Сцилларда — Чалмерса, который важен для изотопного

обогащения, но, возможно, обуславливает также и «каталитическое» действие. Если облучается нейтронами этилбромид или этилиодид, то галоид становится радиоактивным, а снятие избыточной энергии образующегося ядра происходит путем испускания γ -кванта. При этом атом галоида испытывает отдачу, которая во много раз сильнее, чем связь углерод — галоид. Энергия отдачи E_r равна

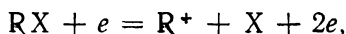
$$E_r = \frac{E_\gamma^2}{A} \cdot 536 \text{ эв}, \quad (1.63)$$

где E_γ — энергия γ -кванта, Мэв; A — масса атома. Для γ -кванта с энергией 5 Мэв и $A = 80$ (бром) энергия отдачи составляет 167,5 эв, или 3860 ккал/моль, в то время как энергия связи углерод—бром — всего 54 ккал/моль. За счет этой большой энергии отдачи радиоактивный галоид отделяется от молекулы. Не исключено, что при таких процессах отдачи возможна передача энергии.

1. 94. Радикалы, образуемые за счет ионизирующего излучения

Отличительной чертой, общей для всех химических процессов, которые осуществляются с помощью ионизирующего излучения, является то, что они протекают при участии порождаемых радиацией активных частиц: свободных радикалов, ионов-радикалов, свободных атомов, бирадикалов.

Если принять в качестве средней энергии образования одной пары ионов значение 34 эв, то оно в общем значительно превосходит ту энергию, которая необходима для достижения первого потенциала ионизации (см. табл. 1. 2), из-за того, что определенная часть энергии расходуется на возбуждение молекул. Представление о природе образованных ионов получают прежде всего из масс-спектрометрических измерений. Так как имеющаяся в распоряжении энергия достаточна для освобождения не только периферийных, но и более глубоко лежащих электронов, то образуются также ионы, которые не встречаются обычно в химической практике. В химии введено понятие «потенциал появления» P_a (см. п. 4. 21). Если ион R^+ образуется по уравнению



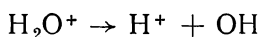
тогда для R^+

$$P_a = E_d + P_i + E_{\text{кин}} + E_{\text{воз}}, \quad (1.64)$$

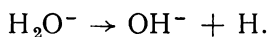
где E_d — энергия диссоциации RX на R и X ; P_i — потенциал ионизации R ; $E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия осколков молекулы и $E_{\text{воз}}$ — их энергия возбуждения. Например, значения P_a для O_2^- и O_2^+ равны соответственно 3,0 и 12,3 эв, в то время как для H^+ и OH^+ — 19,5 и —18,7 эв (другие примеры см. в табл. 4. 8).

Количество энергии, требуемое для образования одной пары ионов (равное примерно 34 эв), не зависит в широких пределах от типа излучения и его энергии, так же как и от состава газа. В связи с тем, что в газах только приблизительно 1/3 или 1/2 поглощенной молекулами энергии необходима для их ионизации, остается энергия, значительно превосходящая энергию диссоциации химических связей. Поэтому следует ожидать глубоких изменений в структуре при действии ионизирующего излучения на химические соединения. Например, при облучении бензола пучком электронов с энергией примерно 70 эв было обнаружено 44 различных иона (см. табл. 4. 7).

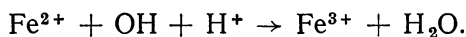
До настоящего времени еще ни одна химическая реакция, вызываемая ионизирующим излучением, полностью не объяснена. Даже в отношении воды существуют различные взгляды на пути ее радиолиза. Если предположить, что в качестве первичных продуктов радиолиза образуются ионы H_2O^+ и H_2O^- , то возможны следующие реакции диссоциации:



и

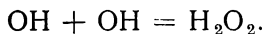
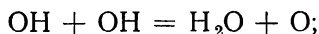


Атомы водорода действуют как восстанавливающие агенты (например, на Ce^{4+} и Fe^{3+}), OH -радикалы, напротив, — как окисляющие:



Таким образом, в зависимости от того, какие радикалы преобладают, может наблюдаться либо восстановление, либо окисление, либо состояние равновесия.

Свободные атомы или радикалы способны также к реакциям друг с другом, например (см. также п. 4. 21):



Наконец, надо учитывать также и рекомбинацию первично образованных радикалов



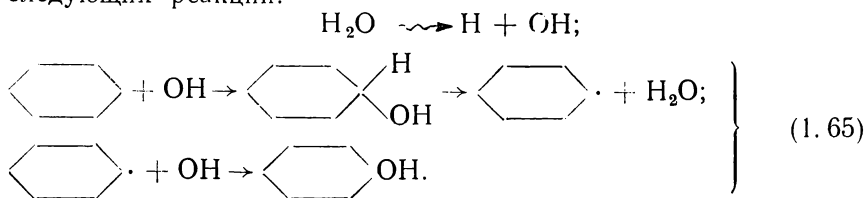
Радикалы могут быть обнаружены и определены спектроскопически, магнитными методами (парамагнетизм), а также по их особому сродству к O_2 , NO , SO_2 , дифенилпикрилгидразилу и другим молекулам, по их способности к возбуждению цепных реакций.

Химические процессы, вызываемые ионизирующим излучением, аналогичны фотохимическим процессам, поскольку и там и здесь речь идет о поглощении системой излучения, которое может

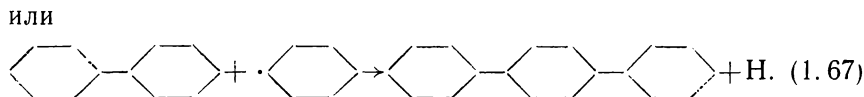
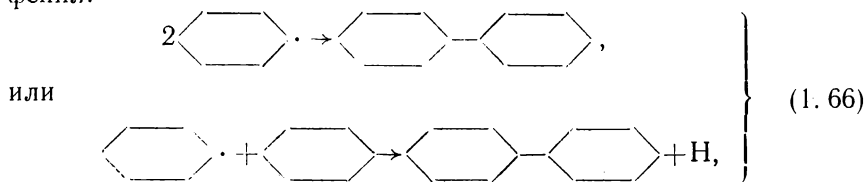
произвести определенное действие. Но, в то время как фотохимические процессы селективны по своему характеру (появление селективных полос поглощения), в случае ионизирующего излучения молекулам передается такое большое количество энергии, что селективность не имеет места, причем молекулы одного сорта могут участвовать в разнообразных химических процессах и эти процессы протекают одновременно¹. Так, при облучении γ -лучами смеси $\text{NH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$ в жидкой фазе при давлении 10 атм образуется анилин ($G = 0,4$); в присутствии малых количеств кислорода это значение может быть увеличено до 2. Однако в данном случае протекают и различные другие реакции (см. п. 4. 2). Ниже мы вкратце остановимся на облучении водного раствора бензола, окислении органических соединений и на поведении полимеров под действием ионизирующего излучения.

1.95. Облучение водного раствора бензола

Если насыщенный водный раствор бензола облучается рентгеновским или γ -излучением, то образуются фенол, водород, дифенил и терфенил. Их образование можно объяснить с помощью следующих реакций:



Фенильные радикалы могут также образовывать дифенил и терфенил:



В присутствии кислорода выход фенола увеличивается приблизительно в пять раз по сравнению с выходом в отсутствие кислорода.

¹ Однако в ряде случаев количество основных процессов, протекающих в системе при облучении, не очень велико, меньше, чем можно было бы ожидать, просто исходя из количества введенной энергии. — *Прим. ред.*

1.96. Радиационнохимическое окисление органических соединений

Большинство органических радикалов являются хорошими акцепторами молекулярного кислорода, и изучение действия ионизирующих излучений на химические системы в присутствии кислорода представляет особый интерес. При этом образуются перекисные радикалы, которые легко идентифицируются; их выход может быть легко определен количественно. Рассмотрим в качестве примера окисление этилового спирта. Источниками излучения служили рентгеновская трубка на 75 кВ, дающая 1000 *р/сек*, электронный ускоритель на 900 кВ с мощностью излучения от 10^{17} до 10^{18} эв/см³·сек, а также источник Co⁶⁰, дающий 30 *р/сек*. Опыты производились в стеклянном сосуде в атмосфере кислорода, азота или паров воды. Результаты приведены в табл. 1. 5.

Т а б л и ц а 1. 5

Радиационнохимическое окисление этилового спирта (количество молекул на 100 эв)

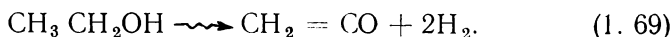
Продукт	Спирт, насыщенный O ₂			Спирт без O ₂
	2·10 ¹⁶ эв/см ³ ·сек	10 ¹⁷ эв/см ³ ·сек	2,9·10 ¹⁷ эв/см ³ ·сек	2,9·10 ¹⁷ эв/см ³ ·сек
Перекись	6,0	3,6	2,3	0
Альдегид	7,5	4,2	3,6	1,0
Кислота	3,6	4,8	7,2	0
Вода	4,8	—	7,2	2,1
H ₂	—	12	—	6,0
CO	—	1,8	—	0,3
CH ₄	—	0,9	—	0,2
CO ₂	—	0,1	—	0,03
C ₂ поглощенный	—	11,3	—	0

Как видно из табл. 1. 5, облучение спирта даже в отсутствие кислорода приводит к образованию целого ряда продуктов: альдегидов, воды и водорода. В присутствии кислорода выход этих веществ возрастает и, кроме того, образуются еще кислоты и перекиси. Особенно интересно удвоение количества образующегося свободного водорода от 6 до 12 молекул на 100 эв. Это объясняется с помощью предположения о том, что водород может образовываться двумя различными способами: во-первых, за счет молекулярного дегидрирования возбужденных молекул в отсутствие кислорода с выходом $G = 6$ и, во-вторых, дополнительно, в результате реакции между атомами водорода и молекулами спирта в присутствии кислорода с G , также равным 6. При отрыве молекулярного водорода от молекулы спирта в отсутствие кислорода образуется альдегид, однако выход альдегида меньше, чем выход водорода, поскольку образование альдегида — не един-

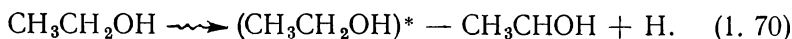
ственная реакция, связанная с отрывом водорода. Если предположить, что возбужденные молекулы, образующиеся при воздействии ионизирующих излучений, ведут себя точно так же, как и при фотохимическом возбуждении, то, согласно Фаркасу и Хиршбергу, можно было бы ожидать появления наряду с альдегидами также и кетонов



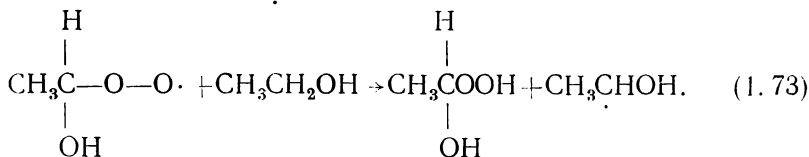
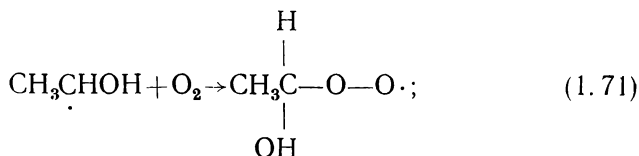
и



Распад возбужденной молекулы спирта может происходить также по следующей схеме:



В жидкой фазе в отсутствие акцепторов образованные радикалы легко рекомбинируют друг с другом, в то время как в присутствии кислорода получают перекисные радикалы и освобождается водород:



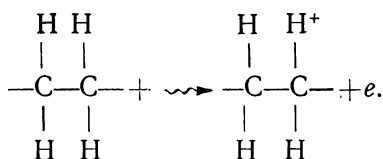
В результате реакций (1.72) и (1.73), в которых образование радикалов происходит уже без вмешательства излучения, возникает цепная реакция. Получающаяся по уравнению (1.73) гидроперекись этилового спирта может распасться на ацетальдегид и перекись водорода или на уксусную кислоту и воду. Однако существующий экспериментальный материал еще недостаточен для объяснения полного механизма реакций, которые протекают при действии ионизирующего излучения на спирты.

1.97. Радиационнохимические процессы в полимерах

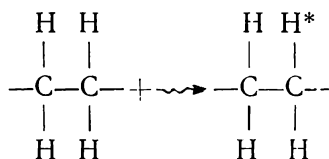
Поведение полимеров под действием ионизирующего излучения было подвергнуто особенно обстоятельному исследованию, в связи с чем этому классу соединений специально посвящается вся гл. V и п. 6. 5—6. 7. Здесь мы только приведем некоторые химические

процессы, происходящие под действием излучения в полимерах типа $(-\text{CH}_2-)_n$.

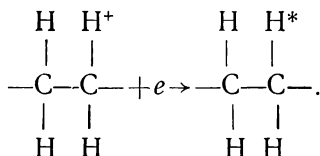
1. Образование ионизированных молекул



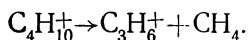
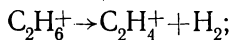
2. Образование возбужденных молекул



или



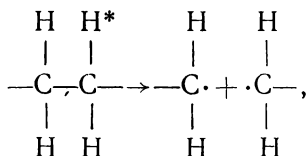
3. Прямое расщепление ионизованных молекул



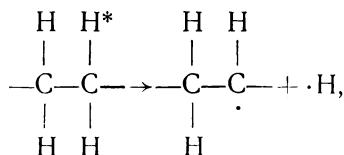
4. Молекулярная перегруппировка возбужденных молекул

прямая цепь \rightarrow разветвленная цепь.

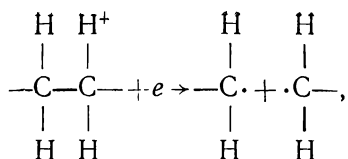
5. Диссоциация возбужденных молекул на радикалы



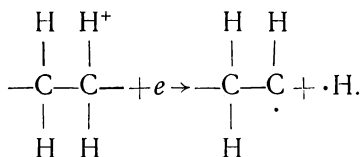
или



или

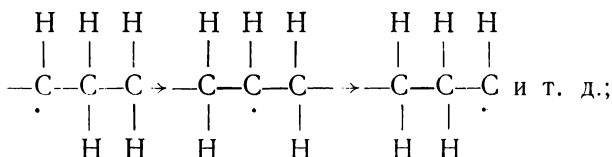


или

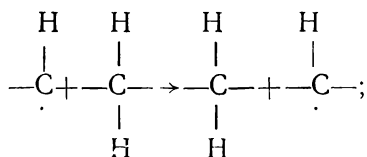


6. Реакции свободных радикалов

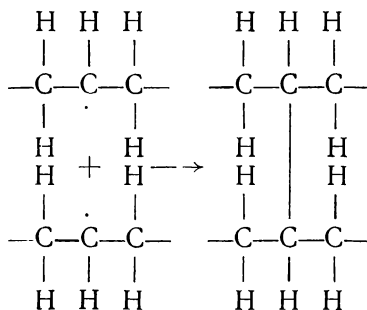
а) миграция свободной валентности



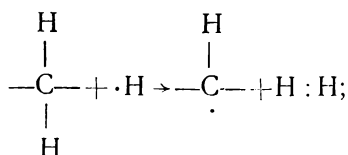
б) обмен свободной валентности



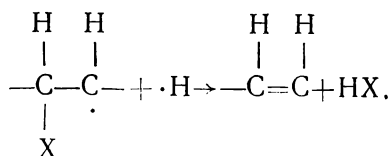
в) рекомбинация радикалов с полимеризацией или образование поперечных связей СН-радикалами



г) образование водорода

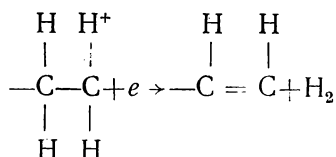


д) образование двойной связи

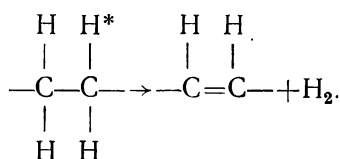


X = H, F, Cl и т. д.

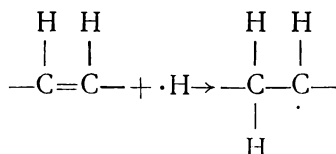
Двойная связь может также возникнуть и непосредственно при отщеплении молекулярного водорода ионизированной или возбужденной молекулой:



или



7. Гидрирование и превращение двойной связи в одинарную



Воздействие ионизирующего излучения на процесс полимеризации, а также на процессы в готовых полимерах может иметь очень важное техническое значение. Например, путем радиационной полимеризации можно изготавливать полимеры с определенной пространственной структурой, имеющие регулярное строение

Такие полимеры имеют тенденцию к образованию плотных структур и к кристаллизации. Облучение готовых полимеров приводит к образованию поперечных связей, что уже сейчас имеет промышленное значение. Таким же путем может быть достигнуто улучшение определенных физических свойств и получены полезные результаты при прививке мономера к полимеру, например стирола к стойкому, но плохо клеящемуся тефлону или акриламида к плохо красящемуся полиэтилену. Наконец, следует упомянуть о повышении твердости полимеров под действием излучения.

1.98. Защита от ионизирующих лучей

Работа с ионизирующими лучами таит в себе большую опасность. Однако постоянное углубление биологических и медицинских знаний в этой области позволяет ясно представить и понять суть радиационной опасности, помогает установить максимально допустимую дозу радиации для человека и разработать безопасные методы работы с радиацией. В большинстве стран установлены определенные санитарные нормы техники безопасности¹.

ЛИТЕРАТУРА

- Allen O. A. The Yields of Free H and OH in the Irradiation of Water. *Radiation Res.*, **1**, 85 (1954).
- Barron F. S. G. The Role of Free Radicals and Oxygen in Reactions Produced by Ionizing Radiations. *Radiation Res.*, **1**, 109 (1954).
- Baxendale J. H. and Smithies D. Radiation Chemistry of Aqueous Benzene Solutions. *J. Chem. Phys.*, **23**, 604 (1955); Radical Yields in X-Irradiated Aqueous Solutions. *Experientia*, **11**, 436 (1955).
- Bernier J. P., Skarsgard L. D., Cormack D. V. and Johns H. E. A Calorimetric Determination of the Energy Required to Produce an Ion Pair in Air for Cobalt-60 Gamma Rays. *Radiation Res.*, **5**, 613 (1956).
- Biber C., Huber P. and Müller A. Arbeit pro Ionenpaar von mehratomigen Gasen für Po- α -Teilchen. *Helv. Physica Acta*, **28**, 503 (1955).
- Broda E. und Schönfeld Th. Die technische Anwendung der Radioaktivität. München, 1966.
- Chapiro A. Chemical Evidence of Track Effects in the Radiolysis of Liquids. *Radiation Res.*, **6**, 11 (1957).
- Charlesby A. On Polymers. *Nucleonics*, **14**, No. 9, 82 (1956).
- Clarke R. W. and Gibson E. J. Effect of Ionizing Radiation on Solid Catalysts. *Nature*, **180**, 140 (1957).
- Dainton F. S. Chain Reactions. London — New York, 1956.
- Daudel P. La Radioactivité en service de la chimie et de l'industrie. Paris, 1955.
- Dewhurst H. A., Samuel A. H. and Magee J. L. A Theoretical Survey of the Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions. *Radiation Res.*, **1**, 62 (1954).
- Eiester B. *Chemismus und Konstitution*. Stuttgart, 1948.
- Fieser L. F. und Fieser Mary. *Lehrbuch der organischen Chemie*. Weinheim, 1957.
- Finkelburg W. *Einführung in die Atomphysik*. Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1956.

¹ См. «Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений». М., Госатомиздат, 1960. — *Прим. ред.*

- Freeman G. R., Van Cleave A. B. and Spinks J. W. T. Betatron Irradiation of Water Saturated with Benzene. *Canad. J. Chem.*, **31**, 448 (1953).
- Fuchs O. *Physikalische Chemie als Einführung in die chemische Technik*. Aarau und Frankfurt, 1957.
- Fünfer E. und Neuert H. *Zählrohre und Szintillationszähler*. Karlsruhe, 1954.
- Glasstone S. *Sourcebook on Atomic Energy*. Toronto — New York — London, 1950.
- Goldschmidt St. Kurzlebige Radikale als Zwischenprodukte. *Angew. Chem.*, **69**, 132 (1957).
- McGregor M. H. Linear Accelerators as Radioisotope Producers. *Nucleonics*, **15**, No. 11, 176 (1957).
- Hahn O. Cobalt-60, Gefahr oder Segen für die Menschheit? Göttingen — Berlin — Frankfurt, 1955.
- Haissinsky M. *La Chimie nucléaire et ses applications*. Paris, 1957.
- Hannan R. S. Scientific and Technological Problems Involved in Using Ionizing Radiations for the Preservation of Food. London, 1955.
- Hart E. J. Molecular Product and Free Radical Yields of Ionizing Radiations in Aqueous Solutions. *Radiation Res.*, **1**, 53 (1954).
- Heisenberg W. *Die Physik der Atomkerne*. Braunschweig, 1949.
- Herzberg G. *Atomspektren und Atomstruktur*. Dresden und Leipzig, 1936.
- Hevesy G. *Radioactive Indicators*. New York — London, 1948.
- Hinshelwood C. N. *Reaktionskinetik in den letzten Jahrzehnten*. *Angew. Chem.*, **69**, 445 (1957).
- Hock H. und Kropf H. Autoxydation von Kohlenwasserstoffen und die Cumol-Phenol-Synthese. *Angew. Chem.*, **69**, 313 (1957).
- Ingold C. K. *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. London, 1953.
- Joliot F. et Curie Irène. *Radioactivité artificielle*. Paris, 1935.
- Laidler K. J. *The Chemical Kinetics of Exited States*. Oxford, 1955.
- Lea D. E. *Action of Radiation on Living Cells*. Cambridge, 1955.
- Letort M. Mechanismus der Pyrolyse organischer Dämpfe. *Dechema-Monographien*, **29**, 73 (1957).
- Lewis J. G. Dose Rates Produced from Gamma Ray Sources. *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1197 (1957).
- Liechti A. und Minder W. *Röntgenphysik*. Wien, 1955.
- Lohrmann E. und Winzler H. Unsere Kenntnisse über Elementarteilchen. *Angew. Chem.*, **69**, 449 (1957).
- Martin J. J. Use of Radiation to Promote Chemical Reactions. *Chem. Eng. News*, **33**, 1424 (1955).
- Mohler H. *Elektronentheorie der Chemie*. Aarau, 1946; *Chemische Optik*. Aarau, 1951; *Behandlung von Lebensmitteln mit ionisierenden Strahlen*. *Mitt. Lebensm. Hyg.*, **47**, 387 (1956).
- Mohler H. Hervorrufung chemischer Reaktionen mit hochenergetischen Strahlen. *Naturw. Rdsch.*, **10**, 177 (1957).
- Te Neues. *Tafeln zur Atomlehre mit Erläuterungen*. Kempen.
- Nickson J. J. *Symposium on Radiobiology*. New York — London, 1952.
- Pauli W. Zur älteren und neueren Geschichte des Neutrinos, Protokoll der ausserordentlichen Sitzung vom 21. Januar 1957 der Naturforschenden Gesellschaft Zürich; Die Verletzung von Spiegelungs-Symmetrien in den Gesetzen der Atomphysik. *Experientia*, **14**, 1 (1958).
- Pauling L. *Chemie, eine Einführung*, Weinheim, 1956. *Peaceful Uses of Atomic Energy*. Proceedings of the International Conference in Geneva. August 1955, 16 Bände. New York, 1956.
- Phung P. V. and Burton M. Radiolysis of Aqueous Solutions of Hydrocarbons, Benzene-Benzene- d_6 , Cyclohexane. *Radiation Res.*, **7**, 199 (1957).
- Radiation Chemistry. A General Discussion of the Faraday Society* Aberdeen, 1952.
- Richtlinien für den Schutz gegen ionisierende Strahlen in der Medizin, in Laboratorien, Gewerbe- und Fabrikationsbetrieben*, herausgegeben vom Eidgenössischen Gesundheitsamt. Bern, 1955.
- Schäfer K. *Physikalische Chemie*. Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1951.

- Schenck G. O. Aufgaben und Möglichkeiten der präparativen Strahlenchemie. *Angew. Chem.*, **69**, 579 (1957).
- Scherrer P. *Atomenergie*. Zürich, 1957.
- Schmeiser K. *Radioaktive Isotope*. Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1957.
- Seel F. *Atombau und chemische Bindung*. Stuttgart, 1956.
- Semenov N. N. Einige Probleme der Kettenreaktionen und der Verbrennungstheorie. *Angew. Chem.*, **69**, 767 (1957).
- Sun K. H. Effects of Atomic Radiation on High Polymers. *Modern Plastics*, **32**, 141, 229 (1954).
- The Reactivity of Free Radicals, Discussion of the Faraday Society. Aberdeen, 1953.
- Theilacker W. und Mitarbeiter. Neue Ergebnisse über freie Kohlenstoff-Radikale. *Angew. Chem.*, **69**, 322 (1957).
- Tolbert B. M. and Lemmon R. M. Radiation Decomposition of Pure Organic Compounds. *Radiation Res.*, **3**, 52 (1955).
- Ueber F. M. *Biophysical Research Methods*. New York—London, 1950.
- Wachsmann F. *Die radioaktiven Isotope*. Bern, 1954.
- Wahl A. C. and Bonner W. A. *Radioactivity Applied to Chemistry*. New York—London, 1951.
- Walling Ch. *Free Radicals in Solution*. New York and London, 1957.
- Weber E. N., Forsyth P. F. and Schuler R. H. Radical Production in the Radiolysis of the Hydrocarbons, *Radiation Res.*, **3**, 68 (1955).
- Wendt G. *Die friedliche Verwertung der Kernenergie*. Frankfurt, 1957.
- Williams R. R., Jr. and Hamill W. H. Chemical Effects of Electron Capture by Solutes in Hydrocarbons During Gamma Irradiation. *Radiation Res.*, **1**, 158 (1954).
- Zimen K. E. *Angewandte Radioaktivität*, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1952.
- Zuppinger A. Die ultraharten Strahlungen zur Krebsbehandlung. *Radiol. Clin.*, **24**, 65 (1956).
-

ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ

Г. Молер, Дж. Молл, С. Штейн

2. 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Область излучения высской энергии ограничивается диапазоном 10^{-2} — 10^5 Мэв. В настоящее время наибольший интерес представляет область от 0,5 до ~ 10 Мэв, особенно с точки зрения рассматриваемых в книге химических процессов, вызываемых ионизирующим излучением. Подходящими источниками излучений в этом диапазоне энергий могут служить как естественные и искусственные радиоактивные вещества, так и различные ускорители, с помощью которых получают заряженные частицы. В противоположность исследованиям в ядерной физике, где стремятся ко все большим энергиям, в интересующей нас области стараются проводить эксперименты с частицами, энергия которых сравнима с энергией излучения естественных радиоактивных веществ. Поэтому разрабатывают наиболее удобные с технической точки зрения устройства для получения излучений с энергией в этом диапазоне, однако с большей радиационной мощностью.

Основной принцип ускорителей заряженных частиц заключается в том, что частицы, пробегаая большую разность потенциалов, приобретают высокую скорость. Согласно уравнению (1. 1) масса частицы, которая движется с релятивистскими скоростями, не является постоянной, а зависит от величины скорости. Часть энергии, которую приобрела частица, превращается в ее массу, причем эта масса с возрастанием энергии становится все больше. На рис. 2. 1 показана для различных частиц зависимость отношения скорости частицы v к скорости света c от кинетической энергии E_k . Скорость света нельзя превзойти, поэтому величина отношения v/c приближается асимптотически к значению 1. Каждой частице с определенной массой соответствует своя кривая.

Особенно важно то, что электроны можно относительно легко ускорять. Уже после прохождения разности потенциалов 100 кэ электроны приобретают скорость, равную половине

скорости света. (Тяжелые частицы достигают этого значения скорости только после прохождения разности потенциалов 100 Мв.) Поэтому ускорение электронов сравнительно несложно.

Различие в поведении разных видов излучения проявляется также и в их способности проникать через вещество. На рис. 2. 2 показана зависимость проникающей способности от энергии излучения. Проникающая способность выражается либо через слой половинного поглощения, т. е. через толщину слоя ($г/см^2$) вещества, необходимую для ослабления начальной интенсивности излучения

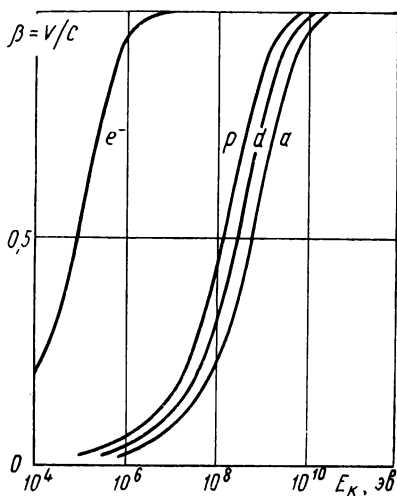


Рис. 2. 1. Зависимость отношения скорости частицы v к скорости света c для заряженных частиц от их кинетической энергии E_k .

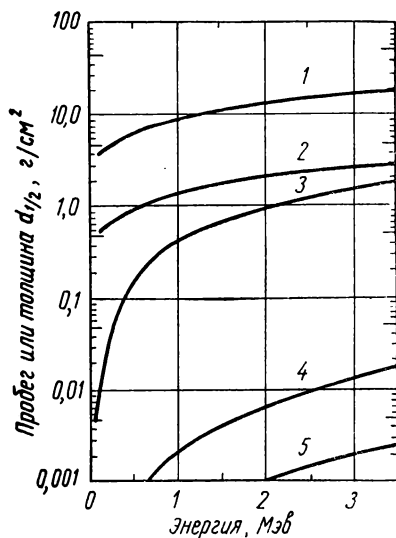


Рис. 2. 2. Зависимость пробега R в полимерах и толщины слоя половинного поглощения $d_{1/2}$ от энергии:

1— γ -лучи, $d_{1/2}$ в $(CH_2)_n$; 2—нейтроны, $d_{1/2}$ в $(CH_2)_n$; 3—электроны, R в $(CH_2)_n$; 4—протоны, R в $C_{67}H_{119}O_8$; 5— α -частицы, R в $C_{67}H_{119}O_8$.

наполовину, либо через длину пробега. В качестве ослабляющего вещества использовался полимер с примерным составом $(CH_2)_n$. Видно, что длина пробега электронов во много раз превосходит длину пробега α -частиц и протонов той же энергии, особенно велика глубина проникновения нейтронов и γ -излучений.

Для осуществления химических реакций в первую очередь представляют интерес γ - и электронное излучения. α -Излучение не подходит для этой цели из-за малой длины пробега, а также из-за отсутствия соответствующих мощных источников¹. По этим же причинам из рассмотрения исключаются протоны и дейтроны. Нейтроны обладают большой проникающей способностью, но они вызывают нежелательные ядерные реакции. По глубине

¹ См. прим. ред. на стр. 38.

проникновения γ -лучи значительно превосходят электроны, однако с помощью электронов можно получить гораздо большие мощности доз.

Ниже будут рассматриваться две группы источников: а) ускорители заряженных частиц и б) радиоактивные изотопы и ядерные реакторы. В отношении первой группы ограничимся описанием высоковольтного генератора Ван-де-Граафа и линейного ускорителя и лишь упомянем другие типы ускорителей.

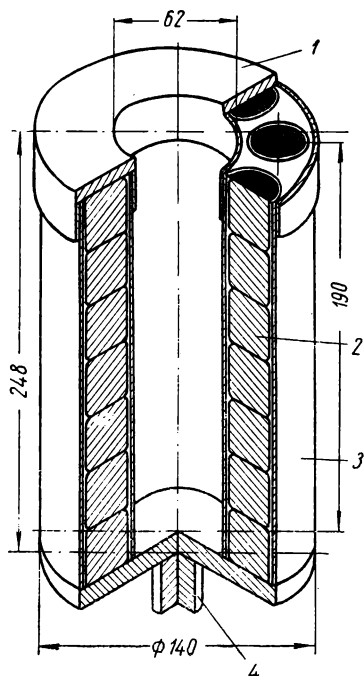


Рис. 2. 3. Советская кобальтовая установка «К-20 000»:

1 — оболочка; 2 — источник Co^{60} (400 г-экв радия каждый); 3 — цилиндр из нержавеющей стали; 4 — толкатель.

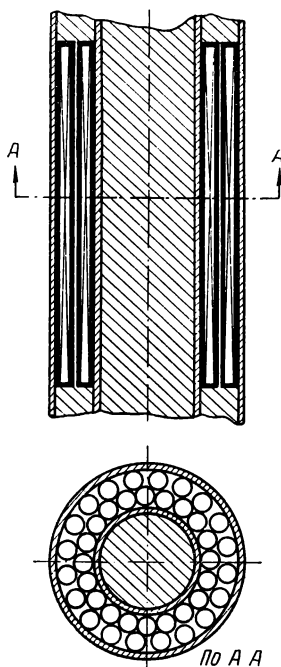


Рис. 2. 4. Размещение изотопных источников в английской установке.

Электрические источники тока имеют то преимущество, что они могут быть включены и выключены по желанию, однако им необходима электроэнергия, а кроме того, обслуживание квалифицированными специалистами.

Радиоактивные изотопы излучают непрерывно, но их интенсивность не постоянна, а спадает со временем экспоненциально. При периодах полураспада от 5 (Cs^{60}) до 30 лет (C^{137}) это уменьшение в мощности источника за время облучения несущественно. Эксплуатация радиоактивных источников довольно проста. Для использования изотопов имеются широкие практические возможности. Так, например, программой работ в области атомной энер-

гии на 1965 г. в Англии предусматривается получение продуктов деления с активностью 10^9 *кюри*. В США предполагается установить следующие цены (за 1 *кюри*) на радиоактивные изотопы: Co^{60} — 6 центов, Cs^{137} — 30 центов и тритий — 25 центов. Одна из мощных советских кобальтовых установок показана на рис. 2. 3. Установка состоит из 56 отдельных препаратов, размещенных в цилиндре из нержавеющей стали. Облучаемый объем равен примерно $0,3 \text{ м}^3$, мощность дозы — до 1200 р/сек . Английская изотопная установка (рис. 2. 4) имеет источник активностью 62 100 *кюри*. Она сконструирована для получения доз мощностью от 50 *крад* до 5 *Мрад/ч*, равномерно распределенных в объеме до 1 л. Разработано специальное приспособление для введения источника в облучаемый объем, чтобы можно было проводить облучение в контролируемых условиях. Установка обеспечивает следующие параметры радиационных процессов: температура от -180 до 350°С , давление до 200 *атм*. На рис. 2. 5 показана кобальтовая пушка городского госпиталя в Базеле. Она содержит источник 300 *кюри* и используется как для терапии, так и для проведения химических опытов. Предполагается, что активность источника Co^{60}

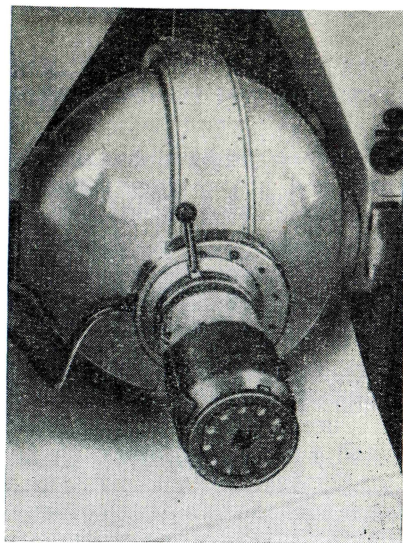


Рис. 2. 5. Кобальтовая пушка городского госпиталя в Базеле.

в Ок-Ридже будет составлять 300 000 *кюри*. Возможно также использование охлаждающей реактор жидкости, которая отводится в одно или несколько соседних помещений, в которых производится радиационная обработка материалов (рис. 2. 6).

Электрические источники излучения в большинстве своем стационарны. Поэтому подлежащий облучению объект должен транспортироваться к этим источникам. Установки, использующие радиоактивные изотопы, свободны от электрических подключений и поэтому более транспортабельны. В настоящее время пока еще нельзя точно установить, какой источник радиации наиболее целесообразен для определенного процесса¹.

¹ По этому поводу Эванс заметил: «Пока нельзя сказать, что какой-то источник — либо ускорители электронов, либо радиоактивные изотопы — более подходящ для получения определенного продукта. Такую информацию можно получить только из эксперимента при дальнейшем развитии того, что сейчас еще является скорее искусством, чем наукой».

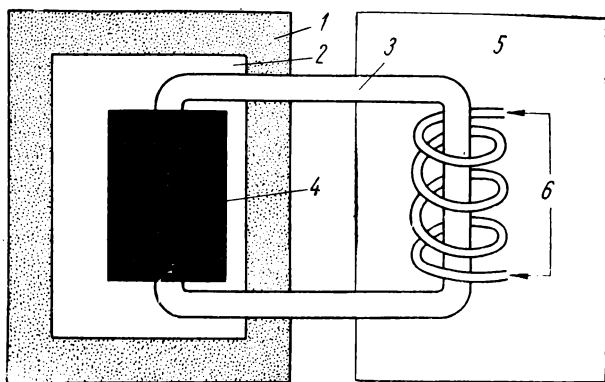


Рис. 2. 6. Облучение с помощью γ -активируемого агента (охлаждителя):

1 — защита; 2 — γ -лучи и нейтронное поле; 3 — контур с активируемым агентом (γ -лучи); 4 — активная зона; 5 — помещение для проведения операций вне реактора; 6 — контур с облучаемым веществом.

Характеристики различных источников излучения приведены в табл. 2. 1.

Т а б л и ц а 2. 1

Характеристики различных источников излучения

Источник	Вид излучения	Энергия излучения, Мэв	Средняя мощность излучения
Co^{60}	γ и β	γ : 1,33 и 1,17 β : 0,306	14,8 <i>вт</i> на 1000 <i>кюри</i>
Генератор Ван-де-Граафа	Электроны или положительные ионы	0,5—6	3 <i>квт</i>
Линейный ускоритель	Электроны	1—1000	10 <i>квт</i>

2. 2. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ ГЕНЕРАТОР ВАН-ДЕ-ГРААФА

2. 21. Введение

В зависимости от назначения источников излучения к установкам для облучения предъявляются различные требования. Однако в любом случае при конструировании установок для

облучения должны выполняться следующие общие положения.

1. Необходимо иметь отчетливое представление об условиях облучения. Источник должен испускать по возможности один вид излучения, энергия которого известна, и это излучение должно оказывать свое действие определенным образом, согласно поставленной задаче.

2. Источник излучения должен обеспечивать возможность концентрирования испускаемой им радиации в заданном объеме для наиболее эффективного использования излучения.

3. Необходимо, чтобы дозы и мощности доз можно было измерять легко, надежно и по возможности в течение всего процесса облучения.

4. Конструкция установки для обучения должна полностью исключать риск облучения обслуживающего персонала или лиц, проводящих исследования, дозами, превышающими предельно допустимые уровни.

5. Затраты на капитальные вложения и издержки, связанные с эксплуатацией источников с данной мощностью излучения, должны быть экономически приемлемы.

6. Установка должна быть надежной в эксплуатации.

Рассмотрим под углом зрения этих требований возможности эксплуатации радиоактивных и «электрических» источников.

Естественные и искусственные радиоактивные изотопы в большинстве своем испускают различного вида излучения с известными, но разнообразными энергиями. Активность источника определяется суммой всех распадов в единицу времени. Для того чтобы установить полную мощность излучения источника, нужно суммировать энергии всех отдельных частиц, которые испускаются при распаде в единицу времени. Например, 1000 *кюри* Co^{60} выделяют около 15 *вт*.

Сферический источник излучает равномерно по всем направлениям. Но обычно можно использовать только излучение, испускаемое в определенном телесном угле.

Радиоактивные источники испускают лучи в течение продолжительного времени. Поэтому необходимая защита обслуживающего персонала должна гарантироваться соответствующим монтажом установки и конструкцией помещения. При использовании излучателей с большими периодами полураспада затраты на обслуживание малы, а надежность в эксплуатации увеличивается. Однако с течением времени будет наблюдаться изменение интенсивности излучения и иногда, особенно в случае больших источников, потребуется регулировка мощности источника путем замены отдельных его элементов; это повысит стоимость обслуживания из-за необходимости проведения мероприятий по безопасности манипулирования с источником.

Ускорители можно разделить на две группы,

К первой группе относятся ускорители, в которых заряженные частицы (электроны, ионы) ускоряются с помощью высокого напряжения. Частицы приобретают большую скорость за один акт ускорения, когда они проходят большую разность потенциалов. Например, с помощью установки на 2 Мв можно получить частицы (имеющие элементарный заряд) с энергией 2 Мэв. Если высокое напряжение существует только короткое время, то частицы с большой энергией можно получить только за это время. При создании в установке постоянного высокого напряжения можно получить постоянный ток ускоренных частиц. С помощью такой установки получают также непрерывное рентгеновское излучение. С изменением величины высокого напряжения изменяется и энергия ускоряемых частиц. Чем стабильнее напряжение, создаваемое установкой, тем более определена энергия частиц после процесса ускорения.

Принципиально все известные методы получения высокого напряжения можно использовать для ускорения заряженных частиц в ускорителях. Ниже особое внимание будет уделено машине, конструкция которой основывается на принципе, разработанном Ван-де-Граафом. Этот ускоритель обладает тем преимуществом, что в нем для ускорения частиц создается стабильное постоянное напряжение. Кроме того, в настоящее время такие ускорители производят в виде моделей, которые можно использовать в промышленности.

Ко второй группе относятся ускорители, в которых для сообщения заряженным частицам высоких энергий применяются непрямые методы. Ускорители этой группы позволяют получать частицы таких энергий, которые нельзя достичь с помощью устройств с постоянным высоким напряжением из-за технических трудностей.

Из известных не прямых методов ускорения частиц для рассматриваемых в этой книге целей имеет значение только линейный ускоритель (ускоритель на бегущей волне), если ограничиваться получением излучения в интервале энергий 0,1—10 Мэв. В этом ускорителе заряженные частицы приобретают необходимую кинетическую энергию под воздействием бегущей электромагнитной волны. Такие ускорители дают возможность при современном уровне развития техники получать большие токи ускоренных частиц, а следовательно, и самые высокие в настоящее время интенсивности излучения.

Все типы ускорителей испускают радиацию в форме пучка или импульса излучения. Таким образом, в противоположность естественным источникам, испускающим излучение во всех направлениях, из ускорителей исходит направленное излучение в виде достаточно узкого пучка.

Ниже будут описаны методы, с помощью которых пучок радиации можно направить из ускорителя в какое-либо определенное место.

2. 22. Принцип действия и конструктивное оформление

На рис. 2. 7 показано устройство ускорителя Ван-де-Граафа, работающего под повышенным давлением. Внутри корпуса повышенного давления размещена колонна высокого напряжения из изоляционного материала и электроды. Конструкция колонны позволяет бесконечной ленте из изоляционного материала свободно скользить между электродами вверх и вниз. Рядом с зарядной лентой в колонне помещена трубка, состоящая из изоляторов и металлических электродов. В этой трубке, откачанной до высокого вакуума, заряженные частицы приобретают высокие скорости. Во время работы корпус, в котором находятся все элементы генератора, наполняется газом под повышенным давлением для обеспечения необходимой изоляции. Раньше колонны не помещались в корпус повышенного давления, и тогда возникала необходимость в сохранении очень больших расстояний до ближайших элементов здания (если необходимо было получить достаточно высокие значения напряжения — от одного до нескольких миллионов вольт).

Зарядная лента внутри колонны высокого напряжения может приводиться в движение мотором. С помощью особого впрыскивающего устройства, которое расположено на основании генератора, на ленту наносятся электрические заряды, затем они переносятся лентой к верхнему концу колонны. Там заряды, снимаясь с ленты, заряжают изолированный сферический высоковольтный электрод установки. Величина получаемого напряжения зависит от емкости электрода и в особенности от качества изоляции.

Высокое напряжение используется для ускорения заряженных частиц. Практически быстрые частицы, например электроны, получаются следующим образом. Электроны генерируются внутри ускоряющей трубки с помощью накаливаемого катода, который располагается на верхнем конце устройства. Если высоковольтный электрод заряжен отрицательно относительно корпуса генератора, то электроны внутри откачанной трубки будут ускоряться по направлению к основанию генератора. При правильной конструкции

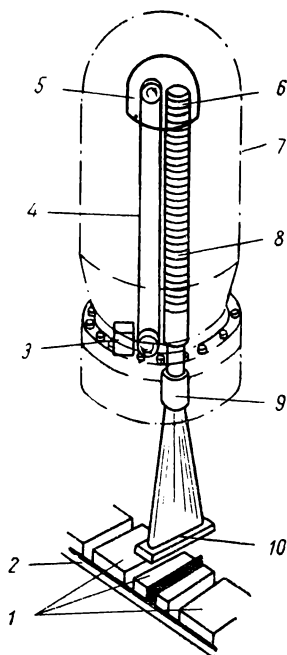


Рис. 2. 7. Электростатический генератор Ван-де-Граафа (схема):

1 — облучаемый материал; 2 — транспортер; 3 — устройство для впрыскивания зарядов; 4 — зарядная лента; 5 — высоковольтный электрод; 6 — источник частиц; 7 — корпус повышенного давления с изолирующим газом; 8 — ускоряющая трубка; 9 — магнитная отклоняющая система; 10 — выходное окошко.

устройства и соответствующем распределении потенциалов вдоль трубки можно добиться того, что электроны будут сфокусированы в узкий нитеобразный луч.

Если с помощью электростатического генератора желательно ускорять ионы, то катод заменяют приспособлением, с помощью которого можно получать требуемые ионы (ионный источник). Электрическая энергия для этого устройства снимается с верхнего направляющего ролика ленты, в котором установлен небольшой понижающий трансформатор напряжения. Полярность высоковольтного электрода довольно просто меняется на обратную.

Для защиты обслуживающего персонала при работе с большими мощностями излучения высоковольтный генератор с ускоряющим устройством, а также зона, в которой производится облучение, должны быть тщательно изолированы. Во время работы никто не должен входить в помещение. Для этого ускоритель и связанные с ним устройства, как, например, транспортная лента и отклоняющая система, обслуживаются с пульта управления, располагаемого вне защищаемой зоны.

Как уже отмечалось в п. 2. 21, при использовании для ускорения частиц постоянного высокого напряжения особенно важна стабильность работы всего электрического оборудования. При использовании генератора Ван-де-Граафа удается без особых трудностей осуществить стабилизацию с точностью $\pm 2\%$ для самого высокого напряжения, которое может быть получено. В случае необходимости можно достичь еще более высокой стабильности ($\pm 0,5\%$ максимального напряжения в генераторе). Для химических и прикладных промышленных работ вполне достаточна первая упомянутая величина стабильности напряжения, которая достигается следующим образом.

Высокое напряжение на электроде измеряется с помощью ротационного вольтметра, который устанавливается на внешней стороне корпуса повышенного давления. Показания вольтметра характеризуют напряжение, кроме того, сигнал от него подается на специальный усилитель, связанный надлежащим образом с системой впрыска заряда. Если напряжение становится ниже заданного значения, то после срабатывания соответствующих электрореле на транспортную ленту будет впрыскиваться несколько больше зарядов, благодаря чему вновь восстановится необходимая величина напряжения.

Ток частиц, приобретающих в процессе ускорения большие энергии, может изменяться посредством регулирования работы источника заряженных частиц (накальный катод, ионный источник). Эта регулировка производится дистанционно с помощью специальных изолированных штанг, проходящих через высоковольтную колонну. Аналогичным образом можно в случае необходимости быстро отключать пучок.

Техническое оборудование ускорителя предусматривает возможность изменения напряжения и тока генератора непосред-

ственно с пульта управления. Таким путем достигается изменение энергии излучения и его интенсивности. Производство тока пучка на энергию ускоренных частиц представляет собой меру мощности излучения генератора. Таким образом, величину и мощность дозы можно рассчитать, исходя из электрических параметров установки, что представляет несомненное преимущество. Иллюстрацией такого расчета является пример, приведенный в п. 2. 25.

2. 23. Техника применения ускорителя

В противоположность источникам радиации, в которых используются естественные или искусственные радиоактивные изотопы, ускоритель дает излучение в виде пучка, распространяющегося в определенном телесном угле. Непосредственно использовать такой пучок для облучения образцов или реакционных объемов удобно лишь в очень немногих случаях. Для более полного использования излучения ускорителя применяются электрические и магнитные системы, действующие на луч, выходящий из ускорителя, и развертывающие (распределяющие) его по определенной поверхности. Таким образом, для возможно более универсального использования пучка заряженных частиц нужно специальное приспособление (см. рис. 2. 7). Луч-пучок, состоящий из ускоренных заряженных частиц, отклоняется с помощью магнитного поля на определенный угол. Вследствие изменения магнитного поля во времени угол отклонения периодически меняется, и конец луча скользит по заданной поверхности. Способ отклонения и частота перемещения луча должны быть выбраны таким образом, чтобы достигалось равномерное распределение энергии по заданной поверхности без существенных отклонений от среднего значения.

Если по транспортеру перемещаются через такое штрихообразное поле образцы или материалы, то по выходе их поверхность оказывается достаточно равномерно обработанной излучением. Если необходимо обрабатывать предметы не плоскостной структуры (например, кабели, трубы или нити), то путем изменения транспортного оборудования можно найти и для них соответствующие методы облучения. Кабели и нити, например, можно наматывать рядами на катушку, трубы расположить одну около другой и т. д. При практическом применении основную роль играют механические свойства и геометрические размеры материалов и образцов.

Подобно тому как это происходит в телевизионной трубке, луч, выходящий из ускорителя, можно развернуть с помощью соответствующих электрических устройств не только в одном, но и в двух направлениях. Это достигается с помощью уже известных электрических схем и установок. Существенно только, чтобы

способ отклонения обеспечивал по возможности равномерное распределение энергии по всей поверхности. При такой организации процесса облучения можно использовать ускоритель для решения разнообразных практических задач и повысить к. п. д. ускорителя.

На рис. 2. 8 показано отклоняющее устройство с транспортером. На ленте транспортера помещены в ящиках предметы, которые должны быть облучены электронами. С помощью специального устройства эти небольшие предметы периодически

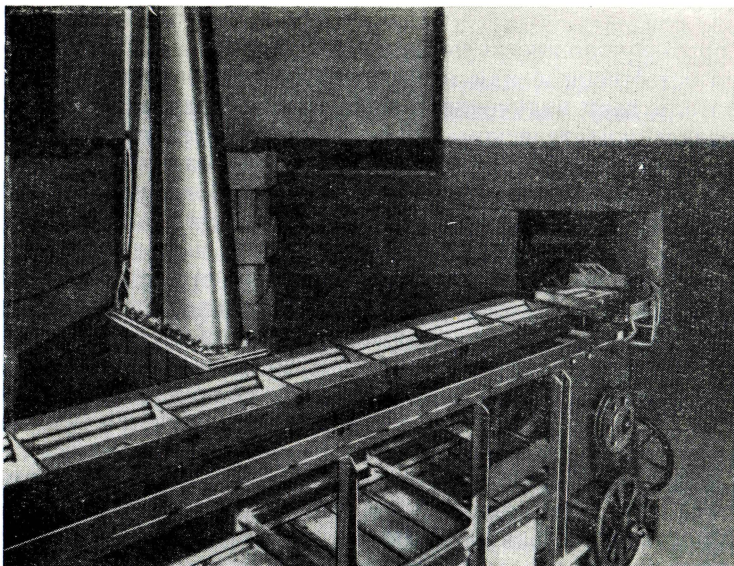


Рис. 2. 8. Отклоняющее устройство с транспортером.

переворачиваются с целью более равномерного облучения по глубине. В нижней части отклоняющего устройства, имеющего форму тубуса, имеется щелевидное тонкое окошко, закрытое металлической фольгой, через которое электроны из вакуумированной системы ускорителя выходят наружу.

На рис. 2. 9 показаны вертикальная проекция и план здания, необходимого для обеспечения эксплуатации ускорителя. Под выходным окошком вертикально расположенного ускорителя могут передвигаться с помощью транспортной системы образцы, предназначенные для облучения. Транспортная система устроена так, чтобы загрузку и разгрузку можно было производить вне помещения, в котором располагается ускоритель. Размеры (в метрах) относятся к ускорителю, с помощью которого можно получить

Электронны с максимальной энергией до 3 Мэв. Мощность излучения варьирует от 0 до 3 квт. Такая установка типична для облучения плоских образцов, которые лучше всего пропускать через зону облучения в горизонтальном положении. В случае необходимости для объектов другой формы можно использовать также горизонтально расположенный ускоритель и вертикальную транспортную систему.

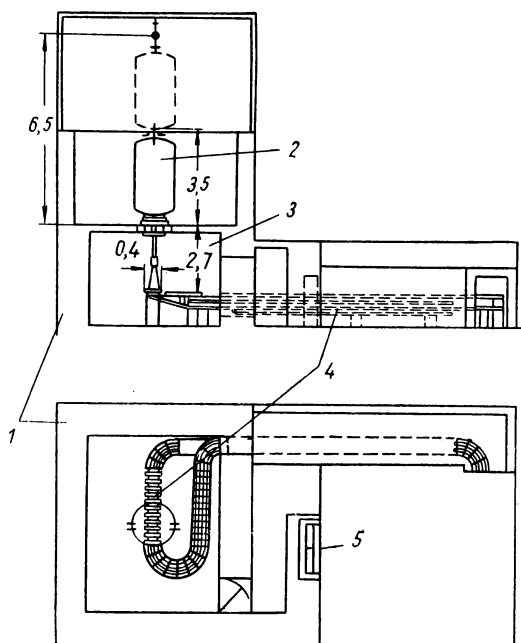


Рис. 2. 9. Схематический чертеж здания для электростатического генератора Ван-де-Граафа на 3 Мэв (размеры в метрах):

1 — стены для защиты от излучения; 2 — корпус повышенного давления; 3 — система облучения; 4 — транспортер; 5 — пульт управления.

При необходимости использовать образцы, при облучении которых могут возникать помехи из-за самоэкранирования, можно осуществлять двух- или трехстороннее облучение. С этой целью:

1. В транспортной системе устанавливается специальный механизм, с помощью которого образцы могут переворачиваться и многократно пропускаться через зону радиации в различных положениях относительно луча.

2. Два или три ускорителя облучают образцы с нескольких направлений.

3. Часть пучка заворачивается на 180° с помощью специального устройства и облучает образец с обратной стороны.

Для таких образцов, как, например, бутылки, трубы, можно применять комбинацию перемещающего и вращающего приспособлений. В этом случае образцы вращаются в поле излучения и затем транспортируются далее.

При использовании ускорителей в научных целях существенны и другие факторы. Во многих случаях желательно достижение наименьшего разброса частиц по энергиям: монохроматические частицы проще и легче сфокусировать, отклонить и развернуть. Возможно также разделение ионов различных масс в магнитных полях и облучение отдельными импульсами.

2. 24. Теоретические основы применения

Все результаты, получаемые с помощью излучения, определяются поглощенной материалом энергией радиации. Дозы излучения, необходимые для достижения определенного эффекта, являются мерой его величины. Доза определяется количеством поглощенной энергии радиации в единице веса облучаемого вещества. Если предполагается проводить облучение образцов с целью получения определенного эффекта, то предварительно надо ответить на два вопроса.

1. Каким образом происходит поглощение излучения от определенного источника в данном материале? Иначе говоря, достаточны ли проникающая способность применяемого вида излучения и энергия отдельной частицы или кванта для того, чтобы материал полностью был обработан? Или, может быть, глубина проникновения излучения больше, чем геометрическая толщина материала? В этом случае большая часть излучения может пройти сквозь материал без всякого эффекта. Ответ на поставленный вопрос можно получить, зная характеристики источника излучения (вид и энергию излучения) и свойства материала (сечение поглощения и плотность материала).

2. Достаточно ли количество поглощенной в материале радиационной энергии для получения определенного эффекта?

Если из предварительных опытов известна величина необходимой дозы, то тогда можно рассчитать время облучения для постоянного источника радиации, исходя из геометрии облучательного устройства. При использовании ускорителя можно изменять интенсивность излучения (ток частиц) таким образом, чтобы нужный эффект был достигнут в заданное время.

Если при каком-либо процессе на результат будет оказывать влияние не только доза, но также и мощность дозы, то, исходя из этих данных, надо установить необходимое соотношение между интенсивностью излучения и временем облучения.

Последующее рассмотрение относится к применению ускорителей, где может быть установлена как определенная энергия излучения (изменением величины высокого напряжения), так и интенсивность излучения (регулированием тока). Для таких установок решение первого вопроса может быть найдено следующим образом.

Из опытов известно, что изменение ионизации по глубине материала с плотностью 1 г/см^3 при облучении электронами с энер-

гией 1 Мэв (пучок электронов перпендикулярен к поверхности) может быть изображено кривой, показанной на рис. 2. 10 (вверху). Для этой кривой характерно, что максимальная ионизация происходит не на поверхности образца, а на глубине 1,7 мм от поверхности. Приблизительно такая же ионизация, как на поверхности, отмечается на глубине 3,3 мм от поверхности. Этот эффект обусловлен вторичными процессами. Ход кривой ионизации можно сопоставить с ходом кривой поглощения того же излучения в том же веще-

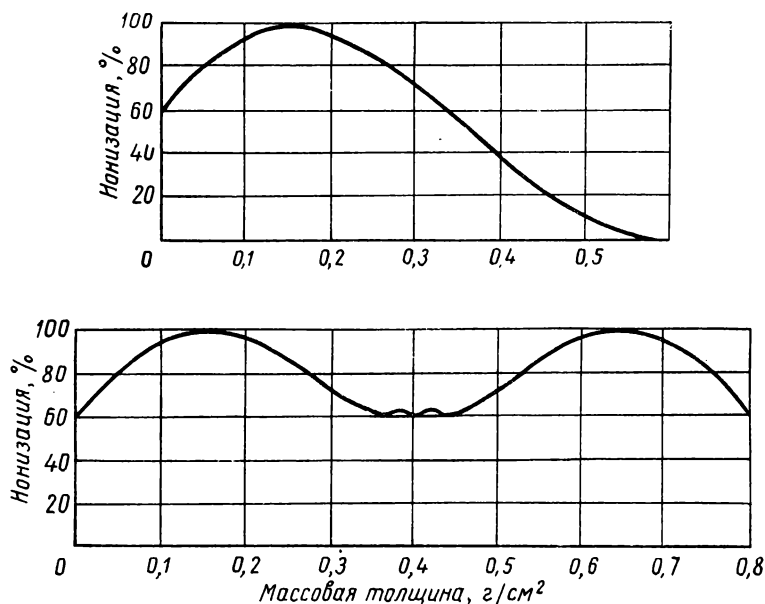


Рис. 2. 10. Ионизационные кривые для электронов с энергией 1 Мэв.

стве. В области примерно от 0,5 до 8 Мэв глубина проникновения пропорциональна энергии излучения (энергии падающих электронов) и обратно пропорциональна плотности вещества. Это простое соотношение выполняется с достаточной точностью. Таким образом, для данного материала можно рассчитать необходимую энергию падающего электронного пучка. При расчете исходят из того, что доза на стороне образца, не подвергающейся непосредственному облучению, должна быть такой же, как и на поверхности образца, обращенной к падающему излучению. Внутри вещества тогда будет иметь место распределение поглощенной энергии, соответствующее рассмотренной выше кривой ионизации. Если материал облучается с двух сторон, то результирующая кривая распределения поглощенной энергии получается путем наложения двух соответствующих кривых, как это показано на рис. 2. 10 (внизу). С учетом вышеизложенного легко показать, что с помощью

электронного излучения с энергией электронов 1 Мэв можно обработать слой материала толщиной примерно 3,3 мм и плотностью 1 г/см³. При двухстороннем облучении можно обработать слой толщиной 8 мм. Глубина обрабатываемого слоя изменяется в рассматриваемом диапазоне энергий пропорционально энергии падающего излучения. Для электронов с энергией 3 Мэв слой, следовательно, был бы примерно равен 1 см (материал плотностью 1 г/см³), а при двухстороннем облучении максимально допустимая толщина слоя равна 2,5 см. При облучении более плотных веществ или более толстых образцов нужно переходить к использованию γ -излучения.

Для ориентировочной оценки можно считать, что при использовании γ -излучения происходит 20-кратное увеличение глубины проникновения по сравнению с электронным излучением. При необходимости облучать очень тонкие слои с высокой плотностью поглощенной энергии можно применять α -излучение. Однако нужно иметь в виду, что при действии α -частиц, так же как и нейтронов, возможно образование искусственных радиоактивных продуктов. (По этой причине облучение с помощью нейтронов может быть использовано в очень немногих случаях, хотя имеются доводы, которые говорят в его пользу.)

В случае применения моноэнергетичных источников излучения доза, поглощенная в веществе, может быть относительно легко рассчитана с достаточным приближением. Как указывалось в п. 2. 22, мощность излучения, испускаемого ускорителем, определяется произведением величины высокого напряжения на ток ускоренных частиц. Тот же результат получится, если мы просуммируем все энергии отдельных ускоренных частиц, которые выходят из ускорителя в 1 сек. Если используется отклоняющая система, то с помощью простых методов можно установить, по какой поверхности распределяется энергия. При этом, если известна скорость транспортирования материалов или время, в течение которого материал находится под облучением, можно рассчитать, какая часть полной энергии излучения проходит через поверхность подлежащего облучению образца. Зная энергию падающего излучения, плотность облучаемого вещества и проникающую способность, можно определить объем, в котором поглощается излучение. Умножив удельный вес вещества на этот объем, получим массу вещества, в котором поглощается полная энергия излучения, а зная массу и поглощенную энергию излучения, определим дозу.

Так как практически обычно только часть энергии излучения, падающего на поверхность образца, поглощается в нем, то необходимо вводить некоторый поправочный коэффициент.

В каких бы единицах ни была выражена доза, она всегда может быть представлена в виде энергии, относящейся к единице веса (например, рад или ватт на грамм). Ниже приведены примеры типовых расчетов.

2. 25. Примеры расчетов

Пример 1

Исходные данные: пластмассовые пластины должны быть облучены дозой 10 *Мфэр*.

Материал: пластины из полиэтилена; размеры: толщина 4 мм, ширина 36 см, длина образца 50 см. Плотность 0,98 г/см³. Скорость ленты транспортера 0,2 см/сек. Ширина поля радиации 38 см.

Требуется определить: 1) вид излучения; 2) энергию частиц; 3) интенсивность излучения.

Ответ на первый вопрос: электронное излучение. Ответ на второй вопрос: необходимая энергия частиц при симметричном распределении ионизации по глубине

$$E = \frac{dq}{\alpha}; \quad E = \frac{0,4 \cdot 0,98}{0,33} = 1,2 \text{ Мэв},$$

где E — энергия электронного излучения; d — толщина, см; q — плотность, г/см³; α — удельная массовая плотность для электронного излучения с энергией 1 Мэв.

Ответ на третий вопрос: интенсивность излучения 1 *Мфэр* = 8,3 *вт·сек/г*. Тогда 10 *Мфэр* = 83 *вт·сек/г*.

Количество транспортируемого материала в единицу времени: $0,2 \cdot 38 \cdot 0,4 \cdot 0,98 = 3 \text{ г/сек}$.

Необходимая мощность излучения (при использовании только 80%)

$$N_s = \frac{83 \cdot 3}{0,8} = 310 \text{ вт}.$$

Так как напряжение $U = 1,2 \text{ Мв}$, то требуемый ток частиц будет равен

$$I = \frac{N_s}{U} = \frac{310}{1,2 \cdot 10^6} = 250 \text{ мка}.$$

Разогрев материала

Удельная теплоемкость 0,3 кал/г.

Падающая энергия 83 *вт·сек/г* $\approx 20 \text{ кал/г}$ (1 *вт·сек* = 0,239 кал).

Возрастание температуры $\Delta T = \frac{20}{0,3} = 66,5^\circ \text{С}$.

Если материал поступает в зону облучения с температурой 20° С, то после облучения температура может повышаться до 86,5° С (без учета теплоотвода. -- Ред.).

Производительность установки

При непрерывной подаче пластин можно облучить $0,2 \cdot 3600 = 720 \text{ см/ч}$, что соответствует примерно 10 кг материала за 1 ч.

Пример 2

Какую энергию должны иметь электроны, чтобы можно было стерилизовать небольшой стеклянный сосуд (диаметр 2 см, толщина стенок 1,5 мм), наполненный наполовину водным раствором?

Размер, см	Материал	Плотность г/см ³	Массовая толщина г/см ²
А) 0,15	Стекло	2,5	0,375
В) 0,85	Раствор	1,1	0,935
<hr/> А + В			1,310

Минимальная энергия частиц $E = \frac{1,31}{0,33} \approx 4$ Мэв.

Пример 3

Имеется ускоритель на 1,5 Мэв, мощность излучения 2,5 квт. Нужно стерилизовать порошок (средняя плотность 1,2 г/см³), помещенный в плоские пластмассовые пакеты. Экспериментально установлено, что доза 1 мрад = 10 вт·сек/г обеспечивает стерилизацию порошка. Какое количество можно стерилизовать за час?

Толщина каждого пакета

$$d = \frac{1,5 \cdot 0,33}{1,2} = 0,41 \text{ см.}$$

При длине пакетов 8 см их удобно пропускать через зону радиации шириной 34 см по четыре пакета в ряд.

Размеры пакета: 5,5 × 8,0 × 0,4 см. В каждый пакет помещают 20 г порошка.

$$\text{Рабочая поверхность } S = \frac{20}{1,2 \cdot 0,4} = 41,5 \text{ см}^2.$$

Какова должна быть скорость транспортера?

Мощность генератора 2,5 квт (при напряжении 1,5 Мв электронный ток, следовательно, равен 1,68 ма) используется на 80%. Таким образом, для стерилизации может быть использована мощность 2 квт. При дозе 1 мрад можно облучить

$$\frac{2000}{10} = 200 \text{ г/сек.}$$

Массовая толщина пакета $d_m = 0,4 \cdot 1,2 = 0,48$ г/см². Ширина зоны радиации 34 см. Тогда скорость транспортной ленты

$$v = \frac{200}{0,48 \cdot 34} = 12,3 \text{ см/сек.}$$

При этих условиях можно стерилизовать за час $0,200 \cdot 3600 = 720$ кг порошка.

2. 26. Экономические оценки

Для промышленного использования источников излучения решающее значение имеет экономичность используемых методов. Согласно вышеизложенному, при правильных размерах объекта облучения производительность источника, т. е. количество вещества, которое может быть обработано в единицу времени, определяется мощностью источника радиации. Для экономической оценки необходимо производительность установки сопоставить с затратами на капитальные вложения, обслуживание и на текущий ремонт.

Предполагая использовать излучение для определенных технологических процессов (например, для стерилизации или обработки пластмассовых образцов), необходимо прежде всего установить, будет ли достигаемый эффект оправдывать в экономическом отношении затраты на его осуществление. Поэтому при сравнении различных источников радиации надо учитывать и их производительность, и необходимые для их использования затраты. При определении затрат следует учитывать не только покупную цену источника излучения, но и расходы, связанные со строительством помещения и обеспечением необходимых мер безопасности. Если с этих позиций произвести расчет стоимости эксплуатации генератора Ван-де-Граафа, то, исходя из современного уровня развития техники облучения и существующих цен, можно получить зависимость стоимости облучения от величины требуемой дозы (рис. 2. 11). При этом предполагается, что параметры установки обеспечивают 100%-ное использование энергии излучения для получения желаемого эффекта. В приведенную стоимость включены расходы по амортизации, строительству, обслуживанию, эксплуатации. В общем стоимость 1 кг облученного вещества будет ниже при использовании более мощных ускорителей, хотя капитальные затраты при этом возрастут.

Сопоставляя затраты с преимуществами, связанными с применением излучения, можно найти пути экономически оправданного использования излучения в промышленных процессах. Стимул

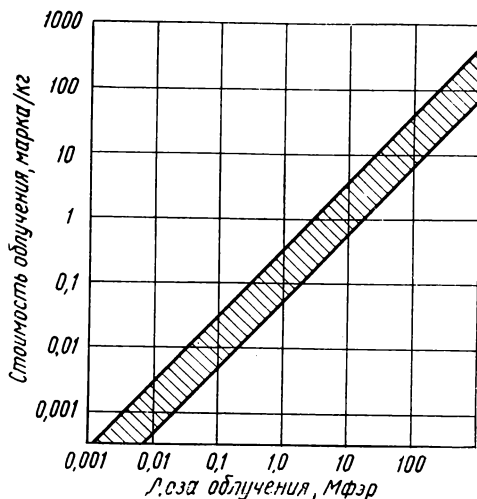


Рис. 2. 11. Зависимость стоимости облучения с помощью генератора Ван-де-Граафа от дозы облучения.

к использованию этих необычных методов будет возрастать по мере того, как в процессе технического прогресса стоимость излучения, отнесенная к единице мощности, будет понижаться. Можно также ожидать появления новых методов использования излучения, которые приведут к уменьшению величины дозы, требуемой для достижения данного эффекта. Все это будет повышать экономичность радиационных методов. Радиационная технология развивается в обоих направлениях. Конструкторы стремятся к созданию мощных ускорителей при наименьших затратах, но с большей надежностью при эксплуатации. В радиационной химии и химической технологии продолжаются поиски новых радиационных методов.

2.27. Пути развития

Исторически развитие ускорителей было вызвано требованиями ядерной физики и высоковольтной техники. Для исследований по ядерной физике в интервале энергий 0,5—10 Мэв существенное значение имеют высокая стабильность высоковольтного напряжения и возможность приспособить ускоритель к решению специальных физических проблем. В настоящее время электростатический генератор Ван-де-Граафа обычно применяется для получения ускоренных элементарных частиц, например электронов, протонов или дейтронов с энергиями 2, 3, 4 или 6 Мэв. Могут также ускоряться частицы большей массы и с различными (не единичными) зарядами. В настоящее время возможно получение с помощью ускорителей на постоянном напряжении частиц более высокой энергии (так называемые тандем-ускорители). Оказывается возможным достичь удвоения или утроения энергии частиц без повышения высоковольтного напряжения на ускорителе. Для исследовательских целей все большее значение приобретают устройства, с помощью которых можно получать управляемые импульсы частиц однородной энергии. Так, например, с помощью пульсирующего ионного тока можно получать импульсы нейтронов, которые используются для возбуждения атомного реактора в подкритическом режиме или для проведения различных измерений по нейтронной физике. Эти нейтроны могут также использоваться и для активационного анализа.

Возможность точно регулировать энергию и интенсивность излучения, получаемого с помощью генератора Ван-де-Граафа, позволяет применять этот ускоритель как калибровочный источник радиации для дозиметрии.

2.3. ЛИНЕЙНЫЙ УСКОРИТЕЛЬ

2.31. Принцип работы линейного ускорителя на бегущей волне

Линейный ускоритель на бегущей волне отличается от других типов ускорителей, таких, как циклотрон, синхротрон и бетатрон, тем, что частицы, ускоряясь, движутся в нем по прямой линии,

а не по спирали или круговой орбите. В качестве радиочастотного источника мощности часто используется либо очень мощный магнетрон, либо магнетроны умеренной мощности, работающие на волне длиной около 10 см, сигналы от которых усиливаются одним или несколькими клистронными усилителями. Пиковая мощность в импульсе, генерируемая этим устройством, составляет несколько мегаватт, а длительность используемых импульсов равна нескольким микросекундам. Эти радиочастотные импульсы энергии поступают через прямоугольный волновод на вход ускорителя. Последний представляет собой секционированный цилиндрический волновод, часто гофрированный, в котором индуцированная электромагнитная волна распространяется вдоль его оси.

Электроны, испускаемые электронной пушкой, инжектируются в гофрированный волновод со скоростями, составляющими 40—50% скорости света, и затем ускоряются аксиальной компонентой электрического поля радиочастотной волны. Первая секция гофрированного волновода является фокусирующей секцией, рассчитанной таким образом, что электроны под действием фокусирующих сил собираются в группы. Фазовая скорость электромагнитной волны на входе ускорителя уменьшается до величины скорости инжектированных электронов и после этого прогрессивно увеличивается; так же увеличивается и скорость электронов. Сгустки электронов, которые вначале локализованы на гребне волны, испытывают постоянное действие ускоряющей силы.

Электроны приобретают энергию за счет расходования энергии бегущей электромагнитной волны и достигают скорости, приблизительно равной скорости света, на коротком пути. С этого момента возрастание энергии электронов, очевидно, происходит скорее за счет увеличения массы электрона, чем за счет увеличения скорости. В таких условиях помехи, связанные с объемным зарядом, дефокусирующими компонентами радиочастотной волны, действием магнитного поля Земли и другими причинами, незначительны, и, таким образом, электроны могут легко проходить всю систему ускоряющего волновода. В первой части ускорителя, где скорость электрона изменяется быстро, имеется аксиальное фокусирующее магнитное поле, но из-за релятивистского увеличения массы это поле может быть снято через очень короткое расстояние.

2.32. Электронный линейный ускоритель с бегущей волной на 4 Мэв

Линейные ускорители могут быть сконструированы для работы с энергией вплоть до 10 Мэв и выходной мощностью несколько киловатт или с еще большей энергией, но с меньшей мощностью. Ниже рассмотрен конкретный ускоритель этого типа на 4 Мэв (рис. 2. 12), принадлежащий Муллардовской лаборатории (Англия). Он состоит из нескольких основных агрегатов.

1. **Линейный ускоритель.** В установку входит электронная пушка, инжектирующая электроны внутрь секции волновода, по которой проходят бегущие электромагнитные волны. Ускоренные электроны обладают такой же энергией, которая приобретается при прохождении электростатического потенциала 4 Мв. Главной особенностью линейного ускорителя является как раз то, что в системе не имеется такого рода потенциалов и, следовательно,

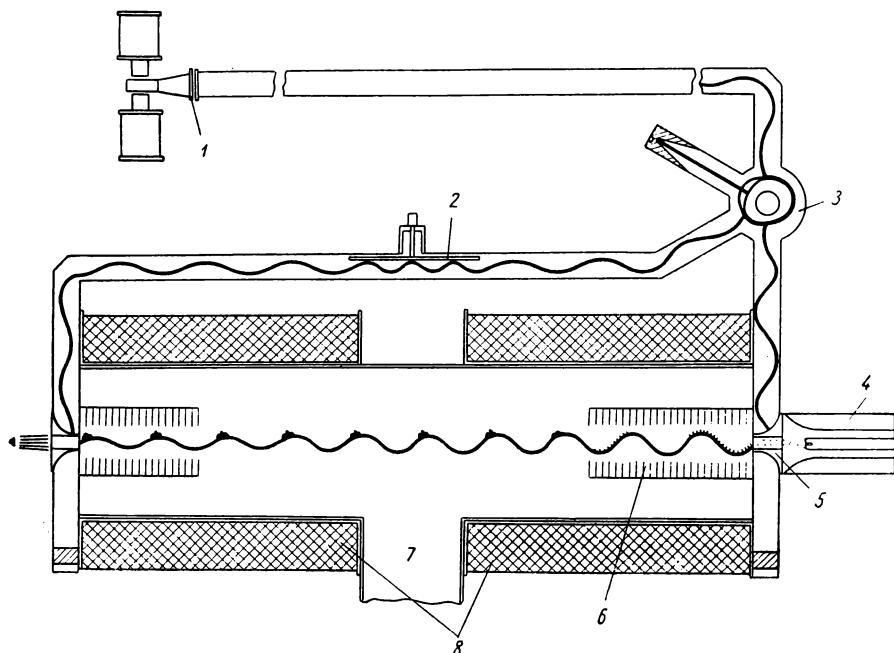


Рис. 2. 12. Схема линейного электронного ускорителя Муллардовской лаборатории на бегущей волне:

1 — магнетрон; 2 — волновод; 3 — мост обратной связи; 4 — электронная пушка; 5 — заслонка; 6 — коническая гофрированная направляющая система; 7 — откатка; 8 — фокусирующие катушки.

не существует проблем изоляции и создания установок для получения высокого напряжения. Пучок электронов высокой энергии направляется соответствующими системами фокусировки, отклонения и развертки и выводится через тонкое металлическое окошко. Ускоряющие электромагнитные волны генерируются с помощью микроволнового магнетронного генератора, помещенного в одном из блоков ускорителя. Этот блок окружен защитой от радиации.

2. **Модулятор.** Назначение модулятора — создавать короткие импульсы электрической энергии, которые поступают в микроволновый генератор.

3. **Пульт управления.** Здесь сосредоточено оборудование, которое выполняет все функции контроля и дистанционного управле-

ния, а также расположены индикаторы работы различных приборов техники безопасности. Вмонтированный в пульт осциллограф служит для наблюдения за формой электромагнитной волны в различных частях ускорителя. Пульт расположен в помещении, защищенном от действия радиации.

4. Стеллажи с источниками питания. Различные источники питания ускорителя располагаются на стеллажах, стоящих на полу, спроектированных так, чтобы облегчить монтаж и проверку блоков.

5. Вакуумное оборудование и автоматика защитного действия. Эта часть установки содержит необходимые контакты, источники питания постоянного напряжения и защитные контуры, связанные с вакуумным оборудованием (ускоритель обслуживается стандартным вакуумным насосом). Наличие автоматических предохранительных приборов для защиты всех частей системы от повреждений, вызываемых неправильной эксплуатацией, неисправностью в цепи электропитания или нарушением водяного охлаждения, обеспечивает возможность непрерывной работы. Нить накала электронной пушки и магнетрон можно легко и быстро заменить без потери основного вакуума. Компоновка оборудования отвечает всем необходимым требованиям и сводит к минимуму стоимость защиты. Установка может быть отключена при срабатывании любого контрольного прибора. Все устройство размещено на тележке, что делает установку транспортабельной. С помощью ускорителя можно получать электроны, рентгеновы лучи или нейтроны.

Получение излучения с помощью линейного ускорителя для целей промышленного облучения имеет ряд существенных преимуществ перед использованием радиоактивных изотопов:

1. Производительность ускорителя можно точно контролировать, а излучение выключать по желанию.

2. Малые размеры основной части линейного ускорителя (у мюллардовского ускорителя на 4 Мэв она проходит через стандартную дверь, рис. 2.13) сокращают до минимума стоимость защитных экранов.

3. Радиоактивный источник рассеивает излучение во всех направлениях, что затрудняет его экономичное использование. Выходной пучок линейного ускорителя может быть отклонен с помощью магнитов и развернут для обработки требуемой поверхности с минимумом потерь.

4. Из-за высокой мощности электронного пучка время обработки с помощью линейного ускорителя меньше, чем с помощью самых мощных из существующих радиоактивных источников.

Полезность применения линейного ускорителя можно считать установленной. В США одиннадцать нефтяных компаний уже используют радиацию в своих исследованиях, линейные ускорители на 4 Мэв поставляются и английским нефтяным компаниям.

Этот тип ускорителя начинает находить применение и в промышленных процессах. Использование радиации при ее нынешней стоимости уже оправдано с промышленной точки зрения в тех случаях, когда: а) требуемые дозы невелики; б) изменение, вызываемое радиацией, существенно и специфично и в) стоимость

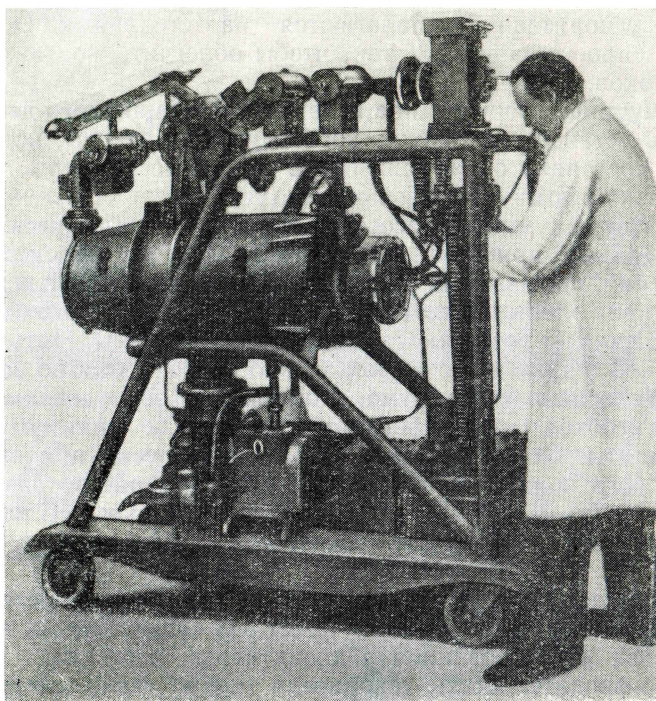


Рис. 2. 13. Общий вид электронного линейного ускорителя на бегущей волне на 4 Мэв.

исходного вещества настолько высока, что дополнительная стоимость радиации вполне оправдывается улучшенным качеством конечного продукта или удобством обработки.

При дальнейшем развитии радиочастотных источников, вероятно, настолько сократится стоимость линейного ускорителя, что использование радиации будет экономически выгодным даже при низкой стоимости сырья.

2. 33. Экономические оценки

Единицей дозы облучения является рад. Он определяется как доза, соответствующая поглощению энергии 100 эрг на 1 г облучаемого вещества.

С помощью линейного ускорителя, имеющего выходную мощность 1 квт, можно обрабатывать 360 кг продукта в час дозой

1 *Мрад*. Легко показать, что 1 *кюри* радиоактивного вещества например Co^{60} , выделяет энергию, эквивалентную 15 *мвт*. Таким образом, линейный ускоритель на 4 *Мэв* с выходной мощностью 850 *вт* эквивалентен примерно 100 000 *кюри* Co^{60} при 50%-ной эффективности использования γ -радиоактивности источника. Стоимость Co^{60} , имеющего период полураспада 5,3 года, составляет, например, в США 2—5 долл. за 1 *кюри*.

Величины необходимых доз изменяются в очень широких пределах в зависимости от характера процесса: например, от таких низких, как 0,02 *Мрад* (для дезинфекции с целью уничтожения насекомых), до 120 *Мрад* (для получения поперечных связей в полистироле).

Толщина материала, который может обрабатываться, зависит от энергии электронного пучка. При единичной плотности материала электроны с энергией 4 *Мэв* проникают на глубину 1,5 *см* при облучении с одной стороны и на 5 *см* — при облучении с двух сторон. Эффективность использования излучения изменяется в пределах от 90% при облучении плоских полиэтиленовых пленок до 30% при облучении образцов иной формы. Рассчитано, что с помощью линейного ускорителя мощностью 1 *квт* можно обработать в час 960 *м* полиэтиленовой пленки (ширина 30,5 *см* и толщина 0,013 *см*) или 150 *м* полиэтиленовой трубки (внешний диаметр 2,54 *см*, толщина стенки 0,32 *см*). Расходы на эксплуатацию такого ускорителя с учетом расходов на амортизацию, капитальный ремонт, текущий ремонт, заработную плату операторов и потребление электроэнергии составляют примерно 3 *фл. ст/ч* из расчета 16-часового рабочего дня.

2. 34. Заключение

Преимущества использования линейного ускорителя в промышленности и для научных исследований очевидны. Как источник электронов высокой энергии он имеет колоссальный выход. В отличие от изотопных источников ускоритель может производить излучение различных видов. При использовании надлежащей мишени с помощью линейного ускорителя, кроме электронов, можно также получать рентгеновы лучи или нейтроны. Экономические оценки для линейного ускорителя с учетом капитальных затрат, амортизации и эксплуатационных расходов весьма благоприятны; к этому надо добавить, что ускоритель надежен в работе.

2.4. РЕАКТОРЫ И РАДИОАКТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

В этом разделе будут даны некоторые рекомендации о промышленном применении радиоактивных источников, получаемых с помощью ядерных реакторов,

Активные зоны реакторов излучают, кроме γ -радиации, еще и нейтроны, ценность которых при использовании в химических процессах сомнительна¹. Тем не менее этот тип излучения также будет рассмотрен.

2.41. Ядерные реакторы

В результате ядерной цепной реакции деления урана или плутония в реакторах устанавливается постоянный поток нейтронов. В то время как нейтроны и энергия, освобождаемые при каждом расщеплении атома, используются или для производства электро- и тепловой энергии, или для создания плутония, или для осуществления иных ядерных реакций, осколки деления накапливаются в виде отходов. По мере своего накопления осколки деления поглощают нейтроны и уменьшают число делящихся атомов, тем самым «отравляя» реактор. По этой причине тепловыделяющий элемент (ТВЭЛ) периодически извлекают из реактора и оставшееся в нем ядерное топливо очищают от осколков до первоначальной степени чистоты. Удаляемые таким образом продукты деления являются совокупностью элементов, относящихся к середине периодической таблицы. Большинство из них — радиоактивные изотопы, которые, испуская β - и γ -радиацию, превращаются в стабильные элементы. Многие изотопы имеют очень короткие периоды полураспада. Ряд изотопов распадается наполовину примерно за год. В настоящее время возможно получение ТВЭЛ, в которых ядерное топливо используется до такой степени, когда уже экономически невыгодно вновь восстанавливать и выделять делящиеся вещества. Продукты деления в таком случае можно было бы оставлять в оболочке и, применяя довольно простую технику перемещения отработанных элементов из зоны реакции, использовать их еще раз как источники радиации очень высокой активности. Применение таких отработанных элементов в промышленности помогло бы разрешению проблемы удаления и использования радиоактивных отходов.

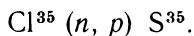
Большинство из опубликованных работ о действии радиации на полимеры основывается на использовании атомных реакторов, в частности ВЕРО (Харуэлл) и ок-ридджского в Теннесси (реакторы на медленных нейтронах с графитом в качестве замедлителя). Эти реакторы работают на постоянной мощности, и помещенные в них образцы могут подвергаться облучению в очень широком диапазоне выдержек — от нескольких минут до нескольких месяцев. Однако имеется ряд серьезных ограничений в применении атомного реактора для таких исследовательских целей. Интенсивность радиации в отличие от накопленной дозы не может легко изменяться. Размер и форма образцов, с которыми можно производить манипуляции, часто строго ограничены, и температурные

¹ Использование нейтронов для воздействия на химические процессы и структуру веществ в ряде случаев весьма перспективно. — *Прим. ред.*

условия эксперимента при облучении могут изменяться только с большим трудом. Однако, возможно, основным возражением против применения реактора для исследований в радиационной химии является нестандартность эффективной дозы, которая варьирует не только от реактора к реактору, но также и в каждом реакторе от места к месту и даже зависит от природы образца и от других образцов, которые находятся в непосредственной близости от исследуемого объекта. Эти трудности не позволяют использовать атомный реактор для таких фундаментальных исследовательских целей, как выяснение механизма реакций. Но использование реакторов для облучения позволяет накапливать очень большие дозы, и если облучение производится все время при одинаковых условиях, то можно оценить влияние радиационной дозы на физические и химические свойства образца.

Радияция, которая воздействует на образец, помещенный в реактор, состоит из быстрых и медленных нейтронов и γ -лучей. Как правило, известно мало данных о потоках быстрых нейтронов и γ -квантов в реакторе, но поток медленных нейтронов очень удобно мониторировать, например помещая в реактор в качестве «свидетеля» очень маленький кусок кобальтовой проволоки, активность которой измеряется после облучения. При облучении полимеров на реакторе ВЕРО величины доз выражаются через «котловую», или C , единицу, которая определяется как интегральный поток медленных нейтронов, равный 10^{17} нейтр/см² вместе с сопутствующими им быстрыми нейтронами и γ -квантами. Так как отношение потоков быстрых нейтронов и γ -квантов к потоку медленных нейтронов изменяется от точки к точке в реакторе, то, чтобы получить согласующиеся результаты, необходимо облучение производить всегда в данной малой области. Для выражения котловой единицы в мегарадах образцы, облученные в реакторе, сравнивались с такими же образцами, подвергнутыми действию γ -излучения от кобальтового источника известной мощности. Для полиизобутилена, полиметилметакрилата и полиэтилена эквивалент котловой единицы оказался лежащим в диапазоне от 43 до 50 Мрад. Однако необходимо иметь в виду, что эти численные эквиваленты, полученные при данном способе сравнения эффектов действия излучения на образцы, не являются абсолютными. Во-первых, получаемый эффект может быть как функцией полной дозы, так и функцией мощности дозы. Во-вторых, относительная эффективность излучения реактора и Co^{60} могут зависеть от частных свойств используемого образца. И, наконец, в-третьих, совершенно ясно, что γ -эквивалент котловой единицы зависит от химического состава облучаемого объекта, который определяет количество энергии, поглощенной при воздействии различных компонентов излучения реактора. Медленные нейтроны взаимодействуют с атомами водорода, и в результате ядерной реакции $\text{H}(n, \gamma)\text{D}$ возникает проникающее γ -излучение с энергией 2,17 Мэв. В случае малых по размеру образцов будет поглощаться лишь небольшая часть этой

радиационной энергии вследствие ее высокой проникающей способности. Для органических веществ, содержащих только атомы углерода, водорода и кислорода, вкладом медленных нейтронов в полную дозу можно, следовательно, пренебречь. Для других элементов, имеющих большое сечение захвата, вклад медленных нейтронов в поглощенную энергию будет значительным за счет реакций типа



Изотоп Cl^{35} , составляющий 75,4% всего количества атомов хлора, захватывает нейтрон и испускает протон, превращаясь в S^{35} . Испущенный протон производит интенсивную локальную ионизацию, которая значительно увеличивает эффект, вызываемый радиацией в облучаемом веществе.

Быстрые нейтроны теряют свою энергию главным образом при соударениях с атомами водорода, так как массы этих двух частиц равны. Часть излучения котла, которая представляет собой поток быстрых нейтронов, можно, следовательно, рассматривать как источник внутренней высокоэнергетичной протонной радиации.

Для данного потока быстрых нейтронов вклад протонного компонента будет зависеть от количества водорода в облучаемом образце. Например, политетрафторэтилен $(\text{CF}_2)_n$ не содержит водородных атомов и γ -доза, эквивалентная одной котловой единице (как это определялось выше), для него будет меньше, чем для полиэтилена.

Только γ -кванты очень высокой энергии способны взаимодействовать с ядрами, и в атомном реакторе главным результатом действия γ -квантов является образование электронов за счет комптоновского рассеяния и в гораздо меньшей степени — за счет фотопоглощения и образования пар. Число испущенных электронов почти целиком зависит от числа электронов, присутствующих в образце, а не от его химической структуры. Это обстоятельство весьма благоприятно с экспериментальной точки зрения для использования γ -излучения при исследованиях радиационного воздействия на органические вещества.

Сисмэн и Бопп приводят данные для ок-риджского реактора с графитовым замедлителем. Отношения тепловых (менее $1/_{30}$ эв), надтепловых (от $1/_{30}$ эв до 1 Мэв), быстрых (более 1 Мэв) нейтронов и γ -фотонов составляют: 1 : 0,6 : 0,04 : 0,5.

Сворский и Бэртон приводят следующие данные об энергии, поглощаемой при 20° С в полиэтилене (кал/г·сек):

$$\text{C: } 4,6 \cdot 10^{-4};$$

$$\text{H: } 75 \cdot 10^{-4}.$$

Для 1 г полиэтилена поглощенная энергия, следовательно, равна $14,7 \cdot 10^{-4}$ кал/г·сек, или $61,5 \cdot 10^3$ эрг/г·сек, или 615 рад/сек.

Таким образом, при суточной выдержке в реакторе достигается доза, равная 53,2 *Мрад*.

Большинство данных по облучению на ок-риджемском реакторе выражается в единицах *nvt*, где *n* — число нейтронов, диффундирующих в среде в единице объема; *v* — их скорость; *t* — время облучения.

В реакторах, в которых в качестве замедлителя используется тяжелая вода, отношение потоков медленных и быстрых нейтронов и γ -фотонов для данной мощности будет очень сильно отличаться от таких же отношений для реактора с графитовым замедлителем, и мегарадный эквивалент для данного потока медленных нейтронов будет значительно изменен. Шапиро (Charipo) сравнивал относительный радиационный эффект данного потока медленных нейтронов для реактора ВЕРО и французского тяжеловодного реактора ЗОЕ. Поток нейтронов 10^{17} *нейтр/см²* в реакторе ЗОЕ эквивалентны дозы от 7,5 до 11 *Мрад* на мощности 10 *квт* и 4,5—8,0 *Мрад* на мощности 100 *квт*¹. Это подчеркивает значение γ -составляющей в излучении графитового реактора.

Для реактора, охлаждаемого водой, Чарлзби (Charlsby) рассчитал соответствующие вклады в поглощенную энергию при облучении потоком 10^{17} *т. нейтр/см²* (сюда же вошли $0,48 \cdot 10^{17}$ быстрых нейтронов с энергией 0,5 *Мэв* и $2,1 \cdot 10^{17}$ γ -фотонов с энергией 2 *Мэв*), двух различных веществ:

	Алкилбензол (мол. вес 250), $\times 10^{17}$ <i>рад</i>	Вещество А*, $\times 10^{17}$ <i>рад</i>
Тепловые нейтроны	10,5	5
Быстрые нейтроны	8,0	4
γ -Кванты	9,0	9
И т о г о	27,5	18

* Смесь дифенилоксида и дифенила.

Вклад тепловых нейтронов² объясняется реакцией Н (*n*, γ) D; γ -кванты имеют энергию 2,17 *Мэв*. Их вклад в радиационные изменения будет заметным только для больших образцов, состоящих из водородсодержащих веществ.

2. 42. Использование атомного реактора для радиационной обработки материалов

Радиационную обработку материалов можно производить в энергетических реакторах (как побочный процесс) либо в реакторах, специально оборудованных для этих целей. Основные трудности лежат в области чисто инженерных проблем, связанных с техникой облучения, извлечения и других операций и возможным радиоактивным загрязнением конечного продукта.

¹ С учетом современного значения $G = 15$ для ферросульфатного дозиметра эти данные должны быть уменьшены на 28%.

² При облучении водных растворов и углеводородов. — Прим. ред.

В графитовом реакторе ВЕРО (с мощностью 6 Мвт) поток медленных нейтронов равен $1,5 \cdot 10^{12}$ нейтр/см²·сек. Следовательно, интегральный поток 10^{17} нейтр/см² накапливается примерно за 17 ч. Если предположить, что загрузочное устройство позволяет одновременно облучать 1 м³ материала, то полная использованная энергия в сутки для облучения углеводов с плотностью 1 г/см³ равна $10^6 \cdot 70 \cdot 10^6$ г·рад, или около 200 квт·ч. Это только небольшая часть полной суточной энергии 144 Мвт·ч. Она определяется чисто инженерно-конструкторскими проблемами введения и выведения больших масс вещества без значительного снижения эффективности работы реактора как источника энергии. Серьезной проблемой является также обеспечение необходимой защиты. Если имеется в виду обработка только углеводов, то не возникает (во всяком случае теоретически) каких-либо серьезных помех работе реактора, так как подлежащие облучению углеводороды могут выполнять функцию замедлителя. Однако трудности сочетания в одном месте химического завода с его непрерывной сменой вещества и силовой установки, которая требует для эффективной работы стабильных условий эксплуатации, делают такой проект малопривлекательным. Еще одна трудность связана с тем, что из-за возможного наличия примесей, способных захватывать нейтроны, будет уменьшаться эффективность реактора, а сами облученные материалы могут стать радиоактивными.

Имеется предложение вводить материалы, подлежащие облучению, в защитное устройство реактора, где радиация все равно тем или иным способом поглощается и теряется. Уровень радиации в этом случае будет много меньше, но будет меньше и помех для нормального функционирования реактора. Более того, поток медленных нейтронов можно было бы использовать для облучения, применяя кадмиевую защиту, которая поглощает нейтроны и испускает γ -кванты. Это не только увеличило бы уровень полезной радиации, но и сократило бы опасность появления наведенной радиоактивности в продукте. Для такого использования радиации реактора необходимы соответствующие изменения в конструкции защиты и конвейерная автоматическая система подачи образцов. Это, конечно, увеличивает стоимость установки.

2.43. Отработанные ТВЭЛ

После удаления из активной зоны отработанные ТВЭЛ (рис. 2. 14 и 2. 15), обладающие высокой радиоактивностью, определенное время «охлаждаются», причем энергия, испускаемая ими в это время, равна приблизительно половине полной энергии γ -излучения, испускаемого радиоактивными изотопами.

Уайльд и Райт изучали возможность использования таких стержней для целей облучения.

При соответствующей геометрии облучения они получали уровни доз порядка нескольких сот рентген в минуту.

Исходя из существования эксплуатационной программы выдержки ТВЭЛ, подсчитали, что реактор, работающий на мощности 100 Мвт , может дать $30 \text{ т} \cdot \text{Мрад}$, или приблизительно $100 \text{ квт} \cdot \text{ч}$ γ -радиации в день, т. е. $4 \cdot 10^{-5}$ полной энергии, высвобождаемой в день. При улучшенной конструкции и расположении ТВЭЛ возможно значительное (вплоть до $500 \text{ т} \cdot \text{Мрад}$ в день) увеличение γ -дозы. Можно ожидать, что будущие реакторы электрической мощностью 240 Мвт (это соответствует примерно 960 Мвт ядерной энергии) дадут возможность получать $2200 \text{ т} \cdot \text{Мрад}$ γ -радиации в день, или $6000 \text{ квт} \cdot \text{ч}$. При этом мощность дозы может составить $2 \cdot 10^4 \text{ р/мин}$.

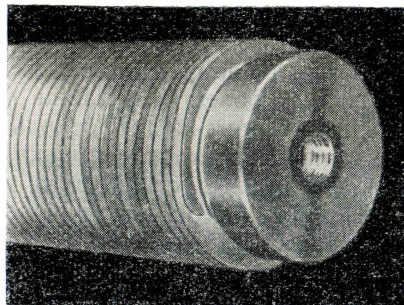


Рис. 2. 14. Деталь ТВЭЛ.

Использованию отработанных ТВЭЛ в качестве источника радиации мешает то, что в результате радиоактивного распада меняется интенсивность излучения. Преодолеть это препятствие

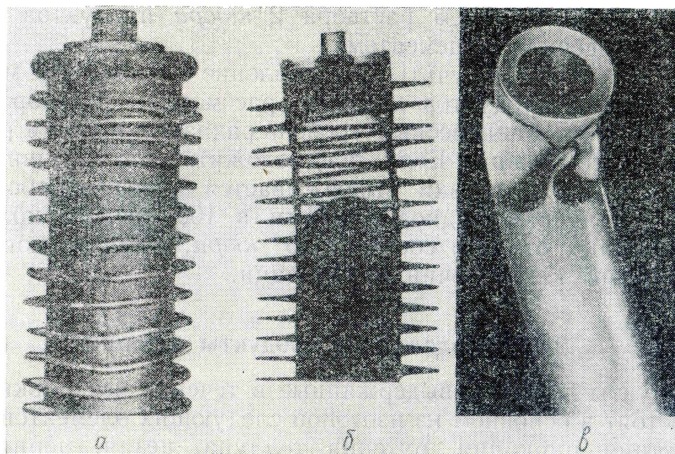


Рис. 2. 15. Отработанный ТВЭЛ, извлеченный из реактора раньше положенного времени из-за дефектов:

а — оболочка повреждена; *б* — радиография показывает, что оболочка расширилась больше, чем уран; *в* — повреждение в результате повторного нагревания и охлаждения.

можно было бы или путем регулярной доставки свежих ТВЭЛ, или автоматическим перемещением облучаемых образцов. Реализация этой потенциальной возможности использования атомных энергетических реакторов могла бы существенно улучшить их экономичность.

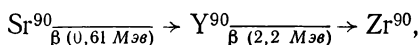
2.44. Радиоактивные отходы

Отработанные ТВЭЛ подвергаются химическому воздействию с целью выделения плутония, после чего остаются продукты деления в виде радиоактивной жидкости с низкой удельной активностью, составляющей, возможно, до 50 *кюри/л*. Стоимость использования таких разбавленных отходов в качестве источников радиации определяется стоимостью перевозки и защиты больших радиоактивных объемов, а также мероприятий по замене источников. Радиоактивные жидкие отходы могут быть сконцентрированы выпариванием, а транспортировка твердых радиоактивных источников является более легкой. Если только не предусматривается долгое выдерживание отработанных ТВЭЛ, то при использовании радиоактивных отходов для радиационных целей будет наблюдаться быстрый спад в интенсивности излучения. С другой стороны, при длительном выдерживании отработанных ТВЭЛ доступные интенсивности радиации будут много меньше. При стоимости концентрирования от 6 центов до 0,3 долл. за 1 *кюри* использование выделенных продуктов деления может оказаться практически более выгодным, несмотря на их более высокую стоимость. Для удобства транспортировки и облегчения монтажа облучателей можно использовать радиоактивные продукты, замешанные с бетоном. В Аргоннской национальной лаборатории (США) такие источники формуруются смешиванием раствора 2 *кюри* продуктов деления годичной выдержки с цементом.

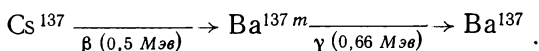
Для того чтобы получить представление о возможном масштабе использования продуктов деления, рассмотрим реактор мощностью 1000 *Мвт*. Равновесный уровень радиации в таком реакторе составляет 10^{10} *кюри*. Если предположить, что активная зона реактора после выгрузки выдерживается перед обработкой до спада величины радиоактивности в 100 раз, то количество радиоактивных отходов составит 10^8 *кюри*, которые могут быть использованы как источники радиации.

2.45. Разделенные продукты деления

Продукты деления, выдержанные в течение нескольких месяцев, состоят в основном из изотопов следующих элементов: стронция, иттрия, циркония, рутения, теллура, цезия, церия и прометия. Два основных продукта деления с длинными периодами полураспада — это Sr^{90} и Cs^{137} . Схемы их распадов выглядят так:



$$T_{1/2} = 19,9 \text{ лет}, \quad T_{1/2} = 61 \text{ ч}$$



$$T_{1/2} = 33 \text{ года}, \quad T_{1/2} = 2,6 \text{ мин}$$

После 70-дневного выдерживания стронций составляет 5,4% оставшихся продуктов деления. Sr^{90} не испускает γ -лучи, и, следовательно, проблема защиты от его излучения значительно упрощается. При той же выдержке Cs^{137} составляет 4,5% всех продуктов деления. Однако в этом случае интерес представляют γ -лучи и их относительно низкая энергия, что является преимуществом Cs^{137} по сравнению с Co^{61} , так как облегчается устройство защиты. γ -Радияция, испускаемая Cs^{137} , соответствует мощности $3,91 \cdot 10^{-3}$ *вт/кюри*. При полном использовании излучения 1 *кюри* цезия можно получить (за сутки. — *Ред.*) дозу 1 *Мрад* в 33,8 г материала. 1 *Мкюри* цезия дает 3,91 *квт* радиационной мощности, большая часть которой может быть использована при надлежащей конструкции камеры облучения. Маловероятно, однако, что такие мощные источники будут доступны для промышленных целей в ближайшие несколько лет. Стоимость источника может составлять от 100 тыс. до 500 тыс. ф. ст. за 1 *Мкюри* (что соответствует 1,4 *т.Мрад/ч*). К этому надо добавить стоимость монтажа и повышение стоимости установки за счет амортизации источника, составляющее 2% начальной стоимости. Если стоимость 1 *кюри* Sr^{90} будет такого же порядка, его использование в промышленности, вероятно, окажется более целесообразным из-за высокого выхода энергии на 1 *кюри* и простоты защиты от чистого β -излучения. Однако для обработки образцов толщиной более 1,5 *см* необходимо γ -излучение с его большей проникающей способностью.

В табл. 2.2 приведены характеристики других продуктов деления.

2.46. Изотопы, получаемые в реакторе

Многие современные исследования по радиационным эффектам в веществе проводились с использованием Co^{60} — радиоактивного изотопа, который образуется при бомбардировке нейтронами кобальта в атомном реакторе. При каждом распаде ядра Co^{60} испускаются два γ -фотона с энергией 1,33 и 1,17 *Мэв*, а также β -частицы (0,31 *Мэв*), которые в основном поглощаются в источнике.

Образование каждого ядра Co^{60} происходит в результате захвата в реакторе нейтрона, который в противном случае имел бы возможность вызвать деление ядра урана. Следовательно, при производстве Co^{60} реактивность реактора понижается и получение этого изотопа практически лимитировано. В настоящее время используются источники, активность которых редко превышает величину в несколько тысяч *кюри*. При стоимости 2 ф. ст. за 1 *кюри* и мощности $14,8 \cdot 10^{-3}$ *вт/кюри* источник активностью 1 *кюри* и мощностью 14,8 *вт* стоит 2000 ф. ст. Кроме того, установка для облучения стоит приблизительно столько же. Высокая проникающая способность γ -лучей Co^{60} приводит к тому, что только часть полной радиационной энергии может быть использована эффективно.

Таблица 2.2

Свойства продуктов деления и их дочерних изотопов

Изотоп	Период полу-распада	Максимальная энергия β -частиц, Мэв	Энергия γ -лучей, Мэв	Дочерний изотоп	Период полу-распада	Максимальная энергия β -частиц, Мэв	Энергия γ -лучей, Мэв
Sr^{89} Sr^{90}	53 дня 19,9 года	1,463 0,61	Нет »	Y^{90}	61 ч	2,18	Нет
Kr^{85}	9,4 года	0,695	0,54				
Y^{91}	61 день	1,537	1,2				
Zr^{95}	65 дней	0,371 (99%) 0,84 (1%)	0,721	Nb^{95}	35 дней	0,160	0,745
Ba^{140}	12,8 дня	1,022 (60%) 0,48 (40%)	0,133 0,162 0,304 0,537	La^{140}	40 ч	1,32 (70%) 1,67 (20%) 2,26 (10%)	1,596 и др.
Nb^{95}	35 дней	0,160	0,745				
Ru^{106} Ru^{108}	1 год 39,8 дня	0,0392 0,217 (99%) 0,698 (1%)	Нет 0,498	Rh^{106}	30 сек	3,53 (68%) 3,1 (11%) 2,44 (12%)	От 0,513 до 2,41
Pr^{143}	13,7 дня	0,932	Нет				
Nd^{147}	11,3 дня	0,83 (60%) 0,60 (15%) 0,38 (25%)	0,0918	Pm^{147}	2,6 года	0,223	Нет
Te^{127m} Te^{129m}	115 дней 33,5 дня		0,0885 0,106	Te^{127} Te^{129}	9,3 ч 72 мин	0,7 1,8	Нет 0,3 0,8
Te^{132}	77,7 ч	0,22	0,231	J^{132}	2,4 ч	2,2 0,9	От 0,69 до 2,0
Eu^{155}	1,7 года	0,154 (80%) 0,243 (20%)	0,060 0,087 0,106 0,132				

При продуманном устройстве источника можно достичь более однородного распределения интенсивности и более высокого коэффициента использования радиации. Максимально возможная энергия, передаваемая среде источником Co^{60} активностью 1 кюри, составляет $1,28 \cdot 10^5$ г-Мрад за сутки, причем распределена она в большом количестве вещества (10—100 кг). Такое количество вещества необходимо для полного поглощения излучения кобальта. Практически могут быть накоплены дозы порядка 5—10 Mrad в течение однодневного облучения.

2.47. Возможные типы источников

Для целей исследования радиационных эффектов имеется большой выбор источников. Однако использование некоторых из них может быть ограничено физическими характеристиками изотопа, периодом полураспада или стоимостью источника. В табл. 2.3 и 2.4 приведены две главные группы изотопов, которые имеются в продаже.

Для радиационных исследований с использованием β -лучей существует ряд источников в виде небольших аппликаторов, которые подобны стандартным аппликаторам, используемым в медицине. β -Источники требуют сравнительно меньшей защиты, однако с ними необходимо обращаться очень осторожно из-за высокой токсичности даже очень малых количеств β -изотопов. Ниже приводится краткое описание конструкций существующих источников (по английским материалам).

Источники, поставляемые Управлением по атомной энергии Англии, сконструированы специально для радиологии (тсечные источники — для уменьшения полутеней), медицинской терапии (источники возможно малых геометрических размеров и высокой интенсивности) или для других специальных целей (в виде проволок, кобальтовые иглы).

Однако химической промышленности требуются либо специально сконструированные источники, либо полученные путем комбинации стандартных источников (рис. 2.16). При разработке новых конструкций источников необходимо принимать во внимание такие факторы, как величина облучаемого объема, однородность потока, самопоглощение в источнике, простота в эксплуатации, размеры необходимой защиты и т. д. В качестве примера рассмотрим следующий случай. 10 км кабеля диаметром 3 см надо

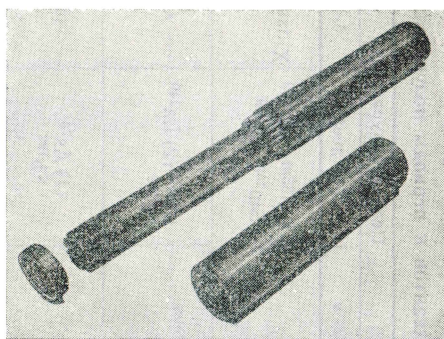


Рис. 2.16. Держатель для радиоактивного препарата.

Энергия γ -квантов и периоды полураспада

Энергия γ -квантов, Мэв	Период полураспада					
	Менее 1 ч	1—6 ч	6—24 ч	1—5 дней	5—30 дней	30 дней — 1 год
0—0,3		(1) Ba ¹³⁹		Xe ^{133m} Pm ¹⁴⁹ Sm ¹⁵³ Au ¹⁹⁹	Xe ¹³³ (2) Nd ¹⁴⁷	Ce ¹⁴¹ Hf ¹⁸¹ Hg ²⁰³
0,3—0,5			Zn ^{69m}	Rh ¹⁰⁵ (2) La ¹⁴⁰ Au ¹⁸⁸	Ct ⁵¹ J ¹³¹	Ru ¹⁰³ Sn ¹¹³ Hf ¹⁷⁵
0,5—0,7		Bt ⁸⁰ Nb ⁹⁷		(1) As ⁷⁶ Sb ¹²²	(1) Nd ¹⁴⁷	(1) Cs ¹³⁴ Cs ¹³⁷
0,7—1,0		(1) Mn ⁵⁶ Ru ¹⁰⁵ I ¹³²	(1) Ga ⁷² Zr ⁹⁷			(1) Sc ⁴⁶ Co ⁵⁸ Nb ⁹⁵ Zr ⁹⁵
1,0—1,5		A ⁴¹ Ni ⁶⁵ (2) Ba ¹³⁹	(1) Na ²⁴	(2) As ⁷⁶	Rb ⁸⁶	Co ⁶⁰
1,5—3,0	A ¹²⁸ Cl ¹³⁶	(2) Mn ⁵⁶	(2) Na ²⁴ K ⁴² (2) Ga ⁷² Pr ¹⁴²	(1) La ¹⁴⁰		(2) Sc ⁴⁶ Fe ⁵⁹ Zn ⁶⁵ (2) Sb ¹²⁴

П р и м е ч а н и е. В таблице приведены только изотопы, имеющие относительно простые схемы распада. Цифры в скобках указывают на наличие более чем одной группы γ -квантов. Наиболее важная группа обозначена цифрой (1), второстепенная—цифрой (2).

Энергия β -частиц и периоды полураспада

Энергия β -частиц, Мэв	Период полураспада					
	Менее 1 ч	1—6 ч	6—24 ч	1—5 дней	5—30 дней	30 дней — 1 год
0,—0,3				Λ^1_{199}	O^1_{191}	$*S^{35}$ $*Ca^{45}$ (1) Fe^{59} Nb^{95} Ru^{103} Ce^{144} (2) Ir^{192} Hg^{203} $*H^3$ $*Cl^{14}$ Ni^{63} Ru^{106*} Sb^{125} (2) Cs^{134} $*Pm^{147}$ Eu^{155}
0,3—0,5				Br^{82} $*Sn^{121}$ Yb^{175}	$Xe^{133}Er^{169}$	Sc^{46} $Co^{58} (\beta^+)$ (2) $Fe^{59}Zr^{95}$ Ce^{141} Hf^{181} W^{185} Co^{60}
0,5—0,7		(3) Mn^{56} (2) Ni^{65}	(1) Cu^{64} (2) $Cu^{64} (\beta^+)$ Tc^{127} Cd^{159} Pt^{197}	$Rh^{106}W^{187}$	Lu^{177} Tb^{161}	Kr^{85} $*Sr^{90}$ (1) Su^{124} Ta^{182} (1) Ir^{192} (1) Cs^{134} Cs^{137}

Примечания: 1. Цифры в скобках указывают на то, что имеется более чем одна группа β -частиц. Наиболее важная группа обозначена цифрой (1), второстепенная — цифрой (2).
2. Звездочкой отмечены чистые β -излучатели.

Энергия β-частиц, Мэв	Периоды полураспада						
	Менее 1 ч	1—6 ч	6—24 ч	1—5 дней	5—30 дней	30 дней — 1 год	Более 1 года
0,7—1,0	Zn ⁶⁹	Kr ^{85m}	(1) Ga ⁷² (1) Gd ¹⁵⁹	As ⁷⁷ Au ¹⁹⁸	Ag ¹¹¹ Pr ¹⁴³	Tm ¹⁷⁰	Ci ¹³⁶ *Tl ²⁰⁴
1,0—1,5	(1) Cl ³⁸	*Si ³¹ Ar ⁴¹ (2) Mn ⁵⁶ (3) Ni ⁶⁵ Nb ⁹⁷ Ru ¹⁰⁵	Na ²⁴ *Pa ¹⁰⁹ Er ¹⁷¹	Mo ⁹⁹ (1) Sb ¹²² Ce ¹⁴³ Pm ¹⁴⁹ Re ¹⁸⁶ Os ¹⁹³ Bi ²¹⁰		*Sr ⁹⁰ Y ⁹¹	
1,5—3,0	Al ²⁸ Ga ⁷⁰ Br ⁸⁰	(1) Mn ⁵⁶ (1) Ni ⁶⁵ Ba ¹³⁹ Nd ¹⁴⁹	(2) K ⁴² (2) Ga ⁷² Zr ⁹⁷ Pr ¹⁴² Re ¹⁸⁸ Ir ¹⁹⁴	As ⁷⁶ Y ⁹⁰ (2) Sb ¹²² Ho ¹⁶⁶	*P ³² Rb ⁸⁶	In ¹¹⁴ (2) Sb ¹²⁴	
>3,0	(2) Cl ³⁸		(1) K ⁴² (3) Ga ⁷²			Ce ¹⁴⁴ — Pr ¹⁴⁴	Ru ¹⁰⁶ — Rh ¹⁰⁶

Примечания: 1. Цифры в скобках указывают на то, что имеется более чем одна группа β-частиц. Наиболее важная группа обозначена цифрой (1), второстепенная — цифрой (2) и т. д.
2. Звездочкой отмечены чистые β-излучатели.

облучить в течение недели. Подсчитано, что для радиационной обработки необходима доза 20 *Мрад*. В этом случае нельзя использовать только один источник цезия, так как условия тогда будут далеки от оптимальных. Вероятно, лучше всего монтировать облучатель из кольцесбразных элементов. Толщина стенки кольца 3 мм (или более), длина 1 см. Кольца располагаются друг от друга на таком расстоянии, чтобы создавалось однородное поле доз требуемой интенсивности. Следовательно, камера для облучения получится длинной и будут иметься два различных по интенсивности радиационных поля: а) внутреннее, где кабель может облучаться со всех сторон, проходя внутри колец, и б) внешнее, где объект подвергается воздействию потока радиации только с одной стороны (внешняя часть кольца).

Таким образом, вполне вероятно, что в будущем в продаже появится широкий ассортимент источников различных форм и интенсивности. Одним из важных факторов, определяющих конструкцию источников, является коэффициент сампоглощения.

Главная проблема в производстве радиоактивных источников очень большой интенсивности — механические операции по обработке и сборке источников. Радиоактивное вещество должно быть впрессовано и запаяно в тонкостенный внутренний контейнер. Это необходимо для обеспечения возможности манипулировать без риска повреждения источника и загрязнения оборудования. После соответствующих исследований и испытаний внутренний контейнер с источником должен быть помещен в специальную оболочку и закреплен там. Оболочка, конечно, должна иметь достаточно тонкие стенки, чтобы свести к минимуму поглощение излучения.

Загрязнение химических веществ, подвергающихся обработке, не должно допускаться ни в коем случае. При конструировании и выборе материала для капсулы источника нужно исходить из тех условий, в которых она будет использоваться, т. е. учитывать механические напряжения, температуру, давление, необходимость погружения источника в кислоты или иные растворители и т. д.

Монтаж облучателя должен быть таким, чтобы капсулу с источником можно было легко удалить и поместить в хранилище. В качестве примера затруднений, которые могут встретиться при облучении, можно привести случай, который произошел при радиационной полимеризации этилена с помощью источника Sr^{90} . Полимеризация была настолько интенсивной, что твердый полиэтилен образовал плотную массу вокруг источника, который в дальнейшем оказалось невозможным использовать. Очевидно, это крайний случай. Тем не менее необходимо очень тщательно проектировать элемент облучения, предусматривать любые осложнения, которые могут возникнуть при эксплуатации.

Инженер-специалист по источникам должен хорошо представлять программу радиационных исследований и учитывать вытекающие из нее требования при проектировании источника излучения.

ЛИТЕРАТУРА

- Brager A. Kh., Belynsky V. A., Karpov V. L., Prokudin S. D. and Osipov V. B. High-Intensity Co⁶⁰ Gamma-Ray Source for Studies in Radiation Chemistry. Unesco International Conference on Radioisotopes in Scientific Research, 1957.
- Burton M., Ghormley J. A. and Hochanadel C. J. Design of an Inexpensive High-Intensity Gamma Source. *Nucleonics*, **13**, No. 13, 74 (1955).
- Charlesby A. *Proc. Roy. Soc.*, **A230**, 120 (1955).
- Dewey D. R., Nygard J. C. and Kelliher M. G. Electron Linear Accelerators for Radiation Processing. *Nucleonics*, **12**, No. 12, 40 (1954).
- Duffey D. Fission-Product Potential of Commercial Reactors and Their Processes. *Nucleonics*, **11**, No. 10, 8 (1953).
- Evans B. S., Jr. An Evaluation of Radiation Sources as a Means for Processing Foods. *Food Techn.*, **9**, 615 (1955).
- Goldblith S. A. and Proctor B. E. Relative Merits of Cathode Rays and Gamma Radiations. *Nucleonics*, **12**, No. 2, 32 (1954).
- Hochanadel C. J. and Ghormley J. A. A Calorimetric Calibration of Gamma-Ray Actinometers. *J. Chem. Phys.*, **21**, 880 (1953).
- Jefferson S. Radioisotopes, a New Tool for Industry. London, 1957.
- Knowlton J. A., Nahn G. R. und Ranel J. W. The Resonant Transformer. *Nucleonics*, **11**, No. 11, 64 (1953).
- Kollath R. Teilchenbeschleuniger, Braunschweig, 1955.
- Leininger R. I. Atomic Energy and Chemical Reactions. *Battelle Techn. Rev.*, **6**, No. 1, 3 (1957).
- Libby W. F. Radioisotopes. *Nucleonics*, **15**, No. 9, 118 (1957).
- Livingston M. St. High-Energy Accelerators, New York—London, 1954.
- Manowitz B. and Richman D. M. Economic Future of Fission Products for Radiation Power. *Nucleonics*, **14**, No. 6, 98 (1956).
- Moll J. Verwendung von Teilchenbeschleunigern in der Verfahrenstechnik. *Chem.-Ing.-Tech.*, **29**, 165 (1957).
- Peaceful Uses of Atomic Energy. Proceedings of the International Conference in Geneva, August 1955, 16 Bände. New York, 1956.
- Radioactive Materials and Stable Isotopes. Catalogue No. 3, Isotope Division Harwell (England), 1954.
- Radioéléments artificiels, préparés par le Commissariat à l'Energie Atomique, Liste no. 4, Fontenay-aux-Roses, 1957.
- Radioisotopes, Catalog Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge (Tennessee), 1957.
- Chapiro A. *Ind. Plast. Mod.*, **9**, No. 1, 41; No. 2, 34 (1957).
- Sisman O. and Bopp C. D. ORNL. Contract No. W-7405, eng. 26.
- Stockmann C. H. and Baumann R. G. Machines Give Cheaper Radiation. *Chem. Eng. News*, **35**, 16 (1957).
- Stoll P. Hochspannungstechnik bei Teilchenbeschleunigern für kernphysikalische Zwecke (Van-de-Graaff- und Kaskadengenerator). *Schweiz. Techn. Z.* **53**, 441 (1956).
- Wideröe R. Das Betatron. *Z. Angew. Phys.*, **5**, 187 (1953).
-

ГЛАВА III

ДОЗИМЕТРИЯ

В. Миндер

3. 1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ДОЗИМЕТРИИ

3.11. Введение

Рентгеновы, γ -, β -, катодные лучи и лучи, состоящие из тяжелых корпускул, называются ионизирующими потому, что они вызывают ионизацию вещества, через которое проходят. Это особенно заметно при прохождении излучения через газы.

Задачей дозиметрии ионизирующих излучений является количественное измерение и определение энергии, которая поглощается в любой системе при воздействии на нее ионизирующего излучения. Понятие «доза излучения» было заимствовано из области терапевтического применения ионизирующего излучения.

Излучению любой природы и качества соответствует своя энергия. Ее можно обнаружить и измерить количественно только на основе действия излучения на какую-либо систему. При этом в общем принципиально безразлично, какого вида действие производит излучение (аналогично тому, как, например, тепловую энергию можно измерить или по удлинению столбика жидкости в термометре, или по появлению разности потенциалов в термоэлементах).

В начале в целях дозиметрии наряду с физическими и физико-химическими методами измерения использовались также и биологические методы, например умертвление яиц дрозофил или глистов. При этом достигалась очень высокая точность. Но примерно с 20-х годов, когда был теоретически и экспериментально выяснен механизм взаимодействия ионизирующего излучения с веществом, подобные методы стали использовать значительно реже. Принцип радиационной дозиметрии основан на том, что равные количества энергии одного и того же вида излучения вызывают одинаковые количественные и качественные изменения в подобных системах, находящихся в одинаковых условиях.

Имеет значение только та часть энергии, которая поглощается при прохождении излучения через систему (это «действительная»

часть энергии), и только она подлежит измерению. Но при этом надо иметь в виду, что только в случае подбоя процессов ослабления излучения в дозиметрической и исследуемой системах непосредственный перенос результатов измерения на систему, используемую в опыте, имеет смысл. [Если «дозиметрическая» и «рабочая» системы не вполне аналогичны, как это часто бывает (они могут различаться по химическому составу, фазовому состоянию, геометрии), то надо установить правила пересчета.— *Ред.*]

3.12. Ионизация газов под действием излучения

Наши знания о взаимодействии ионизирующего излучения с веществом основаны в значительной степени на исследованиях радиационных процессов в газах и в меньшей степени на исследованиях в твердом веществе, потому что в первом случае соотношения особенно просты, тогда как во втором — обнаруживаются специфические эффекты, которые связаны с кристаллической структурой объекта облучения.

Сухие газы при комнатной температуре являются почти полными изоляторами. Если существует электропроводность, то она связана с наличием ионов. Радиационная ионизация воздуха была установлена уже Беккерелем при облучении газов радиоактивными веществами и Рентгеном при облучении их рентгеновыми лучами. Это действие излучения, которое относительно легко и точно можно измерить, было, как известно, использовано Марией Кюри для обнаружения и определения двух первых радиоактивных элементов — полония и радия. Ионизация газа происходит вследствие того, что в результате взаимодействия радиации с молекулами газа электроны открываются от оболочки атомов облучаемого газа. При этом количество энергии, требуемое для образования одной пары ионов в воздухе, равно $W = 34 \pm 0,5$ эв, при действии тяжелых частиц $W = 35 \pm 1$ эв. Для паров воды соответствующие величины на 10,7% ниже.

Ослабление γ -излучения при прохождении через вещество вызывается фотоэффектом, комптон-эффектом и эффектом образования пар (если первичная энергия фотонов больше $1,022$ Мэв). В результате этих процессов на пути фотонного излучения образуются ионы. Однако еще больше ионов образуется при последующей диссипации энергии, возникающих в результате этих процессов первичных электронов (фотоэлектронов, комптоновских электронов и пары позитрон — электрон). Если частицы (легкие или тяжелые) заряжены, на электроны оболочек атомов или молекул облучаемого вещества действует сила электрического поля этих частиц, причем, если энергия взаимодействия превышает энергию связи, может произойти отрыв электрона. Следует отметить, что взаимодействие может проходить и без образования свободного электрона; при этом передаваемая облучаемому веще-

ству энергии тратится на электронное возбуждение атомов, на возбуждение молекулярных уровней или переходит в иные виды энергии (тепло). Так называемая работа ионизации W равна той энергии, которую нужно сообщить газу для образования одной пары ионов. Эта работа примерно одинакова по величине для всех простых веществ (около 30 эв), но выше значения первого ионизационного потенциала, как это видно, например, из табл. 3.1.

Т а б л и ц а 3.1

Ионизационные потенциалы некоторых элементов и простых соединений, эв

H	13,584	Si	8,15	H ₂	15,6
He	24,568	S	10,3	O ₂	12,5
C	11,27	Cl	13,01	N ₂	15,51
N	14,54	Ar	15,75	H ₂ O	12,56
O	13,60	K	4,34	NH ₃	11,2
Na	5,14	Ca	6,11	CH ₄	14,5
Mg	7,64	Fe	7,85	C ₂ H ₆	12,8
Al	5,98	J	9,8	C ₂ H ₅ OH	11,3

В газосбразных системах количественное измерение числа существующих или образованных ионов относительно легко выполняется. В этом случае можно практически полностью разделить ионы, прежде чем произойдет рекомбинация, прилагая достаточное мощное электрическое поле. В газах при нормальных условиях рекомбинация происходит за время порядка секунды, если концентрация ионов не очень высока. В воздушном конденсаторе, к пластинам которого приложено напряжение и в котором воздух ионизируется посредством излучения, протекает ионизационный ток. Этот измеряемый ток будет током насыщения, если напряженность поля в воздушном зазоре конденсатора достаточна для того, чтобы разделить все ионы, прежде чем они рекомбинируют, и доставить их к электродам. Следовательно, ток насыщения определяется числом ионов, образованных с помощью излучения в 1 сек, и пропорционален мощности излучения (мощности дозы). Если, например, при облучении воздуха в 1 см³ образуется в единицу времени n однозарядных ионов каждого знака, то при заземлении одной обкладки конденсатора происходит перенос зарядов и соответствующая сила ионизационного тока равна

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{n \cdot e}{сек} \text{ ГГСЭ/сек,}$$

где величина $e = 4,80 \cdot 10^{-10}$ ГГСЭ = $1,601 \cdot 10^{-19}$ к соответствует заряду одного электрона. Таким образом, измеряя величину ионизационного тока, можно определить число пар ионов, образованных посредством излучения. Далее, если энергия, которая тратится излучением на образование одной пары ионов, равна W ,

то можно определить энергию излучения, поглощенную в 1 см^3 газа (например, воздуха) или в 1 г газа. Передаваемая 1 см^3 газа энергия излучения равна

$$\delta = n \cdot W \text{ эв/см}^3 \cdot \text{сек.}$$

Количество энергии излучения, поглощаемого 1 см^3 воздуха за любое время t , равно

$$D = \delta \cdot t = n \cdot W t \text{ эв/см}^3.$$

3.13. Доза в произвольном веществе

Перенос дозиметрических измерений в воздухе (измерение ионизации) на любые другие вещества осуществляется на основании так называемого принципа Брега — Грея. Этот принцип заключается в следующем. Пусть в среде, имеющей размеры больше длины пробега ионизирующих частиц, существует газовый объем, размеры которого малы по сравнению с длиной пробега ионизирующих частиц в данном газе. Такой объем не оказывал бы влияния на энергетическое и пространственное распределение ионизирующих частиц. Обозначим энергию, сообщаемую ионизирующими частицами единице массы среды, через D_m , а энергию, сообщаемую единице массы газа, — через D_g . Тогда, очевидно,

$$D_m = \frac{S_m}{S_g} D_g,$$

где S_m , S_g — тормозные способности среды и газа соответственно. Энергия, поглощаемая газом, определяется по создаваемой ионизации. Если W — работа образования одной пары ионов и J_g — число пар ионов на 1 г газа, то $D_g = J_g W$ и, следовательно,

$$D_m = \frac{S_m}{S_g} \cdot J_g \cdot W.$$

В качестве газа чаще всего используют воздух. В этом случае можно подставить $S_g = 1$. Значение J_g является непосредственно измеряемой величиной. Две оставшиеся величины (W и в особенности S_m) зависят как от природы, так и от энергии излучения. Поэтому только в редких случаях можно непосредственно применять принцип Брега — Грея в конкретных измерениях. Практически дело сводится к тому, чтобы при изготовлении измерительного прибора применялись материалы с той же тормозной способностью, что и у измеряемого газа (воздуха). Это так называемый принцип воздухэквивалентности. Нужно также помнить, что величина поглощенной энергии в данной системе зависит от химической природы вещества, так как значение S_m изменяется как логарифм так называемого «среднего потенциала возбуждения» I . Этот потенциал представляет собой расчетную величину с размерностью энергии и соответствует, грубо говоря, средней энергии, которая должна затрачиваться на отрыв одного электрона с любой энергией

связи от атома. Можно в допустимом приближении принять, что величина I пропорциональна величине заряда ядра: $I \approx 11,5 Z \text{ эв}$.

В случае фотонного излучения радиационная энергия, передаваемая среде, пропорциональна эффективному коэффициенту ослабления ($\mu - \sigma_s$), причем μ означает измеряемый полный коэффициент ослабления, а σ_s определяет рассеянную часть излучения, которая уносится в результате комптон-эффекта рассеянными фотонами. Последнюю величину можно также рассчитать на основе формулы Клейна — Нишины.

3. 14. Принципы измерения дозы излучения

Фотонное излучение. Весьма логично, а также целесообразно с точки зрения практики изложить принцип измерения и определить единицы дозы излучения на основе ионизации воздуха. При этом желательно исключить из определения величину W , которая известна не очень точно и далеко не для всех видов излучения. При определении единицы дозы вначале ограничимся хорошо изученным и доступным фотонным излучением (вплоть до энергии фотонов 3 Мэв). Это определение гласит (формулировка 1953 г.): «Рентген есть единица дозы излучения, представляющая собой то количество рентгеновых или γ -лучей, которые за счет создаваемых ими вторичных частиц образуют в $0,001293 \text{ г}$ воздуха столько пар ионов, что суммарный заряд ионов каждого знака составляет 1 СГСЭ ».

Практическое измерение единицы дозы излучения осуществляется с помощью абсолютной цилиндрической камеры (рис. 3. 1). В этих целях можно использовать также измерительное приспособление, которое в принципе представляет собой плоский конденсатор, а также применить принцип воздушного эквивалентности, согласно которому воздух как источник электронов заменяется веществом, эквивалентным ему в отношении эмиссии электронов. Такие стандартные измерения проводятся специальными государственными учреждениями.

В каждом конкретном случае необходимо знать поле излучения, в котором облучается система. Поле излучения может быть исследовано в известной мере определением доз в отдельных точках. В этом случае вместо стандартного прибора для измерения доз применяются радиационные дозиметры с маленькими камерами объемом приблизительно от $0,1$ до 20 см^3 . Такие камеры имеют ограниченную применимость и должны калиброваться по стандартному измерительному устройству. На рис. 3. 2 показан дозиметр подобного вида для рентгеновых лучей, а на рис. 3. 3 — рентгеновский снимок измерительной камеры.

При измерении излучения с низкой или, наоборот, с очень высокой энергией фотонов (ниже примерно 30 кэв и выше 3 Мэв) возникают весьма значительные трудности технического характера. Для фотонов с низкой энергией нелегко найти мате-

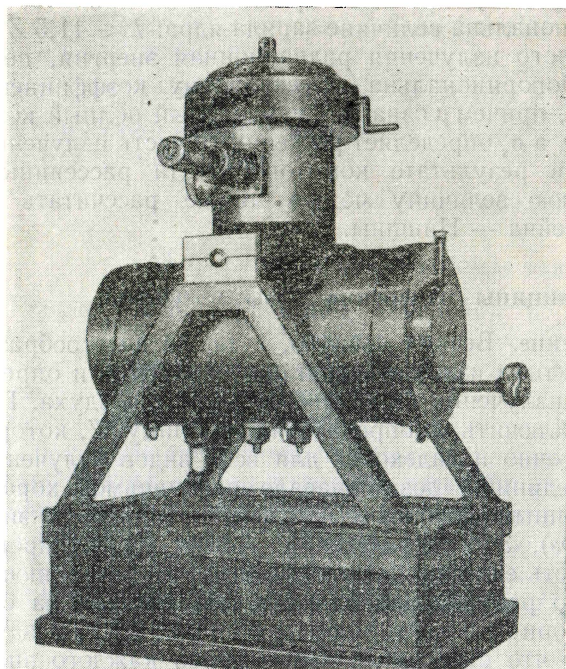


Рис. 3. 1. Калибровочный прибор по Кюнстнеру с горизонтальной цилиндрической камерой и с электрометром, смонтированным на камере.

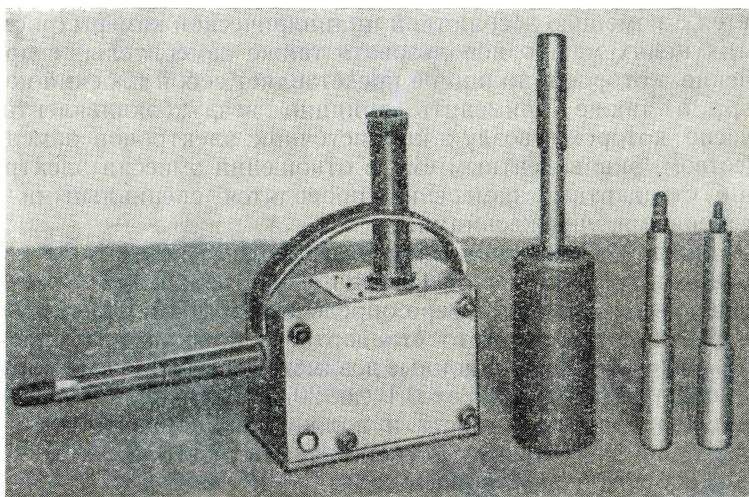


Рис. 3. 2. Обычный дозиметр (рентгенометр) с ионизационными камерами различной чувствительности — от 0,25 до 2500 р.

риал для камеры, который был бы воздухоэквивалентным, и изготовить из него измерительную камеру с такими тонкими стенками, чтобы ослабление излучения в них либо не имело значения, либо его можно было бы достаточно точно определить. Кроме того, возникают дополнительные трудности, связанные со спектральным распределением в области малых энергий. Так, например, рентгеновская трубка с бериллиевым окошком при рабочем напряжении 30 кВ испускает спектр рентгеновых лучей, лежащих в пределах длин волн от 0,4 до 4 Å, причем поглощение излучения с длиной волны 4 Å приблизительно в 100 раз больше, чем поглощение излучения с длиной волны 0,4 Å. Следовательно, если, например, нейлон толщиной 0,1 мм едва заметно ослабит излучение с длиной волны 0,4 Å, излучение с длиной волны 4 Å будет поглощено этой весьма тонкой стенкой примерно на 90%. Таким образом, измерение будет содержать значительные экспериментальные ошибки. Эти ошибки станут соответственно еще больше, если энергия фотонов уменьшится.

В случае излучения с очень высокой энергией фотонов дозиметрические измерения также усложняются. Первичные электроны, возникающие в результате фотоэффекта, комптон-эффекта и процесса образования пар, имеют в этом случае весьма значительные длины пробега даже в твердом веществе. Кроме того, что весьма существенно, образующиеся в результате всех элементарных процессов ослабления излучения электроны уносят в направлении движения первичных фотонов (т. е. в направлении вперед) с ростом E_γ все большую часть энергии. Поэтому, если фотонами облучается, например, толстая плоскопараллельная пластинка, то число актов взаимодействия и связанное с ним число первичных электронов N вначале с увеличением толщины пластины возрастают. Одновременно первичные электроны, перемещающиеся в том же самом направлении, что и фотонное излучение, сами поглощаются в веществе пластины пропорционально их количеству N . При этом их число изменяется с увеличением толщины пластины dx приближенно согласно выражению

$$dN = (a - \sigma N) dx.$$

Тогда число первичных электронов на любой глубине пластины x составляет

$$N = \frac{a}{\sigma} (1 - e^{-\sigma x})$$

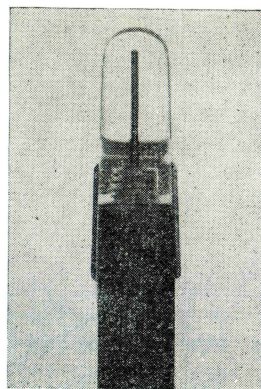


Рис. 3. 3. Рентгеновский снимок маленькой ионизационной камеры (напестковой камеры) для измерения доз рентгеновского излучения (напряжение возбуждения от 50 до 200 кВ).

и при больших толщинах их число стремится к предельному значению $N = \frac{a}{\sigma}$. Кроме того, само фотонное излучение I_0 также ослабляется в материале пластины по экспоненциальному закону. Поэтому приведенное выше выражение нужно умножить на $e^{-\mu x}$, в результате чего получается

$$N(x) = I_0 \frac{a}{\sigma} (1 - e^{-\sigma x}) e^{-\mu x}.$$

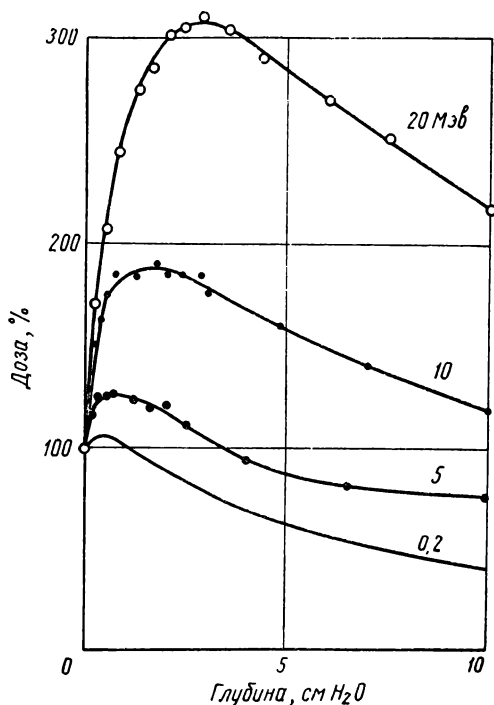


Рис. 3. 4. Переходные кривые для γ -излучения (за единицу принята ионизация на поверхности).

Следовательно, величина поглощенной энергии такого излучения сначала возрастает с увеличением глубины проникновения в пластину приблизительно экспоненциально до достижения максимального значения, а затем начинает уменьшаться также экспоненциально.

На рис. 3. 4 показан ряд таких экспериментально полученных «переходных кривых» для γ -излучения различных энергий в воде. Расчетные величины по вышеприведенной упрощенной формуле удовлетворительно совпадают с экспериментальными результатами.

Электроны. Электроны с большой энергией поглощаются при прескждении через вещество преимущественно в результате двух процессов. При относительно меньших энергиях преобладают «неупругие столкновения» с ионизацией (ΔE_i), при больших — добавляется поглощение с эмиссией фотонов (ΔE_p). Отношение этих двух процессов определяется простой формулой (упрощенная теория Бете)

$$\frac{\Delta E_i}{\Delta E_p} = \frac{850}{E \cdot Z},$$

где E — энергия, Мэв, и Z — заряд ядра поглощающего вещества. В воздухе или воде потеря энергии за счет образования фотонов (ΔE_p) для электронов с энергией 1 Мэв составляет приблизительно 1%, и поэтому такой потерей пренебрегают. Непосредственно привести к ионизации может только потеря энергии в ре-

зультате «неупругого» столкновения, в то время как при поглощении с испусканием фотонов необходимо еще обратное превращение энергии возникшего фотона в кинетическую энергию движущегося электрона. Таким образом, при небольшом размере тел и не очень больших энергиях электронов потерей энергии на образование фотонов можно пренебречь. Это справедливо для β -излучения почти всех радиоактивных изотопов.

Так как определение единицы дозы рентгеновых и γ -лучей (до 3 Мэв) кажется неприемлемым для корпускулярного излучения (для легких и тяжелых частиц) без значительного изменения и так как очень трудно было бы сконструировать соответствующее измерительное устройство для практического измерения единицы дозы, то было решено сформулировать новое определение «поглощенной дозы», которое можно было бы применять в случае любых видов излучения. Это определение гласит: доза излучения, поглощенная любой системой, есть энергия, которая поглощается единицей массы этой системы. Ее следует выражать в радах ($1 \text{ рад} = 100 \text{ эрг/г}$).

Но при этом ничего не говорится о том, как данная единица может быть определена в конкретном случае измерительным устройством. Во многих случаях это практически не является необходимым (в противоположность фотонному излучению), если только пучок корпускул полностью поглощается и, следовательно, вся его энергия передается системе. Тогда можно относительно легко рассчитать поглощенную дозу в радах, если известно число корпускул, их средняя энергия (у моноэнергетических излучений, как, например, в случае β -лучей), геометрия и состав облучаемого объекта.

Часто, особенно в случае неоднородного смешанного излучения неизвестного состава (например, β - γ -, протонное и нейтронное излучения внутри атомного реактора), нельзя узнать ни число, ни энергию отдельных компонентов излучения. Тогда следует определять как полное излучение, так и его составные компоненты посредством ионизационных измерений или путем расчетов. В таких сложных условиях применение единицы «рад» не приводит к каким-либо упрощениям, потому что основная трудность в этом случае связана не с проблемой определения единицы дозы, а с изготовлением соответствующей измерительной техники.

Тяжелые заряженные частицы. Тяжелые заряженные частицы, в частности α -частицы, дейтроны и протоны, проходя через вещество, имеют точно определенную (лежащую в очень узких пределах) длину пробега. Эта длина пробега может служить, например в случае α -частиц, их характеристикой. Длины пробегов тяжелых частиц, измеренные в воздухе, имеют величину порядка 1 см, а в конденсированных системах — приблизительно в 1000 раз меньше. Само собой разумеется, что между энергией и длиной пробега существует определенная связь, которая, например, для α -частиц, может быть изображена кривой, приведенной на

рис. 3. 5. Следует иметь в виду, что потеря энергии частиц при их прохождении через вещество неодинакова в различных точках их трека (так называемая дифференциальная потеря энергии или удельная ионизация). Изменение удельной ионизации характеризуется кривой, впервые полученной Брэггом. В конце пробега ионизация на единицу длины для α -частиц в три раза, а для протонов примерно в 10 раз больше, чем в начале пробега. Характер кривой иллюстрируется рис. 3. 6, относящимся к быстрым дейтронам.

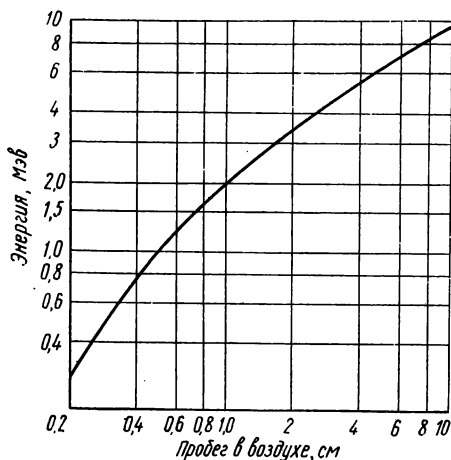


Рис. 3. 5. Соотношение между энергией и длиной пробега в воздухе для α -частиц.

измеренная работа ионизации в случае тяжелых частиц связана с тем, что здесь в общем не удастся полностью разделить ионы, создаваемые вблизи оси трека, до их рекомбинации. Для α -частиц, например, число ионов на 1 см пути в воздухе составляет примерно 50 000. Минимальный диаметр трека составляет приблизительно 50 Å, т. е. около 15 молекулярных диаметров. При этом логично предположить, что плотность ионизации в такой колеснке спадает по экспоненциальному закону от центра к краю.

Нейтроны. Ионизация, вызываемая нейтронами, в значительной части обусловлена протонами отдачи, которые возникают в результате упругих столкновений нейтронов с протонами. Некоторая часть ионизации будет создаваться за счет ядерных реакций; например, при реакциях (n, γ) образуются γ -лучи и одновременно искусственные радиоактивные изотопы. Так как эти явления очень сильно зависят от химического состава облучаемого вещества и от энергии нейтронов, то нельзя сделать общих заключений об их роли. Само собой разумеется, что протонное излучение связано с наличием водорода в поглощающей среде, и поэтому ионизация, вызываемая нейтронами, особенно

Зная энергию частицы и полное число образованных ионов, можно определить энергию, израсходованную на создание одной пары ионов. Она, как уже упоминалось, для тяжелых частиц примерно на 3% выше, чем для электронов, и составляет 35 ± 1 эв на одну пару ионов. В случае быстрых тяжелых частиц значительная часть полной ионизации создается так называемыми δ -лучами, т. е. вторичными электронами, которые вылетают с относительно высокими энергиями в стороны из трека первичной частицы. Возможно, что несколько большая

велика, например, в углеводородах (парафин), воде, а также в биологических системах. В случае тяжелых элементов ($A \geq 210$), а также и более легких элементов, если энергия нейтронов очень высока, происходит расщепление (деление) ядра.

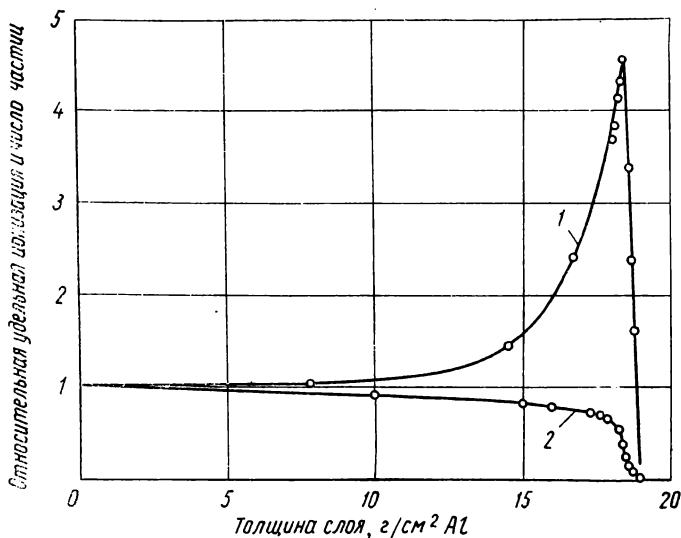


Рис. 3. 6. Изменение удельной ионизации (1 — брегговская кривая) и числа частиц (2) при прохождении дейтронов с энергией 190 Мэв через алюминий.

Вероятность выделения энергии при взаимодействии нейтронов со средой определяется суммой эффективных поперечных сечений, соответствующих различным процессам:

$$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_i + \sigma_a + \sigma_f,$$

где σ_t — полное эффективное сечение;
 σ_e , σ_i и σ_a — соответственно эффективные поперечные сечения упругого, неупругого рассеяния и поглощения;
 σ_f — эффективное сечение деления.

Для быстрых нейтронов тремя последними членами во многих случаях можно пренебречь.

Целесообразно, исходя из практических задач, грубо подразделить нейтроны на три класса. Говорят о быстрых нейтронах, когда их энергия больше 0,1 Мэв. Нейтроны с энергией от 0,1 Мэв до 10 эв — медленные. Ниже этой (произвольной) границы нейтроны называются тепловыми, но в основном такое название носят нейтроны с энергией приблизительно 0,03 эв. Полная величина эффективного сечения определенного вещества (выражаемая в барнах; 1 барн = 10^{-24} см²) и в особенности величины парциальных сечений в сильнейшей степени зависят от энергии

нейтронов. На кривой зависимости сечения от энергии (особенно в случае медленных нейтронов) наблюдаются резонансные максимумы. Знание величины резонансных сечений весьма важно в связи с проблемами получения радиоактивных изотопов и управления процессом деления.

3. 2. ВЫЧИСЛЕНИЯ ВЕЛИЧИН ДОЗ

3. 21. Рентгеновы и γ -лучи

Как уже упоминалось, задача практической дозиметрии состоит в основном в нахождении распределения интенсивностей или доз излучения в поле, создаваемом источником радиации определенного характера, формы и конструкции. Полное количественное решение такой задачи достигнуто только в простейших случаях, и даже тогда приходится производить довольно сложные математические вычисления. С другой стороны, во всех случаях экспериментального исследования поля излучения измерения должны дополняться расчетом либо с целью интер- или экстраполяции, либо с целью контроля и корректировки результатов опыта.

Наличие каких-либо тел в поле излучения искажает картину распределения доз за счет ослабления излучения, что осложняет расчеты, основанные на геометрических соотношениях. Это имеет значение особенно для такой облучаемой системы, в которой в зависимости от качества излучения может изменяться распределение дозного поля. Интенсивность излучения I_p в какой-либо точке облучаемой системы является функцией координат, зависящей от вида поля $f(q)$ (в пустом пространстве), и характера ослабления из-за поглощения [функция коэффициента ослабления и координат $\phi(\mu q)$]. Интенсивность излучения может быть формально выражена функцией

$$I_p = I_0 f(q) \cdot \phi(\mu q).$$

В случае монохроматического излучения начальная интенсивность (например, I_0 — интенсивность на расстоянии 1 см от точечного источника в пустом пространстве) определяется интегралом

$$I_0 = \int_0^{v_0} I(v) dv,$$

а коэффициент ослабления μ является сложной функцией частоты v . Наконец, энергия излучения, поглощаемая объемом за время t , выражается интегралом $\int I(q) dq$, взятым по всему объему, а средняя доза может быть рассчитана посредством деления этой величины на объем.

В случае излучения с большой проникающей способностью (выше приблизительно 1 Мэв) и тел с небольшими геометрическими

размерами (порядка 1 см), состоящих из вещества с малым атомным номером, функцию ослабления можно с достаточной точностью положить равной $\varphi(\mu q) \approx 1$ или использовать только первый член разложения функции в ряд, благодаря чему определение величины I_p сводится только к геометрическим расчетам. При этих условиях удастся установить дозы в теле заданной формы с помощью раз и навсегда определенных «изодозных проекций» (см., например, рис. 3. 11 и 3. 14) путем простого графического интегрирования.

Рентгеновые лучи. Рентгеновые лучи почти всегда на практике имеют форму конуса излучения, исходящего из квазиточечного фокуса. В этом конусе интенсивность излучения уменьшается примерно как квадрат расстояния от фокуса. Это относится к излучению, которому соответствует рабочее напряжение выше приблизительно 100 кВ с хорошей фильтрацией (фактор однородности $h \leq 2$) при распространении рентгеновых лучей в воздухе. В случае квантов малой энергии (которым соответствует рабочее напряжение на трубке примерно 30 кВ и ниже) уже нельзя пренебречь при больших расстояниях ослаблением в воздухе. Но это ослабление можно легко учесть, потому что для фотонов, соответствующих рабочим напряжениям вплоть до 10 кВ, ослабление в воздухе еще не очень велико, так как плотность воздуха мала. Интенсивность на расстоянии r от точечного фокуса

$$I(r) \sim \frac{e^{-\mu r}}{r^2},$$

причем в качестве коэффициента ослабления следует подставлять его среднее значение и ограничиваться первым членом разложения экспоненциальной функции в ряд

$$e^{-\mu r} = 1 - \mu r + \frac{(\mu r)^2}{2} - \dots + \dots$$

Тогда

$$I(r) \approx \frac{1 - \mu r}{r^2}.$$

Аналогичное упрощение допустимо также и для излучения высокой энергии и большей плотности вещества при малых размерах объекта.

Однако в огромном большинстве конкретных экспериментов по облучению рентгеновыми лучами распределение доз в объектах облучения должно измеряться непосредственно. Это обусловлено зависимостью коэффициентов ослабления от энергии фотонов (рентгеновское излучение немонахроматично) и необходимостью учитывать последствия комптон-эффекта. Количественное теоретическое рассмотрение возможно только в простейших условиях бесконечно тонкого пучка лучей, при котором облучаемая масса вещества стремится к 0. При конечной массе облучаемых объектов

каждый элемент массы становится рассеивающим элементом, так что во всех точках облучаемого тела следует учитывать наряду с прямым излучением еще и рассеянное добавочное излучение. Его численная величина зависит как от качества излучения (комpton-эффект преобладает в случае высокоэнергетичных фотонов), так и от величины и химической природы облучаемых тел. Результаты такого рода реальных измерений (измерения проводятся по большей части на несколько идеализированном модельном измерительном объекте — фантоме) выражаются кривыми

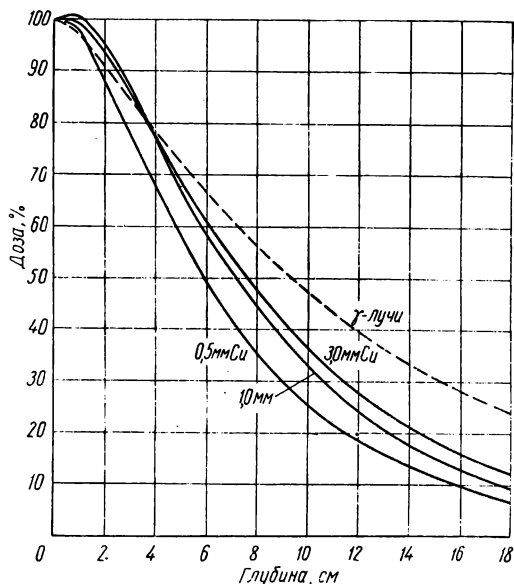


Рис. 3. 7. Кривые глубинных доз, т. е. изменение интенсивности в зависимости от глубины (для воды). (Доза на поверхности принята за 100%. Различные кривые относятся к излучению различной жесткости, характеризуемой слоем половинного поглощения в меди.).

глубинных доз, которые характеризуют для конкретных условий облучения (например, расстояние от фокуса до поверхности образца, рабочее напряжение и фильтрация излучения) распределение интенсивности внутри облучаемого объекта, в большинстве случаев воды. На рис. 3. 4 и 3. 7 показаны две такие системы кривых. Величины доз (или интенсивностей) даются при этом по большей части в процентах от поверхностной дозы. Однако под последней величиной понимается не доза, измеренная в воздухе (или в вакууме), а доза, измеренная в присутствии рассеивающего тела, так как естественно, что на поверхности реального тела имеется добавочное рассеянное излучение. На рис. 3. 8 графически показана количественная характеристика этого явления в форме коэффициента обратного рассеяния, т. е. коэффициента, на который нужно помножить величину дозы, измеренной в воздухе, для того чтобы получить величину дозы на поверхности облучаемого тела.

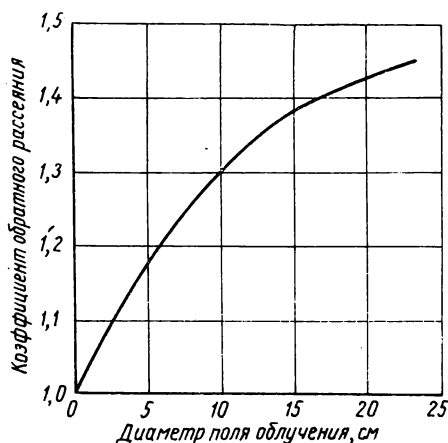
Качество излучения характеризуется в большинстве случаев слоем половинного поглощения, т. е. толщиной слоя из опреде-

ленных веществ (целлофан, алюминий, медь, свинец), которые ослабляют интенсивность излучения вдвое. Связь этой величины с коэффициентом ослабления μ можно легко вывести:

$$d_{1/2} = \frac{0,693}{\mu},$$

где $d_{1/2}$ — слой половинного поглощения. Кривые глубинных доз позволяют, если известна доза по крайней мере в одной точке системы, определять достаточно точно поглощенную энергию в объеме конкретного облучаемого тела путем графического интегрирования. Такие определения доз во многих случаях исполь-

Рис. 3. 8. Коэффициент обратного рассеяния (альbedo) для воды в зависимости от диаметра облучаемого поля для рентгеновского излучения (напряжение 200 кв, фильтр 1 мм меди, $d_{1/2} = 1,5$ мм меди).



зуются в практике радиационной терапии, причем достигается значительная степень точности. Однако следует еще раз подчеркнуть, что правильное определение доз, даже в простейшем случае рентгеновского излучения, является трудной и сложной задачей, которая для своего решения требует не только соответствующих измерительных приборов, но также и основательного знания общей проблемы.

γ-Лучи. При облучении γ-лучами, испускаемыми радиоактивными изотопами, проблема дозиметрии, с одной стороны, упрощается, с другой — усложняется. Упрощение связано с высокой энергией квантов (радий, Co^{60}) испускаемого γ-излучения. Это позволяет во многих случаях не принимать во внимание ослабление излучения или же использовать упрощенный метод его учета — брать только первый член разложения экспоненты в ряд. Кроме того, исходная интенсивность излучения в данном случае легко определяется: она либо постоянна во времени, либо может быть рассчитана для любого момента времени. С другой стороны, размеры радиоактивного препарата или величина расстояния между источником излучения и объектом облучения часто

сравнимы с размерами объекта, так что геометрия поля излучения оказывает существенное влияние, и она должна тщательно учитываться при измерении и расчете величины доз. Это заметно усложняет расчеты, особенно в случае сложных систем облучения.

Дозные константы. Интенсивность излучения какого-либо радиоактивного препарата (так называемая активность) определяется числом актов распада, происходящих в единицу времени. Если в 1 сек происходит $3,7 \cdot 10^{10}$ актов распада, то активность соответствующего препарата будет равна 1 *кюри*. На практике более часто применяется меньшая единица — милликюри (*мкюри*), соответствующая $3,7 \cdot 10^7$ актов распадов в 1 сек. Так как число испущенных частиц (α -, β -частиц, γ -квантов, K -квантов) соответствует числу актов распада или пропорционально ему, то определенной радиоактивности (*мкюри*) соответствует определенное количество испущенных частиц данной природы и энергии E (*Мэв*). Поэтому, зная радиоактивные константы (активность, схему распада и энергию излучения), можно рассчитать интенсивность излучения, оказывающего воздействие на препарат в стандартных условиях.

Точечный радиоактивный препарат активностью M *мкюри* создает вследствие испускания γ -излучения на расстоянии r в среде с коэффициентом ослабления μ за время t дозу

$$D = K \cdot M \cdot t \cdot \frac{e^{-\mu r}}{r^2}.$$

Если $r = 1$ см, активность $M = 1$ *мкюри*, $\mu = 0$ и $t = 1$ ч, то

$$D = K,$$

где K — характеристическая постоянная определенного радиоактивного вещества (выражается в рентгенах на милликюри в час: $p/\text{мкюри} \cdot \text{ч}$) — называется дозой константой (γ -постоянной). Вычислим величину K .

Единице радиоактивности 1 *мкюри* соответствует $3,7 \cdot 10^7$ распадов в 1 сек. На один распад испускается p_i частиц (фотонов) с энергией E_i . Фотоны частично поглощаются на 1 см пути в воздухе (воздух является измерительным телом), и их энергия тратится на образование электронов. Количество поглощенной энергии определяется эффективным коэффициентом ослабления ($\mu - \sigma_s$), так как рассеянные кванты (σ_s) уносят энергию с собой. Через поверхность единичной площади на расстоянии 1 см от точечного источника излучения проходит $\frac{1}{4\pi}$ часть испущенных частиц. Наконец, при дозе 1 p в 1 см^3 воздуха образуется $2,08 \cdot 10^9$ пар ионов, причем на создание каждой пары ионов тра-

тится $W = 34 \text{ эв} = 0,034 \text{ кэв}$. Исходя из этих данных, дозную константу можно рассчитать по следующей формуле:

$$K = \frac{3,7 \cdot 10^7 \cdot 3600 \sum p_i E_i (\mu - \sigma_s)_i}{4\pi \cdot 2,08 \cdot 10^9 \cdot 3,4 \cdot 10^{-5}} \text{ р/мкюри} \cdot \text{ч},$$

где $3,7 \cdot 10^7$ — число актов распада, соответствующее 1 мкюри;

3600 — число секунд в 1 ч;

$2,08 \cdot 10^9$ — число пар ионов, соответствующее 1 СГСЭ;

$3,4 \cdot 10^{-5}$ — работа ионизации W , Мэв;

4π — поверхность шара единичного радиуса ($r = 1 \text{ см}$);

p_i — число испущенных частиц энергии E на один распад;

E_i — энергия излучения, Мэв;

$(\mu - \sigma_s)_i$ — эффективный коэффициент ослабления излучения энергии E_i , в воздухе.

После несложных вычислений получается:

$$K = 1,496 \cdot 10^5 \cdot \sum p_i E_i (\mu - \sigma_s)_i \text{ р/мкюри} \cdot \text{ч}.$$

В пределах энергии E_γ примерно от 0,5 до 2 Мэв эффективный коэффициент ослабления $(\mu - \sigma_s)$ имеет слабую зависимость от энергии, и его можно рассматривать в данном диапазоне как $\text{const} \approx 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ (воздух). В этом диапазоне, охватывающем большую часть γ -лучей, испускаемых радиоактивными ядрами, можно использовать приближенное выражение для K (при испускании 1 γ -кванта на один акт распада):

$$K \approx 5,5 E \text{ р/мкюри} \cdot \text{ч}, \quad 0,5 < E < 2 \text{ Мэв}.$$

Если известна дозная константа (γ -постоянная), то определение дозы сводится к расчетной задаче, хотя в большинстве случаев очень трудной. На рис. 3. 9 показано значение дозной константы (для одного γ -кванта на один акт распада) в зависимости от энергии. Некоторые значения, например для радия и Co^{60} , определялись путем непосредственных измерений.

Расчет дозы для типичных геометрических условий. Уточним некоторые понятия и рассмотрим конкретные расчеты. Дозная константа представляет собой мощность дозы (доза в единицу времени, 1 ч), которая создается на расстоянии 1 см от точечного γ -препарата активностью 1 мкюри¹. При вычислении дозы это значение нужно умножить на время облучения в часах, а в случае короткоживущих веществ (по сравнению с временем

¹ Дозные константы выражают в рентгенах в час (р/ч) двумя способами: а) от источника 1 кюри на расстоянии 1 м и б) от источника 1 мкюри на расстоянии 1 см. — Прим. ред.

действия излучения) на фактор $\frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda}$, где λ — постоянная распада и t — время, ч.

В уравнениях, используемых ниже, буквы обозначают: M — полная активность γ -излучающего вещества, содержащегося в системе, *мкюри*; q — «удельная активность» (*мкюри/см* — в одномерной излучающей системе, *мкюри/см²* — в двухмерной излучающей системе, *мкюри/см³* — в трехмерной системе); D — доза за 1 ч с учетом ослабления; D' — доза за 1 ч без учета ослабления излучения; R — радиус диска, сферы или шара; r — переменный

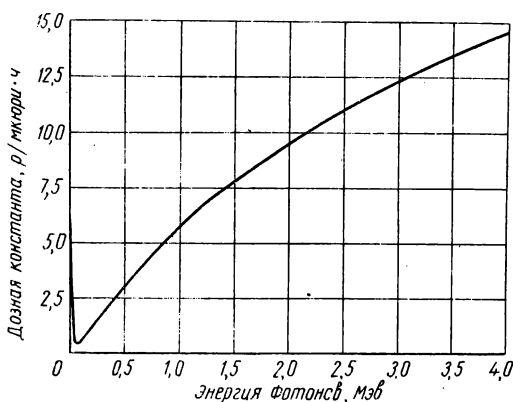


Рис. 3. 9. Зависимость дозовой константы от энергии фотонов.

радиус-вектор; x — произвольное расстояние, на котором находится рассматриваемый излучающий элемент dM от интересующей нас точки пространства. Символ μ используется для обозначения «эффективного» коэффициента ослабления ($\mu = \sigma_s$) и a — для обозначения расстояния по нормали, проведенной из рассматриваемой точки к излучающей системе.

Точечный источник излучения. Если не принимать во внимание ослабление излучения, то интенсивность излучения, испускаемого точечным источником, уменьшается с расстоянием по квадратичному закону. Поэтому если количество радиоизотопа M сконцентрировано в точке, то величина дозы за 1 ч в точке на расстоянии r будет равна

$$D' = \frac{KM}{r^2}.$$

Если принять во внимание ослабление излучения, то формула приобретает следующий вид:

$$D = KM \frac{e^{-\mu r}}{r^2}.$$

Для γ -лучей и не очень больших расстояний, т. е. для $\mu r < 0,2$, эту формулу можно преобразовать к следующему виду:

$$D = KM \frac{(1 - \mu r)}{r^2}.$$

В общем случае, однако, задача состоит в определении дозы от точечного источника в каком-либо теле конечных размеров, так что вышеприведенную функцию нужно интегрировать по объему облучаемого тела. Простейшим случаем, очевидно, является тот, когда излучающая точка находится в центре шарообразного тела с радиусом R . Тогда среднюю дозу в этом теле можно вычислить следующим образом:

$$\bar{D} = \frac{1}{V} \int \frac{KM e^{-\mu x}}{x^2} dV;$$

$$d\bar{D} = \frac{3KM}{R^3} e^{-\mu x} dx;$$

$$\bar{D} = \frac{3KM}{R^3} \int_0^R e^{-\mu x} dx;$$

$$\bar{D} = \frac{3KM}{R^2} \cdot \frac{1 - e^{-\mu R}}{\mu R}.$$

Функция $F(\mu R) = \frac{1 - e^{-\mu R}}{\mu R}$ приведена на рис. 3. 17 для значений μR от 0,01 до 100. Если не учитывать ослабление излучения, то формула упрощается:

$$\bar{D}' = \frac{3KM}{R^2}.$$

Следует отметить, что на основе вышеприведенного расчета может быть создан абсолютный химический «дозиметр». Если в центре сферической емкости поместить маленький (по сравнению с размерами сосуда) шарообразный γ -препарат с известной активностью и энергией E_γ , то доза в жидкости, которая наполняет сосуд, может быть рассчитана с достаточной точностью. Таким образом, в зависимости от постановки задачи можно определить или дозную константу K , или активность M , или же радиационный выход определенной радиационнохимической реакции.

Источник излучения в виде прямой линии. Этому идеализированному случаю с хорошим приближением соответствует радиоактивная проволока, радиоактивные препараты в виде игл, а также длинные трубки, через которые прокачивается радиоактивная жидкость или газ. Поэтому расчеты для такого вида источников имеют также значительный практический интерес.

Для дозы в точке, расположенной на расстоянии a от линейного источника, без учета ослабления излучения справедливы соотношения (рис. 3. 10):

$$x = \frac{a}{\cos \varphi}; \quad dl = \frac{x d\varphi}{\cos \varphi} = \frac{a d\varphi}{\cos^2 \varphi}; \quad \varrho = \frac{M}{l};$$

$$dD' = \frac{K\varrho dl}{x^2} = \frac{K\varrho}{a} d\varphi;$$

$$D' = \frac{KM}{al} (\varphi_2 - \varphi_1).$$

Если источник излучения имеет вид бесконечно длинной прямой линии, то

$$D' = \frac{\pi K\varrho}{a}.$$

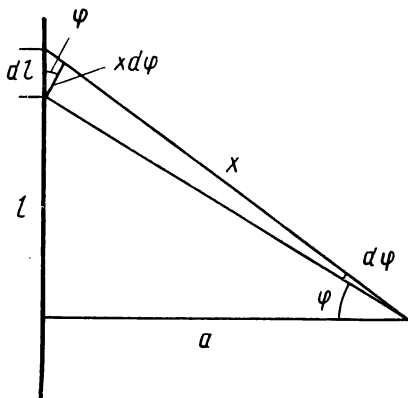


Рис. 3. 10.

Таким образом, если не принимать во внимание ослабление излучения, то величина дозы в окрестностях бесконечно длинной прямой линии (а также и в непосредственной близости к прямой линии конечной длины) уменьшается обратно пропорционально расстоянию. На рис. 3. 11 показаны изодозные кривые для конкретного случая [30 мг радия (три препарата) на длине 10 см], рассчитанные по этим формулам.

Если учитывается ослабление излучения, то задача значительно усложняется. В этом случае доза, создаваемая элементом длиной dl , равна

$$dD = \frac{K\varrho}{a} e^{-\frac{\mu a}{\cos \varphi}} d\varphi,$$

следовательно, полная доза

$$D = \frac{KM}{la} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} e^{-\frac{\mu a}{\cos \varphi}} d\varphi = \frac{KM}{la} [F(\varphi_2, \mu a) - F(\varphi_1, \mu a)].$$

Интеграл

$$\int_{\varphi_1}^{\varphi_2} e^{-\frac{\mu a}{\cos \varphi}} d\varphi = F(\varphi_2, \mu a) - F(\varphi_1, \mu a)$$

не является элементарным и поэтому может быть вычислен либо графически, либо разложением в ряд. На рис. 3. 12 показаны графики этой функции для различных углов (параметр кривой) для значений μa от 0 до 2.

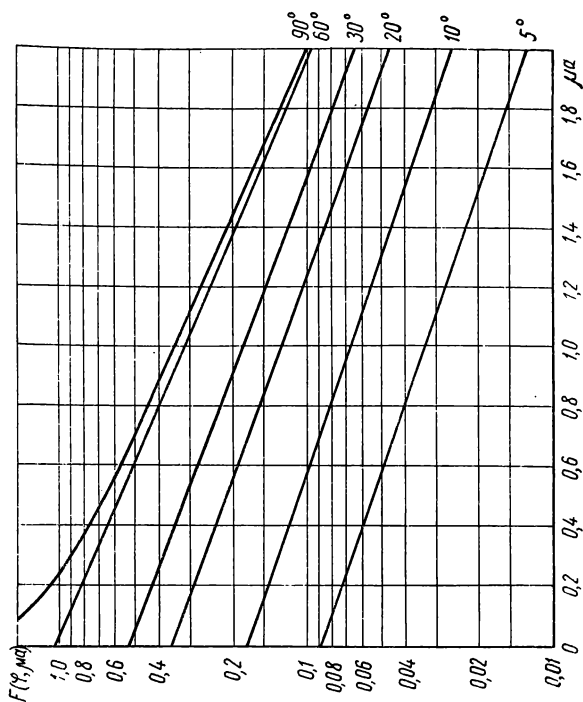


Рис. 3. 12. Ход изменения функции $F(\varphi, \mu\alpha) = \int_0^{\varphi} e^{-\frac{\mu\alpha}{\cos \varphi} d\varphi$.

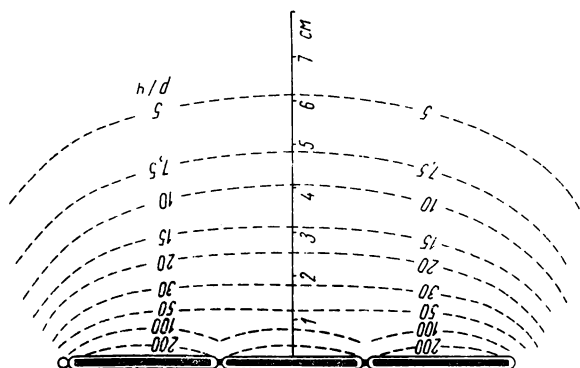


Рис. 3. 11. Распределение доз от линейного (10 см) радиового препарата (при 10-мг образца).

Источник излучения в виде поверхности. Простейшим примером (рис. 3. 13) является расчет дозы для точки, лежащей на прямой, перпендикулярной к источнику излучения в виде диска радиусом R и проходящей через его центр. В этом случае излучающий элемент поверхности будет равен $dM = qdF = 2\pi r q dr$. Расстояние от этого элемента до рассматриваемой точки, лежащей на оси, равно $x = \sqrt{a^2 + r^2}$, где a — расстояние точки от поверхности по нормали, а r — радиус кольцевого элемента поверхности $dF = 2\pi r dr$. Тогда без учета ослабления

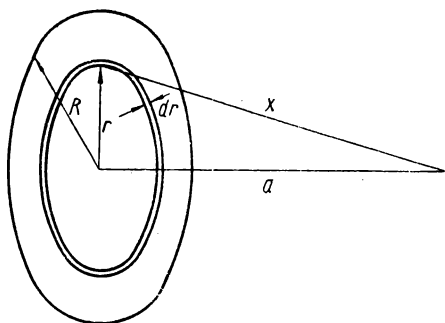


Рис. 3. 13.

$$dD' = \frac{K dM}{x^2} = \frac{2\pi K q r}{a^2 + r^2} dr.$$

Следовательно,

$$D' = 2\pi q K \int_0^R \frac{r}{a^2 + r^2} dr;$$

$$D' = \frac{KM}{R^2} \ln \left(1 + \frac{R^2}{a^2} \right).$$

Для точки, расположенной не на оси диска, а на расстоянии d от нее,

$$D' = \frac{KM}{R^2} \ln \frac{R^2 - d^2 + a^2 + \sqrt{(R^2 - d^2 + a^2)^2 + 4a^2 d^2}}{2a^2}$$

и для точки, лежащей на нормали к краю диска, для которой $d = R$,

$$D' = \frac{KM}{R^2} \ln \left(\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{R^2}{a^2}} \right).$$

Если учитывать ослабление, то решение задачи сильно усложняется. Используя выражение

$$dD = \frac{2\pi K q r}{x^2} e^{-\mu x} dr,$$

для дозы от бесконечной плоскости получим

$$D = 2\pi K q \int_0^\infty \frac{r e^{-\mu x}}{x^2} dr = 2\pi K q \int_{\mu a}^\infty \frac{e^{-\mu x}}{\mu x} d(\mu x);$$

$$D = 2\pi K q \cdot E_i(-\mu a).$$

Входящий в это выражение интеграл $E_i(-x) = \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx$ может быть взят из таблиц.

Если источником излучения является круг радиусом \bar{R} , то вышеприведенное уравнение превращается в следующее:

$$D = 2\pi Kq [E_i(-\mu a) - E_i(-\mu \sqrt{a^2 + R^2})].$$

Если, наконец, речь идет о дозе от препарата в виде кольца с радиусами R_1 и R_2 , то уравнение для дозы будет иметь вид

$$D = 2\pi Kq [E_i(-\mu \sqrt{a^2 + R_1^2}) - E_i(-\mu \sqrt{a^2 + R_2^2})].$$

Все эти функции определяют дозу на оси системы. Для точки, лежащей не на оси, рассуждения становятся крайне сложными, а расчеты громоздкими, и они здесь не приводятся.

Необходимо рассмотреть еще один вид распределения радиоактивности в пространстве, который используется во многих случаях. Речь идет об источнике излучения в виде однородно излучающей окружности. Здесь будут приведены формулы для этого случая без учета ослабления излучения.

Если на окружности радиусом R распределена радиоактивность $M = 2\pi Rq$, то доза в центре окружности равна (принимая во внимание, что $dM = qRd\varphi$)

$$D' = \int_0^{2\pi} \frac{Kq}{R} d\varphi = \frac{2\pi Kq}{R} = \frac{KM}{R^2}.$$

Следовательно, доза в центре будет такая же, как если бы все распределенные по окружности источники излучения были сконцентрированы в одной точке на расстоянии R от центра.

Это уравнение можно распространить на любую точку в плоскости круга, которая отстоит от центра на расстоянии d :

$$D' = \frac{KM}{R^2 - d^2}$$

и на любую точку, лежащую на оси системы на расстоянии a от плоскости круга:

$$D' = \frac{KM}{R^2 + a^2}.$$

Наконец, уравнение может быть написано для общего случая, когда точка расположена на расстоянии a от плоскости круга, а ее проекция на эту плоскость находится на расстоянии d от центра окружности. В этом случае оно имеет вид

$$D' = \frac{KM}{\sqrt{(R^2 + d^2 + a^2)^2 - 4R^2d^2}}.$$

Изодозные кривые, вычисленные по этому уравнению для источника излучения в виде окружности, показаны на рис. 3. 14.

Известный интерес представляет расчет дозы внутри источника излучения в виде однородной сферической поверхности. Эта вели-

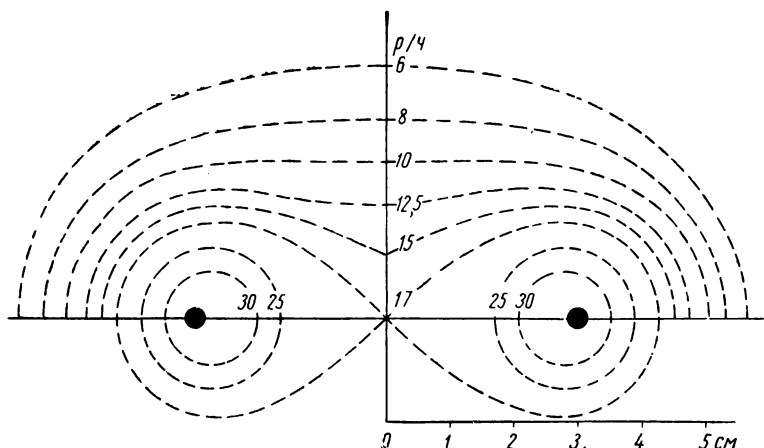


Рис. 3. 14. Распределение доз (p/q) от источника γ -излучения в виде однородной излучающей окружности радиусом 3 см и удельной активностью $q = 1$ мк радиа на 1 см.

чина без учета ослабления может быть рассчитана для точки в центре сферы следующим образом (рис. 3. 15):

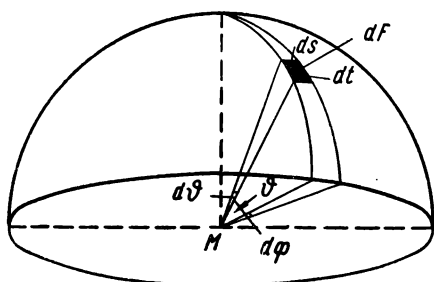


Рис. 3. 15.

$$dM = q dF = q ds \cdot dt;$$

$$dt = R d\theta;$$

$$ds = R \cos \theta d\varphi;$$

$$dD' = \frac{K dM}{R^2} = Kq \cos \theta d\theta d\varphi;$$

$$D' = \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \int_0^{2\pi} Kq \cos \theta d\theta d\varphi = 4\pi Kq,$$

и так как $q = \frac{M}{4\pi R^2}$, то $D' = \frac{KM}{R^2}$.

Из этого уравнения следует, что доза в центре пустой сферы с определенной плотностью излучения q (мкюри/см²) не зависит от радиуса сферы и для данного радиуса сферы ее величина такова, как если бы все количество излучающего вещества было сконцентрировано в одной точке на расстоянии R от центра.

Для произвольно расположенной точки внутри сферы на расстоянии d от центра доза будет выражаться следующей формулой:

$$D' = \frac{KM}{2Rd} \ln \frac{R+d}{R-d}.$$

Наконец, имеет большое практическое значение расчет доз от источников, имеющих форму цилиндрической поверхности, которые наиболее часто используются в экспериментах (например, радиоактивные трубки, цилиндрические сосуды с соответствующим покрытием и т. д.). Без учета ослабления излучения расчет дозы для точки, находящейся на оси цилиндра, производится следующим образом.

Элемент активности dM может быть представлен в виде бесконечно малой цилиндрической поверхности высотой dh и основанием $2\pi R$. Поэтому

$$dM = 2\pi q R dh;$$

$$h = R \operatorname{tg} \varphi;$$

$$dh = \frac{R \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \varphi}}{\cos \varphi} d\varphi;$$

$$x^2 = R^2 (1 + \operatorname{tg}^2 \varphi);$$

$$q = \frac{M}{2\pi R h};$$

$$dD' = \frac{2\pi K q R dh}{x^2} = \frac{2\pi K q}{\cos \varphi \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \varphi}} d\varphi;$$

$$dD' = \frac{2\pi K q}{\cos \varphi \sqrt{1 + \frac{\sin^2 \varphi}{\cos^2 \varphi}}} d\varphi = 2\pi K q d\varphi;$$

$$D' = 2\pi K q (\varphi_2 - \varphi_1) = \frac{KM}{Rh} (\varphi_2 - \varphi_1).$$

Следовательно, доза в какой-либо точке на оси цилиндрической поверхности по величине такая же, как если бы все количество излучающего вещества M было сконцентрировано на прямой линии длиной h , расположенной на расстоянии R от данной точки.

Излучающее пространство. Расчет дозы излучения в любой точке «бесконечного» излучающего пространства имеет смысл только тогда, когда принимается во внимание ослабление излучения. Величина дозы, создаваемой излучающим пространством в какой-либо точке ($r = 0$), стремится только тогда к конечной величине, когда при $r \rightarrow \infty$ $e^{-\mu r} \rightarrow 0$. В этом случае

$$D = 4\pi K q \int_0^{\infty} e^{-\mu r} dr = \frac{4\pi K q}{\mu}.$$

Для «полубесконечного пространства» (например, большое радиоактивное облако над земной поверхностью) величина дозы составляет половину вышеприведенного значения.

Уравнение для конечного тела в общем виде представляет только формальный интерес. Однако вкратце вывод его все

же следует разъяснить. Если тело произвольной формы наполнено радиоактивным веществом, то расчет дозы в любой точке системы приводит к следующему выражению:

$$D = \iiint \frac{\Sigma K_i q_i}{r_i^2} e^{-\Sigma \mu_i r_i} dV,$$

где K_i — дозовая константа; q_i — плотность радиоактивности; μ_i — коэффициент ослабления; r_i — расстояние от точки, в которой определяется доза, до элемента объема dV . Такая весьма общая задача может быть при известных обстоятельствах решена с помощью так называемого «закона обратимости» дозы. Этот закон гласит, что доза, которая создается в точке за счет излучения пространства, равна интегральной дозе, создаваемой в пространстве за счет излучения той же точки, если только полная активность в пространстве равна активности, сконцентрированной в точке. В связи с этим вышеприведенное уравнение справедливо также и для определения интегральной дозы, которая создается в пространстве за счет излучения точки. Само собой понятно, что $\iiint dV = V$.

Вследствие вычислительных трудностей вышеприведенное уравнение будет в последующем использовано только для определения дозы от сферы, наполненной однородным излучающим веществом, и от источника в виде однородного излучающего цилиндра, так как оба этих случая лежат в основе почти всех реальных систем. В конкретных задачах излучающее тело часто может быть представлено в виде системы цилиндров и шаров. Рассмотрим расчет для шара.

Источник излучения в виде шара (абсолютный шаровой дозиметр). Этот идеализированный случай очень важен, так как такого рода расчет применим ко многим реальным системам.

Пусть в пространстве, бесконечно протяженном во всех измерениях, находится шарообразное тело, в котором однородно распределено количество M радиоактивного вещества. Шар имеет радиус R , следовательно, его объем $V = \frac{4\pi R^3}{3}$. При этом

удельная активность $q = \frac{3M}{4\pi R^3}$ мкюри/см³ (рис. 3. 16). Расчет (определение дозы излучения в любой точке P) проводится для двух различных случаев: точка вне шара и внутри шара.

а) Д о з а в т о ч к е в н е ш а р а. Пусть рассматриваемая точка находится на расстоянии $C > R$ от центра шара. Элементарным излучающим объемом в этом случае является шаровой сегмент толщиной dr , который образуется при пересечении излучающего шара со сферой радиусом r с центром в точке P (см. рис. 3. 16, справа). Этот элементарный объем содержит

активность, равную

$$dM = qdV = 2\pi q r^2 (1 - \cos \vartheta) dr.$$

По теореме косинусов

$$R^2 = C^2 + r^2 - 2rC \cos \vartheta,$$

следовательно,

$$\cos \vartheta = \frac{C^2 + r^2 - R^2}{2rC}.$$

Доза излучения, создаваемая элементом dM на расстоянии r , если K — дозная константа и $\mu = (\mu_0 - \sigma_s)$ — «эффективный» коэффициент ослабления излучения, равна

$$dD = \frac{K dM}{r^2} e^{-\mu r} = 2\pi K \varrho \left(1 + \frac{R^2 - C^2}{2rC} - \frac{r}{2C} \right) e^{-\mu r} dr.$$

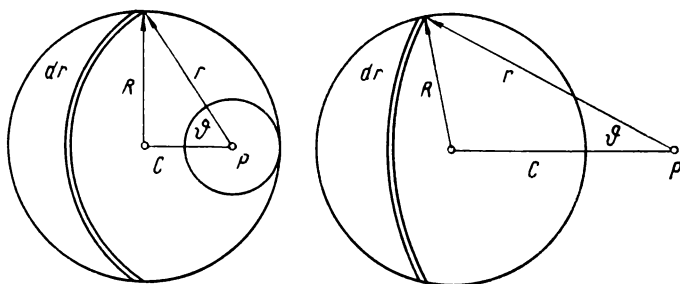


Рис. 3. 16. К расчету дозы от источника в виде однородно излучающего шара для области внутри (слева) и вне (справа) шара.

Наконец, полная доза от всех элементов шара

$$D_a = 2\pi K \varrho \left\{ \int_{C-R}^{C+R} e^{-\mu r} dr - \frac{1}{2C} \int_{C-R}^{C+R} r e^{-\mu r} dr + \right. \\ \left. + \frac{R^2 - C^2}{2C} \int_{C-R}^{C+R} \frac{e^{-\mu r}}{r} dr \right\}.$$

Первые два члена вычисляются элементарно, последний можно выразить с помощью функции $E_i(-x) = \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx$. Интегрирование дает

$$D_a = \frac{3KM}{R^2} \left\{ \frac{e^{-\mu(C-R)}}{4\mu R} \left[\frac{R}{C} + 1 - \frac{1}{\mu C} \right] + \frac{e^{-\mu(C+R)}}{4\mu R} \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{R}{C} - 1 + \frac{1}{\mu C} \right] + \frac{1}{4} \left(\frac{R}{C} - \frac{C}{R} \right) \int_{C-R}^{C+R} \frac{e^{-\mu r}}{r} dr \right\}.$$

б) Доза в точке внутри шара. Для любой точки, лежащей внутри излучающего шара (см. рис. 3. 16, слева), расчеты будут в основном такие же, но предел интегрирования $C - R$ следует заменить на $R - C$ и добавить к результату дозу за счет излучения шара радиусом $R - C$ с центром в рассматриваемой точке. Тогда для любой точки внутри излучающего шара доза будет выражаться формулой

$$D_i = \frac{3KM}{R^2} \left\{ \frac{1}{\mu R} + \frac{e^{-\mu(R+C)}}{4\mu R} \left[\frac{R}{C} - 1 + \frac{1}{\mu C} \right] - \frac{e^{-\mu(R-C)}}{4\mu R} \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{R}{C} + 1 + \frac{1}{\mu C} \right] + \frac{1}{4} \left(\frac{R}{C} - \frac{C}{R} \right) \int_{R-C}^{R+C} \frac{e^{-\mu r}}{r} dr \right\}.$$

Особый интерес представляет знание дозы в двух характерных точках системы, а именно в центре шара $D_{\text{ц}}$ и в точке, расположенной на поверхности шара $D_{\text{п}}$. В первом случае $C = 0$, а во втором $C = R$. Дозы в обоих случаях могут быть рассчитаны элементарно: для центра шара

$$D_{\text{ц}} = \frac{3KM}{R^2} \cdot \frac{1 - e^{-\mu R}}{\mu R} = \frac{3KM}{R^2} \cdot F(\mu R)$$

и для точки, лежащей на поверхности,

$$D_{\text{п}} = \frac{3KM}{R^2} \cdot \frac{2\mu R + e^{-2\mu R} - 1}{4\mu^2 R^2} = \frac{3KM}{R^2} f(\mu R).$$

Четыре уравнения, выведенных выше, имеют общее значение, так как они справедливы в принципе как для γ -, так и для β -лучей любой энергии. Поэтому было бы полезным их подробное обсуждение и сравнение друг с другом. Прежде всего представляет интерес отношение дозы на поверхности к дозе в центре шара. Это отношение получается в результате деления двух последних уравнений друг на друга:

$$\frac{D_{\text{п}}}{D_{\text{ц}}} = \frac{f(\mu R)}{F(\mu R)} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{1 - e^{-\mu R}} - \frac{1 + e^{-\mu R}}{2\mu R} \right\}.$$

Можно показать, что выражение в скобках стремится к единице как для очень больших, так и для очень малых значений параметра μR , поэтому

$$\lim_{\mu R \rightarrow \infty} \frac{D_{\text{п}}}{D_{\text{ц}}} = \lim_{\mu R \rightarrow 0} \frac{D_{\text{п}}}{D_{\text{ц}}} = \frac{1}{2}.$$

При очень большом или очень малом коэффициенте ослабления доза на поверхности сферы, наполненной однородным излучающим веществом, точно равна половине дозы в центре этой сферы.

Для промежуточных значений μR это отношение меньше $\frac{1}{2}$ и, как видно из рис. 3. 17, достигает минимального значения, равного 0,436, при $\mu R \approx 2,2$. С помощью рис. 3. 17 можно определить значение дозы на поверхности шара для всех встречающихся на практике энергий излучения и радиусов. Это значение находится умножением величины дозы в центре на коэффициент, зависящий от качества излучения (энергии) и величины шара. Зависимость этого коэффициента от значения μR и показана на рис. 3. 17 (верхняя кривая). Далее, несомненно, может представить интерес зависимость абсолютной величины поверхностной дозы и дозы в центре шара от значения μR . С этой целью в нижней части

Рис. 3. 17. Изменение дозы в центре $F(\mu R)$ и на поверхности $f(\mu R)$ однородно излучающего шара в зависимости от μR . Верхняя кривая — ход изменения отношения дозы на поверхности к дозе в центре шара с ростом μR .

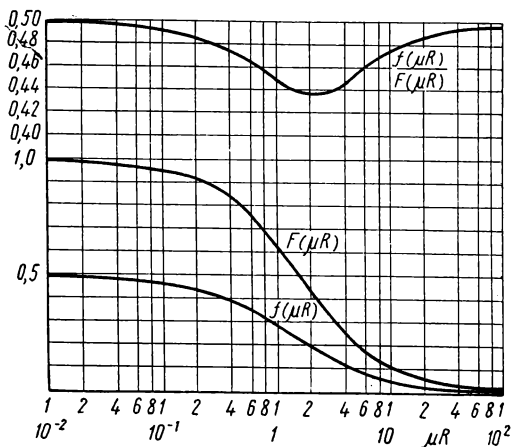


рис. 3. 17 приведены функции $F(\mu R)$ и $f(\mu R)$, на которые надо умножить выражение, стоящее вне скобок, $\frac{3KM}{R^2}$, для того, чтобы получить дозу в центре и на поверхности при различном характере ослабления излучения. Выражение, стоящее перед скобками, соответствует при этом дозе излучения в центре сферы радиусом R , наполненной излучающим веществом в количестве M , если не принимать во внимание ослабление излучения. Обе функции стремятся к нулю, если значение μR очень велико, в то время как для очень малых μR функция $f(\mu R) \rightarrow \frac{1}{2}$, а функция $F(\mu R) \rightarrow 1$.

На рис. 3. 18 графически изображены функции, характеризующие дозу в произвольной точке вне или внутри излучающего шара. Разные кривые соответствуют различным значениям параметра μR : от 0,1 до 10. Расстояния от центра сферы выражены в долях радиуса $\frac{C}{R}$. Абсциссы меньше 1 соответствуют, следовательно, точкам, лежащим внутри шара, в то время как абсциссы больше 1 — точкам, лежащим вне шара. Дозы в точках, лежащих на различных расстояниях от центра, приведены в относительных

единицах, причем за единицу принята доза в центре шара. Графики на рис. 3. 18 дают возможность составить непосредственно представление о характере дозного поля при различных значениях μR . Отчетливо видно влияние на распределение дозы как поглощающих свойств среды, так и размеров шара.

Эти довольно сложные соотношения могут быть значительно упрощены во многих практических случаях с сохранением достаточной точности. Как видно из рис. 3. 17, при возрастании значения μR примерно до 0,2 дозный коэффициент в центре (при постоянном значении излучающей массы M) уменьшается всего

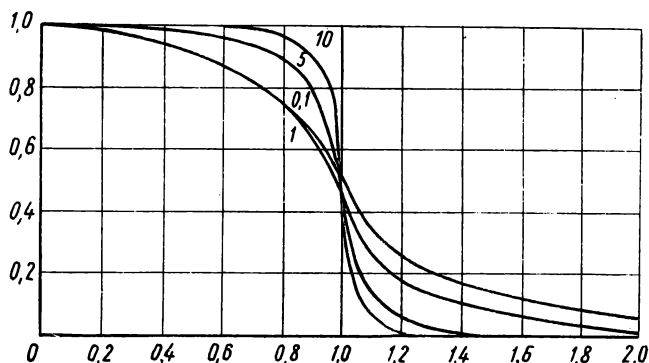


Рис. 3. 18. Изменение дозы от источника в виде однородно излучающего шара (плотность 1 г/см^3) в зависимости от расстояния от центра шара (абсцисса в единицах радиуса шара) для различных параметров ослабления $(\mu - \sigma_s)R$ (параметр кривой).

лишь от 1,0 до 0,9. Следовательно, при полном пренебрежении ослаблением при значениях μR до 0,2 ошибка не превышала бы 10 %, и такая точность очень часто вполне достаточна. Но при пренебрежении ослаблением излучения уравнения для величины дозы, создаваемой излучающим шаром, относительно просты. Они имеют следующий вид:

для точки на расстоянии C от центра шара

$$D' = \frac{3KM}{R^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{R^2 - C^2}{4RC} \ln \frac{R+C}{R-C} \right);$$

в центре

$$D'_c = \frac{3KM}{R^2};$$

для точки на поверхности

$$D'_\pi = \frac{3KM}{2R^2}.$$

Таким образом, если в какой-либо сфере находится количество M мк излучающего вещества, которое равномерно распределено по объему, то, помножив M на утроенную дозную константу и поделив на квадрат радиуса шара, можно получить значение дозы в центре

шара без учета ослабления излучения. Половина этого значения соответствует дозе на поверхности шара; расчет дозы для произвольно расположенной точки несколько сложнее. При расчете дозы для точек, находящихся вне шара, следует заменить знаменатель в логарифмическом члене $R - C$ на $C - R$.

Эти упрощенные методы расчета допустимы во многих реальных случаях при облучении γ -лучами, так как коэффициенты ослабления γ -излучения в воде лежат в пределах от 0,02 до 0,04 и являются малыми по абсолютной величине. Таким образом, вышеприведенные методы расчета (без учета ослабления) можно применять только для сферических тел с радиусами до 5 — 10 см, при этом точность определения дозы составит приблизительно 10%. Ослабление может быть приближенно учтено уменьшением рассчитанной дозы на соответствующую величину.

Следует отметить как важное обстоятельство то, что доза, рассчитанная для постоянного количества M радиоактивного вещества, спадает как R^2 , в то время как плотность излучающего вещества уменьшается как R^3 .

В качестве последнего примера, имеющего важное прикладное значение, рассчитаем еще полную дозу, которую получает сам шар как целое, если он равномерно заполнен радиоактивным веществом. Этот расчет может быть выполнен с помощью упрощенных методов, подобных приведенным выше. Полная поглощенная в шаре энергия Q , очевидно, равна сумме всех доз излучения D_i , которые получают отдельные элементы объема шара, т. е. «полная доза» есть интеграл следующего вида:

$$Q = \int_V D_i dV.$$

Элемент объема может быть представлен как $dV = 4\pi C^2 dC$. Если пренебречь ослаблением излучения, то расчет приводит к следующему выражению:

$$Q' = \frac{12\pi KM}{R^2} \int_0^R C^2 \left[\frac{1}{2} + \frac{R^2 - C^2}{4RC} \ln \frac{R + C}{R - C} \right] dC.$$

После интегрирования получим

$$Q' = 3\pi KMR.$$

Довольно сложное интегрирование общего уравнения с учетом ослабления приводит к следующему результату:

$$Q = 3\pi KMR \left[1 + 8 \sum_1^{\infty} \frac{v+3}{(v+4)!} (-2\mu R)^v \right];$$

$$Q = 3\pi KMR \cdot G(\mu R).$$

Для больших значений μR

$$Q = 3\pi KMR \left[8 \left(\frac{1}{(2\mu R)^4} - \frac{1}{2(2\mu R)^2} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{3(2\mu R)} - \frac{e^{-2\mu R}}{(2\mu R)^4} - \frac{e^{-2\mu R}}{(2\mu R)^3} \right) \right].$$

Численные значения выражения в скобках $G(\mu R)$ даны на рис. 3. 19 в зависимости от μR . Для того чтобы получить полную поглощенную в излучающем шаре энергию с учетом ослабления излучения, следует

помножить значение «полной дозы», вычисленной без учета ослабления, на коэффициент $G(\mu R)$ для соответствующего значения μR .

Результаты этих расчетов весьма примечательны. Во-первых, из уравнения для «полной объемной дозы» без учета ослабления следует, что полная доза (энергия, поглощенная в объеме шара) пропорциональна радиусу шара, если количество радиоактивного вещества M является постоянным. Если, например, 1 *мюри* радиоактивного вещества рас-

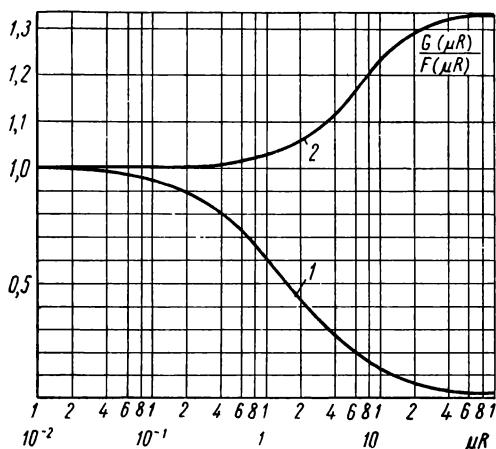


Рис. 3. 19. Ход изменения «полной дозы» самооблучения $G(\mu R)$ однородно излучающего шара в зависимости от μR (1) (2 — отношение полной дозы к дозе в центре как функция μR).

пределено в шаре радиусом 1 см и то же количество — в шаре радиусом 10 см, то «полная доза» в последнем случае (при пренебрежении ослаблением) будет в 10 раз больше, чем в первом. Наконец, существенный интерес представляет средняя доза, которую получает сам шар. Она может быть найдена из отношения «полной дозы» к объему шара:

$$\bar{D}' = \frac{Q'}{V} = \frac{9KRM}{4R^3} = \frac{9KM}{4R^2} = \frac{3}{4} D'_c,$$

т. е. средняя доза составляет $3/4$ дозы в центре шара.

Если принимать во внимание ослабление излучения, то все соотношения усложняются. Отношение средней дозы к дозе в центре получается путем деления уравнения для средней дозы на уравнение для дозы в центре. Результат показан кривой в верхней части рис. 3. 19. С помощью этой кривой можно определить численный коэффициент, на который следует умножить $3/4$ дозы в центре, чтобы получить среднюю дозу с учетом ослабления излучения. Из хода кривой можно видеть, что вплоть

до значения $\mu R = 1$ средняя доза составляет $\frac{3}{4}$ дозы в центре. При очень больших значениях μR (свыше приблизительно 50), т. е. для мягких β -лучей, коэффициент пересчета $\frac{G(\mu R)}{F(\mu R)}$ приближается к 1,333, т. е. средняя доза тогда точно равна дозе в центре. Несмотря на это, все же надо указать еще раз, что доза на поверхности шара составляет только половину дозы в центре (см. рис. 3.18). Но слой, в котором происходит падение величины дозы, здесь (при больших μR , см. рис. 3.18) так тонок, что на среднюю дозу в шаре не влияет.

Цилиндрический источник излучения. Наряду с источником излучения в виде шара идеализированный случай цилиндрического источника излучения представляет собой важный и в радиационных опытах легко осуществимый вариант. Но точный расчет доз в этом случае более трудоемок, так что здесь будут приведены результаты, относящиеся только к точкам, расположенным на оси цилиндра. Для цилиндра с радиусом R , высотой h и массой радиоактивного вещества M доза на оси системы будет равна

$$D_a = \frac{2KM}{R^2} \cdot \frac{1}{\mu h} \{ G(\mu h_1, \mu R) + G(\mu h_2, \mu R) \}$$

и для центра торцевой поверхности

$$D_s = \frac{2KM}{R^2} \cdot \frac{1}{\mu h} G(\mu h, \mu R).$$

При этом

$$G(a, b) = \int_0^b F\left(\operatorname{tg}^{-1} \frac{a}{x}, x\right) dx$$

и

$$F(\varphi, b) = \int_0^\varphi e^{-\frac{b}{\cos \varphi}} d\varphi.$$

Функции $G(a, b)$ приведены на рис. 3. 20 для важнейших численных значений $a = \mu h$ и $b = \mu R$ в виде семейства кривых.

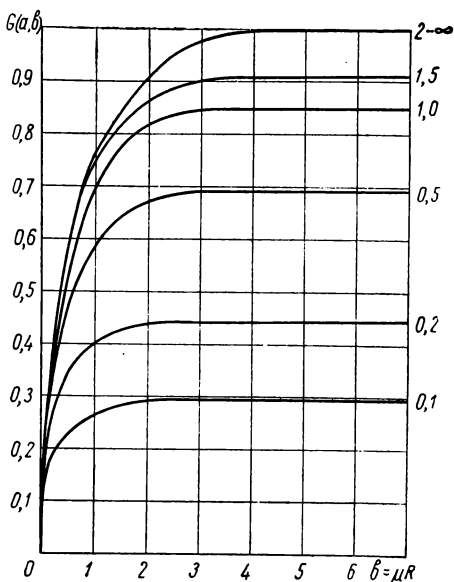


Рис. 3. 20. Функция $G(a, b)$ для расчета дозы от источника излучения в виде цилиндра. [$a = \mu h = 0 \div 2$ (параметр кривой) и $b = \mu R = 0 \div 7$ (абсцисса)].

3. 22. Электроны

При предположении о формально экспоненциальном законе ослабления электронного излучения или при пренебрежении ослаблением расчеты, приведенные выше и относящиеся к γ -излучению, в принципе справедливы и для β -лучей. Однако здесь только в немногих случаях можно проводить расчет, не принимая во внимание ослабление излучения или ограничиваясь упрощенными приближениями, потому что при определении дозы от β -лучей ослабление излучения оказывает по меньшей мере такое же влияние, как и геометрические соотношения (часто это влияние оказывается преобладающим). С другой стороны, ослабление сложных β -спектров не является строго экспоненциальным. Следовательно, расчет распределения интенсивностей для электронного излучения дает только приближенные значения, которые лишь более или менее точно соответствуют действительным величинам.

Численные значения коэффициентов ослабления для β -излучения сравнительно велики (для β -лучей они на два или три порядка больше, чем для γ -лучей), что приводит к уменьшению длины пробега электронов в конденсированных средах до нескольких миллиметров. Это часто упрощает решение общей дозиметрической проблемы, позволяя при расчете учитывать только одно ослабление. Если, например, тело больших размеров облучается пучком электронов, так что расстояние между источником излучения и поверхностью объекта облучения велико по сравнению с длиной пробега электронов в веществе (например, 10 см и 5 мм соответственно), то можно при расчете дозы пренебречь изменением расстояния с увеличением глубины или же потом внести в результат соответствующие малые поправки.

Тогда

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} \text{ и } \bar{I} = I_0 \int_0^{\infty} e^{-\mu x} dx = \frac{I_0}{\mu}.$$

Величина $\frac{1}{\mu} = R_m$ называется средней длиной пробега и соответствует толщине слоя, который ослабляет первоначальную интенсивность излучения в e раз, т. е. до 36,8%.

Принципиально еще более простым является расчет дозы, если β -излучающее вещество однородно распределено в теле, размеры которого много больше длины пробега излучения (например, β -излучающий раствор в обычном сосуде). Тогда

$$D_{\beta} = 3,7 \cdot 10^7 \cdot q \cdot \sum p_i \cdot \bar{E}_i \text{ Мэв/см}^3.$$

Здесь q — удельная активность, мкюри/см^3 , и \bar{E}_i — средняя энергия β -излучения (i -й группы с выходом p_i).

При использовании радиоактивных веществ в качестве излучателей необходимо принимать во внимание распад радиоактив-

ного препарата, если период полураспада $T = \frac{0,693}{\lambda}$ не очень велик по сравнению с временем облучения. Если период полураспада мал ($T < t$), то часто следует учитывать полный распад радиоактивного вещества. Очевидно, что интенсивность $I(t)$ в определенный момент времени равна

$$I(t) = I_0 e^{-\lambda t} = I_0 e^{-\frac{0,693t}{T}}.$$

Тогда бесконечно малая доза dD за время dt пропорциональна интенсивности:

$$dD \sim I(t)dt = I_0 e^{-\frac{0,693t}{T}} dt$$

и

$$D \sim \frac{I_0 T}{0,693} \left[1 - e^{-\frac{0,693t}{T}} \right].$$

Для того чтобы определить численную величину коэффициента пропорциональности K_β , связывающего β -активность и дозу, необходимо подставить количество излучающего вещества $M = 1$, например $M = 1$ мкюри/г, и учесть, что $D = 1$ р = $1,610 \cdot 10^{12} \times 34$ эв/г = $54,7 \cdot 10^6$ Мэв/г. При $M = 1$ мкюри в 1 сек испускается $3,7 \cdot 10^7 p_i$ β -частиц со средней энергией \bar{E}_i . При константе распада $\lambda = \frac{0,693}{T} = \frac{1}{\tau}$ (τ — среднее время жизни) полный распад длится в среднем $\tau = 1/\lambda$ сек. Поэтому

$$K_{(\beta)} = \frac{3,7 \cdot 10^7 \cdot T \cdot \sum p_i \cdot \bar{E}_i}{0,693 \cdot 54,7 \cdot 10^6} \text{ р/мкюри},$$

$$K_{(\beta)} = 0,976 \cdot T \sum p_i \bar{E}_i \approx T \sum p_i \bar{E}_i \text{ р/мкюри}.$$

Здесь период полураспада T измеряется в секундах, энергия \bar{E} — в мегаэлектронвольтах и $\sum p_i = 1$. При испускании радиоактивным изотопом только одной группы β -частиц (например, P^{32}) $\sum p_i \bar{E}_i = \bar{E}$. Радиоактивные изотопы испускают β -частицы с энергией, изменяющейся от 0 до максимального значения E_0 , т. е. испускают спектр $N_{(E)}$ β -частиц (рис. 3. 21). Тогда, если N — полное число β -частиц,

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \int_0^{E_0} E N_{(E)} \cdot dE \approx 0,36 E_0.$$

На рис. 3. 22 показана зависимость средней энергии \bar{E} от максимальной энергии E_0 для хорошо известных β -спектров. Как видно, экспериментальные точки не ложатся строго на одну прямую. Иногда, особенно в случае сложных β -спектров (несколько

уровней возбуждения ядра, следовательно, несколько β -групп с различными максимальными значениями энергии E_0), имеется значительное отклонение от величин, интерполированных по кривой. Поэтому при точных определениях дозы необходимо проводить

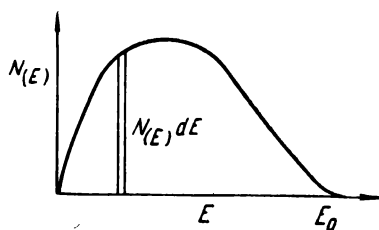


Рис. 3. 21. Характерный вид β -спектра (E_0 — максимальная энергия).

интегрирование по экспериментальным β -спектрам, как это показано выше. За малым исключением, удовлетворительное приближение с точностью 10 % можно получить из соотношения

$$\bar{E} = s (E_0 - c),$$

где s и c принимают различные значения в зависимости от величины E_0 :

Диапазон энергий,
Мэв

$$\begin{aligned} E_0 &< 0,6 \\ 0,6 &< E_0 < 1,2 \\ E_0 &> 1,2 \end{aligned}$$

Аппроксимирующая
формула

$$\begin{aligned} \bar{E} &\approx 0,33 E_0 \\ \bar{E} &\approx 0,43 (E_0 - 0,14) \\ \bar{E} &\approx 0,59 (E_0 - 0,5) \end{aligned}$$

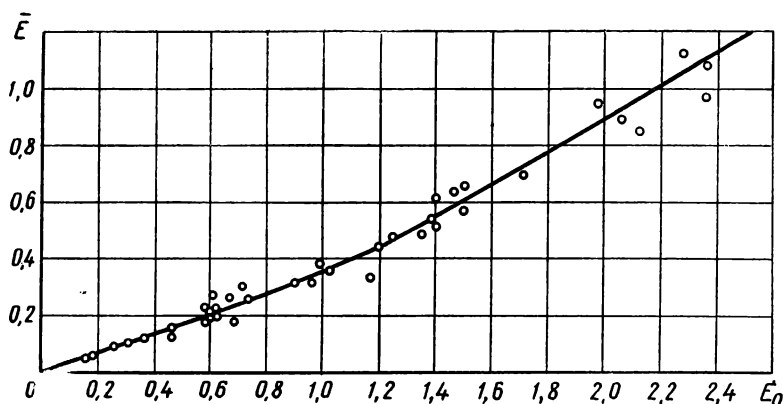


Рис. 3. 22. Зависимость средней энергии \bar{E} от максимальной энергии E_0 (Мэв) β -излучения.

Труднее рассчитывать дозы электронного излучения, если речь идет о вычислении распределения доз в пределах слоя вещества, толщина которого сравнима с длиной пробега β -частиц. Подобные задачи не удастся в общем точно решить и с помощью измерительных средств, так как измерительную систему нельзя сделать точечной, и практически при измерениях происходит интегрирование по конечному объему и находится среднее распределение дозы в этом объеме. В связи с этим экспериментальные

Данные по измерениям доз электронного излучения в лучшем случае пропорциональны величинам соответствующих доз (когда $x \approx R_m$. — Ред.).

Еще одна очень существенная трудность возникает вследствие того, что потеря энергии на единицу пути (так называемая удельная ионизация или дифференциальная потеря энергии $f = \frac{dE}{dx}$) весьма сильно изменяется вдоль пути β -лучей и в конце пробега

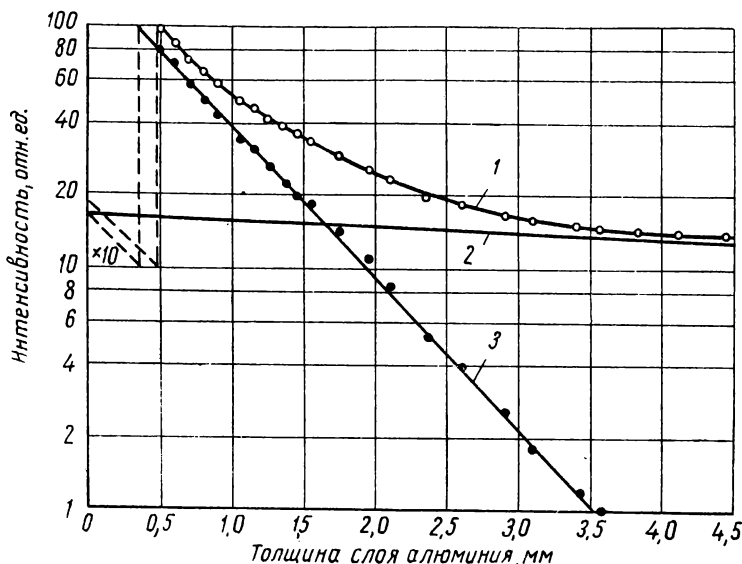


Рис. 3. 23. Разложение полного излучения (1) радия (отфильтрованного через 0,2-мм сталь) на γ - (2) и β -излучение (3) с помощью поглощения в алюминии.

она много больше, чем вначале (см. рис. 3: 6). Полная энергия, которая передается системе при полном поглощении β -излучения,

равна $Q = \int_0^{R_m} f(R) dR$. Но на различных глубинах поглощенная

энергия пропорциональна численному значению $f(R)$, которое необходимо знать. Поэтому при размерах облучаемого объекта, сравнимых с длиной пробега, нельзя получить верное значение дозы ни с помощью непосредственного измерения, ни с помощью расчета согласно приведенным выше уравнениям без учета дифференциальных потерь энергии. Из-за этого часто оказывается необходимо проводить модельные измерения на системах, которые имитируют систему, подвергающуюся облучению. Результаты измерения переносятся на реальный случай. В качестве измерительного устройства можно использовать плоский конденсатор (дифференциальная камера). Однако результаты измерения необходимо подвергать в каждом конкретном случае критическому

рассмотрению и вносить поправки, учитывающие геометрию опыта и соотношение поглощенного и рассеянного излучения. На рис. 3. 23 показан пример измерения поглощения в алюминии β -излучения радия и его продуктов распада (отфильтрованного через 0,2-мм сталь (монель) и 0,2-мм алюминий). Наблюдаемый в этом реальном случае постоянный фон соответствует γ -излучению и может быть использован с целью калибровки измерительной аппаратуры для β -излучения, так как дозная константа для γ -излучения радия $K = 8,2 \pm 0,1$ р/мкюри·ч известна очень хорошо.

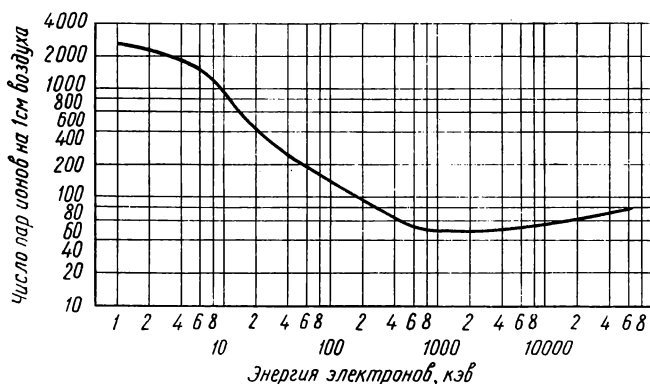


Рис. 3. 24. Зависимость удельной ионизации от энергии электронов.

Для облегчения вычисления поправок, которые необходимо ввести в вышеприведенные уравнения для доз из-за изменения

Таблица 3. 2

Относительные массовые тормозные способности для электронов различной энергии в некоторых веществах (по отношению к воздуху; тормозная способность воздуха принята за 1,000)

Элемент	Z	Энергия электронов, Мэв					
		0,01	0,1	1	5	10	20
H . . .	1	2,744	2,520	2,391	2,317	2,292	2,270
He . . .	4	1,248	1,174	1,132	1,108	1,099	1,093
C . . .	6	1,035	1,025	1,019	1,015	1,015	1,014
N . . .	7	1,005	1,004	1,003	1,002	1,002	1,001
O . . .	8	0,980	0,986	0,990	0,992	0,993	0,994
Al . . .	13	0,853	0,887	0,906	0,916	0,920	0,924
Ca . . .	20	0,798	0,859	0,893	0,911	0,918	0,923
Cu . . .	29	0,665	0,740	0,782	0,805	0,814	0,822
Ag . . .	47	0,552	0,648	0,703	0,732	0,743	0,753
W . . .	74	0,439	0,549	0,611	0,646	0,658	0,670
Pb . . .	82	0,415	0,528	0,592	0,627	0,640	0,652
U . . .	92	0,388	0,504	0,570	0,605	0,618	0,630

удельных потерь с энергией, на рис. 3. 24 показана зависимость величины удельной ионизации в воздухе от энергии электронов. Для того чтобы приведенные величины применить к конкретному опыту по облучению, необходимо их умножить на $W = 34 \text{ эв} = 54,4 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$ (на каждую пару ионов) и внести поправку на плотность облучаемого вещества и его химический состав. Численные значения массовых тормозных способностей для электронов приведены в табл. 3. 2.

По рекомендации Международной комиссии по радиологическим единицам (1953) следует поглощенную дозу β -излучения выражать в радах ($1 \text{ рад} = 100 \text{ эрг/г} \approx 1,14 \text{ р в воздухе}$).

3.23. Тяжелые заряженные частицы

То, что говорилось выше о преобладании влияния ослабления и уменьшении роли геометрических факторов для электронного излучения, в еще большей степени справедливо для тяжелых заряженных частиц. Их пробег в конденсированных средах практически всегда очень мал по сравнению с размерами облучаемых систем и лежит в пределах от 10^{-4} до 10^{-1} см . Поэтому можно без особой ошибки отказаться в большинстве случаев от учета геометрии системы облучения и ограничиться только рассмотрением энергетических соотношений. Благодаря этому решение дозиметрической задачи в принципе относительно очень просто.

Если система облучается n частицами в расчете на единицу массы и в единицу времени, то доза, которую получает 1 г данной системы в 1 сек, равна

$$D = n \cdot E,$$

где E — энергия отдельной частицы, Мэв . Для того чтобы дозу выразить в радах, следует мегаэлектронвольты пересчитать в эрги: $1 \text{ Мэв} = 1,601 \cdot 10^{-6} \text{ эрг}$. Тогда

$$D = 1,601 \cdot 10^{-8} \cdot n \cdot E \text{ рад/сек},$$

где n — число частиц, поглощаемых в 1 сек в 1 г вещества, и E — их энергия, Мэв . Если удельная активность, например раствора полония, равна 1 мкюри/г , то доза, которую получает раствор за счет облучения α -частицами ($E = 5,12 \text{ Мэв}$) в 1 сек, равна

$$D = 1,601 \cdot 10^{-8} \cdot 3,7 \cdot 10^7 \cdot 5,12 = 3,09 \text{ рад/сек}.$$

При облучении системы извне потоком тяжелых корпускул следует учитывать (в принципе тем же способом, который обсуждался при рассмотрении электронного излучения) различную удельную потерю энергии вдоль трека частицы и уменьшение

энергии перед входом в систему. Эта задача связана в каждом конкретном случае с весьма значительными трудностями вследствие очень малой величины пробегов тяжелых заряженных частиц.

3.24. Нейтроны

Нейтронная дозиметрия — нелегкая проблема из-за многообразия элементарных актов взаимодействия нейтронов с веществом и в особенности из-за сильной зависимости величины сечений этих процессов как от химического состава облучаемой системы, так и от энергии нейтронов. Поэтому в настоящее время она еще удовлетворительно не разрешена ни в общем виде, ни для отдельных конкретных случаев. Такое положение объясняется отчасти тем, что во всех практических случаях имеют дело не с чистым нейтронным излучением. Нейтронное излучение всегда сопровождается в зависимости от способа получения нейтронов более или менее интенсивным γ -излучением. Далее, проблема нейтронной дозиметрии весьма значительно усложняется тем, что различные по энергии группы нейтронов — тепловые, медленные, быстрые — ведут себя при взаимодействии с веществом по-разному. Поэтому только с очень грубым приближением можно применять простой закон ослабления к нейтронному излучению, не принимая во внимание изменение величины различных сечений, связанное с замедлением нейтронов. Наконец все измерительные методы нейтронной дозиметрии основаны на совсем особых явлениях, которые очень сильно отличаются от того, с чем имеет дело обычная дозиметрия; в лучшем случае с помощью этих методов возможно получение численных данных, пропорциональных числу нейтронов определенной энергетической группы. Ввиду неудовлетворительного состояния нейтронной дозиметрии и очень больших принципиальных трудностей здесь можно только дать неполный обзор методов, результатов и задач практической нейтронной дозиметрии.

Нейтронную дозу следует, вообще говоря, измерять на основе принципа Брега — Грея в маленьком газовом объеме внутри очень большого (по сравнению с пробегами всех вторичных частиц) пространства, заполненного веществом, эквивалентным по составу газу. К сожалению, этот принцип очень трудно использовать в практической дозиметрии. Поэтому нужно остановиться на практически выполнимых методах, с помощью которых нельзя произвести дозные измерения в буквальном смысле слова, но они дают возможность определить, например, нейтронный поток (число нейтронов на 1 см^2 в 1 сек). Для осуществления этого рода измерений используются ядерные реакции с изотопами, которые имеют большие сечения, как, например, бор, кадмий, неодим, иридий, индий. Кроме знания величины нейтронного потока, необходимы также сведения об энергетическом распределении нейтронов.

Если все эти величины известны, то можно приблизительно рассчитать нейтронную дозу (поглощенную энергию, *эрг/г* или *рад*) для определенного вещества. На рис. 3. 25 показан результат подобного приближенного расчета. Здесь приведена зависимость количества энергии, которая выделяется в 1 г воды в расчете на один нейтрон, от энергии нейтронов. Для пересчета дозы в рады надо поделить значения, взятые из графика, на 100. Доза в этом случае практически полностью обусловлена ионизацией, связанной с протонами отдачи.

Хёрсту удалось с успехом применить принцип Брегга—Грея для измерения нейтронной дозы. Он сконструировал ионизационную камеру со стенками, которые сделаны из материала, эквивалентного газу, наполняющему камеру. Но такой способ очень трудно осуществить на практике, и применим он только к немногим веществам.

3.3. ХИМИЧЕСКАЯ ДОЗИМЕТРИЯ

Из предыдущих рассуждений следует, что имеется много причин, по которым желательно производить измерения или определения дозы ионизирующих излучений принципиально другими методами, чем ионизационные измерения в газах. Но не может быть речи о том (и это следует подчеркнуть), чтобы полностью заменить ионизационные методы измерения дозы другими. Это объясняется тем, что ионизационные методы обладают многими существенными преимуществами и в основном настолько просты, что все другие принципы измерения дозы следует рассматривать как средства контроля, уточнения ионизационных методов или расширения их сферы действия.

Причины, по которым в дозиметрии используются все же и иные методы, следует кратко пояснить. В большинстве встречающихся на практике случаев облучений, например пациентов или жидких химических систем, эффекты, представляющие интерес в этих случаях, весьма отличаются от вызываемой излучением ионизации воздуха (используя в качестве измерительного вещества газ, можно только определить число ионов, однако нельзя учесть другие аспекты взаимодействия излучения с облучаемой системой).

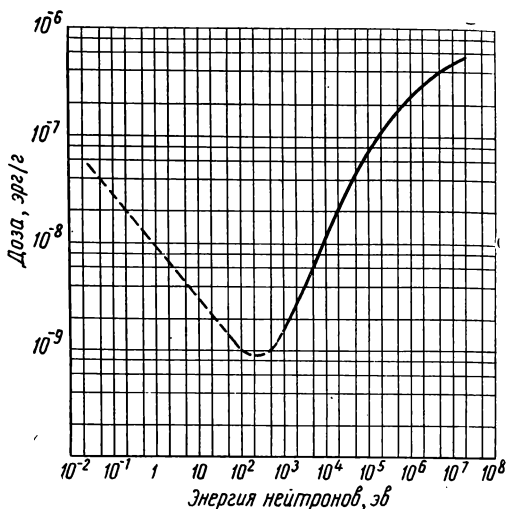


Рис. 3. 25. Зависимость дозы, образуемой потоком нейтронов 1 г/см² в воде, от энергии нейтронов.

При применении излучений с очень высокой энергией делается сомнительной возможность использования результатов, полученных с помощью ионизационных методов в газе, в качестве количественной меры поглощенной энергии в конденсированном веществе (так называемый поляризационный эффект Ферми). Ионизационный метод позволяет в основном производить измерения дозы на идеализированной модели, которая предопределяется формой измерительного прибора. Однако часто необходимо знать полное количество энергии, поглощенной системой определенной геометрии и состава (объемная доза). Эта величина не может быть непосредственно найдена с помощью ионизационных измерений. Очень сильные изменения (вариации) поля излучения не могут быть правильно учтены с помощью измерительной системы конечных размеров (например, при снятии кривых ослабления низкоэнергетических рентгеновых лучей или электронов с низкой энергией). Очень большие и очень маленькие интенсивности излучения также не могут быть точно определены с помощью ионизационных методов.

Предпосылкой применимости какого-либо «химического» метода измерения дозы надо считать, очевидно, наличие по возможности простой связи выхода данной реакции с поглощенной энергией излучения. Согласно этому от дозиметрической системы (если она в действительности является измерительной системой, а не только более или менее количественным индикаторным устройством) требуется, чтобы ее изменение было строго пропорционально поглощенной энергии излучения. Далее (это одно из основных требований) необходимо, чтобы используемая радиационная реакция в условиях измерения была полностью необратима или чтобы ее можно было сделать необратимой (так же, как, например, разделение ионов газа в электрическом поле).

Эти требования исключают из рассмотрения многочисленные реакции, которые могли бы быть использованы в дозиметрии, как, например, флуоресценцию твердых или жидких фосфоров (отсутствие пропорциональности), окрашивание силикатов или других твердых веществ (отсутствие пропорциональности, обратимость эффектов), и в принципе также и калориметрию, если не применять особых предосторожностей при проведении экспериментов. Наконец, измерительная система должна позволять определять дозу (т. е. поглощенную энергию) независимо от качества излучения, и это требует эквивалентности ослабления в измерительной и рабочей системе.

В смысле выполнения последнего, самого важного требования чаще всего приходится довольствоваться тем, чтобы зависящее от энергии излучения отношение массовых коэффициентов ослабления как можно меньше отличалось от единицы, т. е. довольствоваться постоянным коэффициентом пропорциональности, близким к единице. Для достижения этого выбирают вещества по возможности с равными «эффективными зарядами». Таким образом, оказы-

вается, что атмосферный воздух — весьма подходящее измерительное тело для водных систем.

Вышеприведенные условия, налагаемые на дозиметрическую систему, исключают из рассмотрения с самого начала очень много химических реакций, вызываемых излучением. Неподходящими с точки зрения использования их в качестве химических детекторов радиации являются все обратимые радиационные реакции, реакции, конечный продукт которых образуется в результате разветвленного цепного процесса, все реакции в системах, которые содержат тяжелые компоненты в значительных концентрациях, и все реакции, выход которых не строго пропорционален энергии. Необходимо, чтобы для химической реакции, используемой в дозиметрии, выполнялось следующее условие:



где A — исходный продукт; X — конечный продукт; a и b — молекулярные коэффициенты. Наконец, реакции должны быть независимы от случайных внешних условий, таких, как концентрация, температура, давление, качество излучения и интенсивность излучения, и иметь по возможности высокий выход.

Эти жесткие требования не выполняются полностью ни для одной химической системы и влияние отдельных мешающих факторов проявляется в большей или меньшей степени. Если влияние по абсолютному значению мало и может быть учтено каким-либо образом (как, например, зависимость ионизации воздуха от температуры и давления), то система, несмотря на наличие такой помехи, годится в качестве дозиметра.

За последние годы предложены многочисленные реакции для использования их в дозиметрических целях. Но из них собственно только три реакции выдержали испытания в большей или меньшей степени. Так, например, все радиационные реакции, в результате которых происходит изменение окраски органических веществ (например, обесцвечивание метиленовой синей или эозина), оказались неподходящими из-за отсутствия пропорциональности. Не подходит также в качестве дозиметрической реакция образования H_2O_2 из насыщенной кислородом воды вследствие обратимости. Многие, может быть частично и подходящие, реакции исключаются из рассмотрения ввиду слишком малого выхода или из-за аналитических трудностей, связанных с количественным определением продуктов.

3.31. Фотографические эмульсии

Несмотря на то, что потемнение фотографической эмульсии не удовлетворяет вышепоставленным требованиям, метод, основанный на этом эффекте, сохранит в дозиметрии свое значение также и в будущем, в особенности для малых количеств излучения (метод очень чувствителен) и для получения наглядных

полуколичественных данных о распределении интенсивности в поле излучения. Для величин оптической плотности почернения $S < 2$ зависимость величины S от дозы можно представить с относительно высокой точностью с помощью функции $S = S_0 + S_\infty (1 - e^{-kD})$. Поэтому для малых значений D увеличение

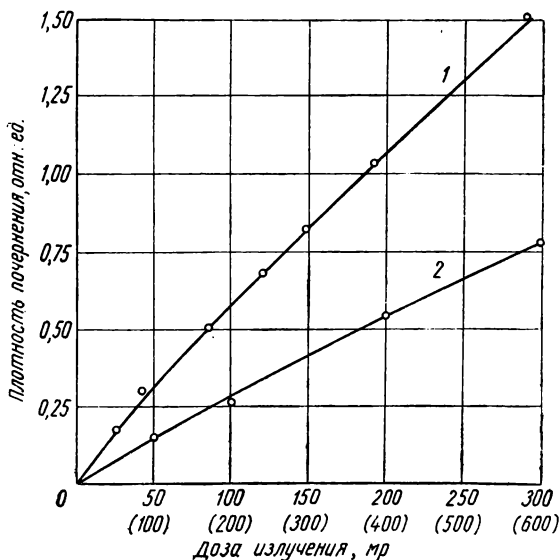


Рис. 3. 26. Зависимость плотности почернения пленки ($S - S_0$) от дозы для рентгеновых лучей (1) (напряжение 40 кВ без фильтрации) (цифры на оси абсцисс без скобок) и для γ -излучения радия (2) с фильтром из 1-мм меди (цифры в скобках).

оптической плотности почернения приблизительно прямо пропорционально дозе

$$S \approx S_0 + \gamma D.$$

Следовательно, доза

$$D \approx \frac{S - S_0}{\gamma}.$$

Здесь S_∞ — величина оптической плотности почернения при насыщении; S_0 — величина оптической плотности почернения «вуали» эмульсии; γ — коэффициент наклона кривой зависимости плотности почернения от дозы приблизительно в линейной части.

На рис. 3. 26 показана зависимость оптической плотности почернения пленки от дозы излучения для двух различных энергий фотонов, а на рис. 3. 27 — зависимость дозы рентгеновского излучения, необходимой для получения плотности почернения $S = 1$, от энергии излучения для пленки «Kodak-blue-brand». На последнем рисунке в особенности хорошо видна исключительно

сильная зависимость фотографического потемнения пленки от энергии фотонов (K -полосы поглощения брома и серебра равны соответственно 15,5 и 25,5 кэв). Следовательно, предпосылкой для точного определения дозы является знание качества излучения. Далее, величина коэффициента γ в очень сильной степени зависит от сорта эмульсии (в особенности от зернистости), и поэтому в каждом случае необходима калибровка. Наконец, на конечное

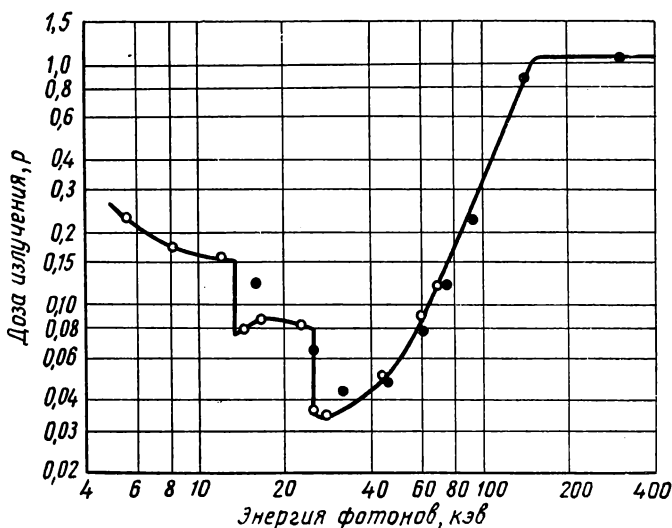


Рис. 3. 27. Зависимость дозы, необходимой для почернения пленки до $S = 1$, от энергии фотонов.

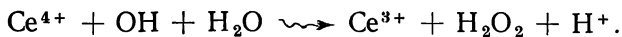
значение оптической плотности почернения пленки оказывают очень сильное влияние условия обработки эмульсии (температура и время проявления, промывание и т. д.), так что обработка пленки должна быть стандартизирована и для серии градуировочных пленок, и для измерительной серии.

Главный недостаток фотографического измерения дозы (чувствительность) является также и его главным преимуществом. Высокая чувствительность фотографической эмульсии позволяет определять очень маленькие дозы излучения (с помощью соответствующих приемов — даже отдельные частицы), но она же, разумеется, ограничивает применимость фотографической методики областью относительно малых доз.

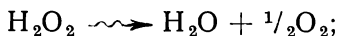
3.32. Радиационнохимические превращения

Три важнейшими радиационнохимическими дозиметрическими реакциями являются: восстановление $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ в водных растворах, образование HCl из хлороформа и окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в стандартизованных условиях,

Восстановление Ce^{4+} происходит, вероятно, по схеме

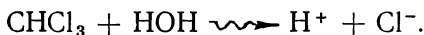


Образование перекиси водорода сопровождается выделением O_2 , так как H_2O_2 разлагается под действием излучения; одновременно H_2O_2 действует на Ce^{4+} , восстанавливая его до Ce^{3+} :



Выход реакции не особенно велик ($G \approx 2,7$), что затрудняет измерение малых доз.

Образование HCl при облучении CHCl_3 впервые изучавшееся Гюнтером, было затем исследовано более подробно (Миндер). Облучению подвергался насыщенный водный раствор хлороформа:



При малых дозах реакция протекает не вполне строго пропорционально величине дозы. При измерении больших доз это не имеет значения, если для измерений пользоваться прямолинейным участком кривой. Выход реакции довольно высок: $\frac{M}{N} \approx 13$. Основным преимуществом с точки зрения измерительной техники является продукт реакции (HCl): уже в очень малых концентрациях количество HCl можно точно определить, измеряя электропроводность раствора, если раствор перед облучением был очищен от электролита (многократным промыванием водой исходного вещества, стабилизированного $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ против фотохимического разложения). С помощью этой системы можно измерять дозы начиная примерно с 1000 p с ошибкой менее 10%. При измерении больших доз (свыше 10000 p) ошибка может быть уменьшена до 2% и при снятии всей дозовой кривой — до 1%.

Таплин с сотрудниками разработал эту систему в форме, удобной для применения в военной практике. В этом случае используется раствор CHCl_3 , насыщенный H_2O и стабилизированный алкоголем, с небольшим избытком воды, которая содержит индикатор (бромкрезолпурпур). Благодаря этому можно делать надежные оценки (не измерения) в границах от 100 до 1000 p . На рис. 3. 28 показаны результаты измерений излучения рентгеновской трубки на 250 $k\text{в}$, γ -излучения радия и рентгеновского излучения с граничной энергией 31 $M\text{эв}$ (бетатрон). Из графика следует, что упомянутая реакция очень хорошо подходит для измерения больших доз.

Изученное Фриком и Морзе окисление ионов железа под действием ионизирующего излучения было применено Миндером в 1945 г. для оценки доз β -излучающих препаратов радия. С того времени много различных исследователей применяли эту реакцию для измерения доз (Крентц, Харт, Миллер и др.).

Со временем были разработаны необходимые условия стандартизации этого дозиметра. Строго воспроизводимые результаты могут быть получены только при выполнении этих условий, которые сводятся к стандартизации pH ($0,8\text{ N H}_2\text{SO}_4$) и сте-

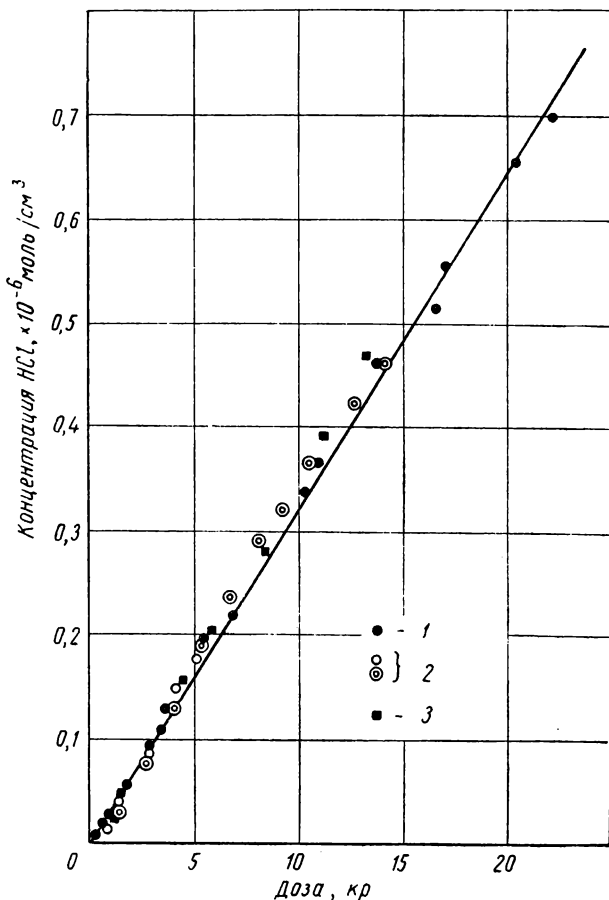


Рис. 3. 28. Образование HCl при облучении насыщенных водных растворов хлороформа рентгеновыми и γ -лучами:

1 — рентгеновы лучи (напряжение 250 кв. фильтр 0,25 мм меди);
2 — рентгеновы лучи (бетатрон на 31 Мэв); 3 — γ -излучение радия.

пени насыщения кислородом. Другие факторы, как концентрация (в пределах от $0,2$ до $4 \cdot 10^{-5} \text{ N}$), температура и интенсивность излучения (примерно от $0,1$ до $100\,000 \text{ р/мин}$), влияют на результаты лишь незначительно. Выход реакции строго пропорционален дозе излучения; пропорциональность из-за слабой зависимости выхода от концентрации сохраняется до полного

окисления ионов Fe^{2+} . Рис. 3. 29 демонстрирует нечувствительность этого дозиметра к влиянию внешних условий.

Дозиметр на основе реакции $\text{Fe}^{2+} \rightsquigarrow \text{Fe}^{3+}$ (так называемый «дозиметр Фрика»), кроме использования в целях обычной дозиметрии, особенно удобен для сравнения между собой дозиметрических измерений для излучений различной энергии в широком

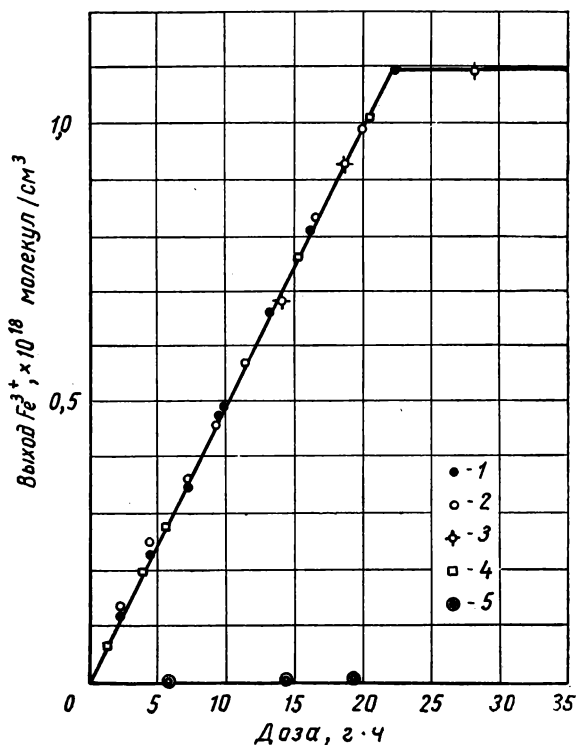


Рис. 3. 29. Окисление Fe^{2+} с помощью γ -лучей при различных температурах и интенсивностях излучения:

1 — 4°C ; 2 — 40°C ; 3 — 54°C ; 4 — комнатная температура (интенсивность излучения в пять раз меньше); 5 — облучение в замороженном состоянии (твердая CO_2) $1 \text{ г/ч} \approx 5150 \text{ р.}$

диапазоне энергии, а также для измерения смешанного излучения, как, например, β - и γ -излучения или γ -излучения вместе с нейтронами. Этот дозиметр был использован Райтом также и для измерения доз в ядерном реакторе, причем плотность нейтронов определялась посредством дифференциальных измерений доз до и после выключения реактора. На рис. 3. 30 графически показан обширный ряд данных, полученных с помощью дозиметра Фрика при использовании γ -излучения различной энергии (0,25—31 Мэв). Ниже дополнительно приведены данные, полученные при напряжении на трубке 31 кв. На рис. 3. 31 воспроизведены

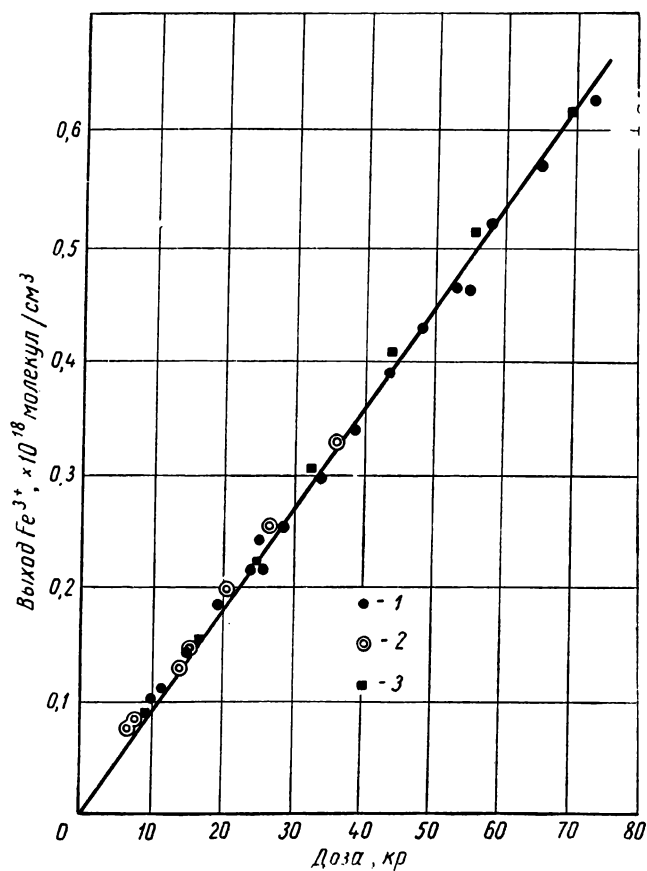


Рис. 3. 30. Окисление ионов Fe^{2+} в растворе $0,8 N H_2SO_4$, насыщенном кислородом, с помощью рентгеновых и γ -лучей с различной энергией:

1 — рентгеновы лучи (напряжение 250 кВ); 2 — рентгеновы лучи (бетатрон на 31 МэВ); 3 — γ -излучение радия.

величины G , приведенные в литературе и полученные при использовании рентгеновского, γ - и электронного излучения различных энергий. Для γ -излучения Co^{60} наиболее часто используется величина $G = 15,6$. Это значение, вероятно, занижено приблизительно на 4%, так как получено при применении растворов, насыщенных не кислородом, а воздухом.

В табл. 3.3 еще раз сопоставлены данные (по Миндеру) о радиационных выходах G дозиметров на основе Fe^{2+} и CHCl_3 ;

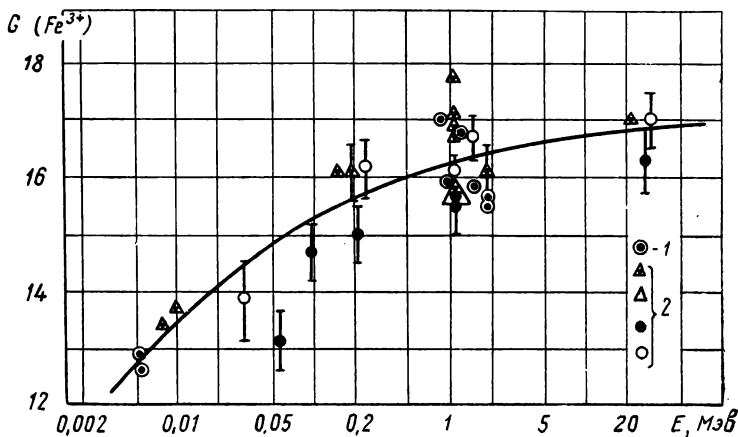


Рис. 3.31. Зависимость радиационного выхода G процесса окисления Fe^{2+} от энергии излучения:

1 — электроны; 2 — рентгеновы и γ -лучи по данным различных авторов.

можно видеть некоторую зависимость выхода обеих дозиметрических реакций от энергии (особенно при уменьшении рабочего напряжения на рентгеновской трубке ниже 100 кВ).

Ниже приводятся два примера, показывающие, как с помощью химических методов можно решать вопросы практической радиационной дозиметрии.

Таблица 3.3

Энергетический выход G дозиметрических реакций для различных видов фотонного излучения

Вид излучения	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$		$\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	
	G	Отношение	G	Отношение
Рентгеновы лучи, кВ:				
31	$13,9 \pm 0,8$	0,858	—	—
250	$16,2 \pm 0,5$	1,000	$36,5 \pm 0,7$	1,000
γ -Излучение радия	$16,7 \pm 0,4$	1,033	$38,6 \pm 0,5$	1,057
31 Мв (бетатрон)	$17,0 \pm 0,5$	1,051	$39,0 \pm 0,8$	1,067

При облучении протяженной системы излучением с малой проникающей способностью, как, например, β - или рентгеновыми лучами, полученными при невысоком напряжении возбуждения, выяснение распределения интенсивностей внутри системы представляет по большей части очень трудную экспериментальную задачу. Это распределение нельзя получить также с достаточной точностью и с помощью расчета, так как излучение обычно немонохроматично. Экспериментальное измерение кривых глубинных доз обычными методами в этом случае почти невозможно из-за конечных размеров измерительного прибора, так как значительное ослабление излучения имеется уже на глубине нескольких миллиметров. На рис. 3. 32 показана кривая глубинных доз в воде, полученная с помощью окисления ионов Fe^{2+} . В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка с бериллиевым окошком при напряжении возбуждения 31 кВ без дополнительных фильтров (сплошной тормозной спектр с диапазоном длин волн от 0,4 до 4 Å с максимумом интенсивности примерно при 1,7 Å). Эта кривая сравнивается с двумя кривыми, полученными с помощью лучшего ионизационного метода. Напряжения возбуждения, соответствующие этим кривым, равны 14 и 50 кВ, все данные пересчитаны на одну и ту же начальную интенсивность. Кривая глубинных доз, полученная методом химической дозиметрии, лежит между обеими кривыми, полученными с помощью ионизационных методов. Этот пример показывает точность химического метода измерения.

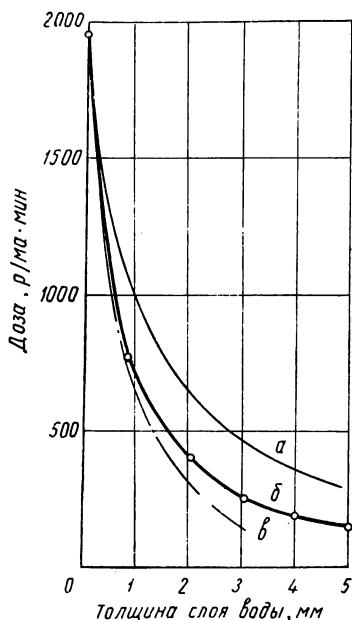


Рис. 3. 32. Кривая изменения дозы с глубиной для воды, полученная с помощью радиационного окисления Fe^{2+} (б — рентгеновы лучи с $E = 31$ кВ). Для сравнения приведены две кривые глубинных доз (а — 50 кВ; в — 14 кВ), определенные ионизационными методами.

Второй пример имеет принципиальное значение. Абсолютный радиационнохимический дозиметр, вообще говоря, должен быть прокалиброван или с помощью точных ионизационных методов, или путем расчета с учетом физических условий, природы и энергии излучения, интенсивности и геометрии. Тогда, очевидно, можно установить точность химического дозиметра и зависимость его показаний от условий облучения, природы излучения и его качества, интенсивности, температуры, концентрации и т. д.

Возможность абсолютной расчетной калибровки химического дозиметра может быть рассмотрена на примере шарового дозиметра. Однородный излучающий шар, находящийся внутри бесконечно протяженной неизлучающей среды той же самой природы и того же состава представляет случай, для которого распределение интенсивности может быть хорошо рассчитано. Этот специальный случай был подробно рассмотрен выше. (п. 3. 2).

Дозы излучения как вне шара, так и внутри его измерялись с помощью радиационного окисления Fe^{2+} . Результаты этого исследования имеют большое значение для практической дозиметрии и специально рассматриваются в следующем параграфе.

3.33. Излучающий шар. Абсолютные измерения дозы

Уравнение, приведенное выше (см. стр. 134), определяет величину дозы излучения D_a для произвольной точки, расположенной на расстоянии C от центра источника излучения в виде однородного шара радиусом R , если шар находится в бесконечно протяженной неизлучающей среде с тем же самым эффективным коэффициентом ослабления ($\mu - \sigma_s$). Тогда эффективная средняя доза, которая создается в шаровом слое радиусом $C_0 > R$ (концентрическом с излучающим шаром) за время t , определяется выражением

$$\bar{D} = \frac{1}{V} \int_V D_a dV = \frac{3t}{C_0^3 - R^3} \int_R^{C_0} D_a C^2 dC.$$

Этот интеграл был рассчитан для случая заполнения внутреннего шара раствором Co^{60} при различных радиусах R (от 1 до 4 см) и разным расстоянии $C_0 - R$ от поверхности шара (от 0 до 4 см). Результаты расчета показаны в форме кривых на рис. 3. 33.

В серии опытов условия облучения, которые соответствовали бы теоретической модели, осуществлялись с помощью двух концентрических и по возможности сферических сосудов. Из них внутренний (52 см³) содержал раствор Co^{60} (NO_3)₂ (86,6 мкюри Co^{60}), а внешний был наполнен раствором FeSO_4 (0,002 N $\text{FeSO}_4 + 0,8 \text{ N H}_2\text{SO}_4$), подвергавшимся действию излучения Co^{60} . Через трубку, которая вводилась снизу, пропускался в течение облучения кислород, для того чтобы раствор Fe^{2+} был постоянно насыщен O_2 . Результаты опытов показаны на рис. 3. 34. Все данные измерений лежат с весьма удовлетворительной точностью на прямой, проходящей через начало координат с наклоном $G = 14,4 \pm 0,3$ молекулы на 100 эв. Эта величина примерно на 13,2% ниже наиболее надежного значения G . В значительной мере такое расхождение объясняется завышенной активностью раствора Co^{60} , которая была указана изготовителем, и частично (примерно 2%) не совсем точной центровкой обоих концентрических сосудов, а также (примерно 2%) тем, что не достигается вполне равновесное распределение рассеянного излу-

чения. Соответствующие поправки не были внесены в результаты измерений.

То, что с помощью радиационного окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ можно весьма удовлетворительно дозиметрировать также и смешанное излучение, видно из результатов измерения дозы от полного излучения Rb^{86} (β -излучение с энергией 1,82 и 0,72 Мэв и γ -излучение — 1,1 Мэв).

Если находящийся в шарообразном сосуде радиоактивный изотоп в количестве M мкюри равномерно распределен в водном растворе, то средняя доза в растворе может быть определена с помощью уравнения, приведенного на стр. 138:

$$\bar{D} = \frac{Q}{V} = \frac{9KM}{4R^2} \cdot G(\mu R).$$

Численные значения функции $G(\mu R)$ для конкретных случаев могут быть взяты из кривых рис. 3. 19. Если время облучения и период полураспада сравнимы по величине (как в случае Rb^{86}), то необходимо принимать во внимание распад изотопа. Доза излучения, которую получит к моменту времени t система, пропорциональна интегралу

$$\int_0^t I_0 e^{-\lambda t} dt = \frac{I_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}).$$

Конкретные условия опыта: удельная активность 0,1542 мкюри/см³ Rb^{86} и 0,0348 мкюри/см³ S^{35} , образующейся по ядерной реакции $\text{Cl}^{35}(n, p)\text{S}^{35}$, так как облучался RbCl . Rb^{86} распадается с испусканием двух β -частиц с максимальной энергией 1,822 Мэв (80 %) и 0,716 Мэв (20 %) и γ -излучения с энергией 1,12 Мэв. β -Излучению первого вида соответствует средняя энергия 0,722 Мэв, второго вида — 0,27 Мэв. S^{35} — простейший β -излучатель со средней энергией 0,06 Мэв. Период полураспада Rb^{86} составляет 19,5 дня, период полураспада S^{35} — 87 дней. Отсюда доза в данной системе с учетом γ -излучения (3,3 % полного излучения) определяется выражением

$$D = [10,9(1 - e^{-0,0356t}) + 0,84(1 - e^{-0,00788t})]10^{12} \text{ Мэв/см}^3,$$

где время t измеряется в днях.

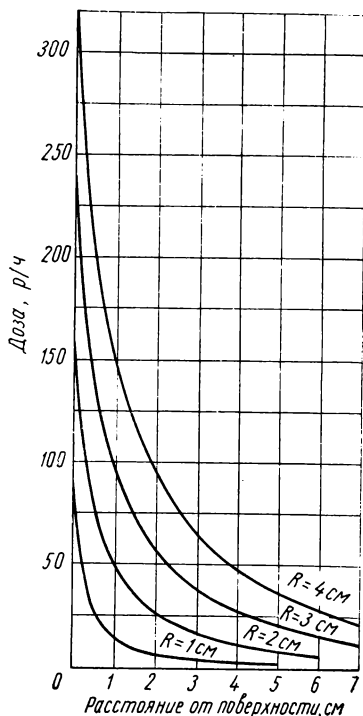


Рис. 3. 33. Изменение дозы γ -излучения с расстоянием от поверхности шара, равномерно заполненного раствором Co^{60} с концентрацией 1 мкюри/см³.

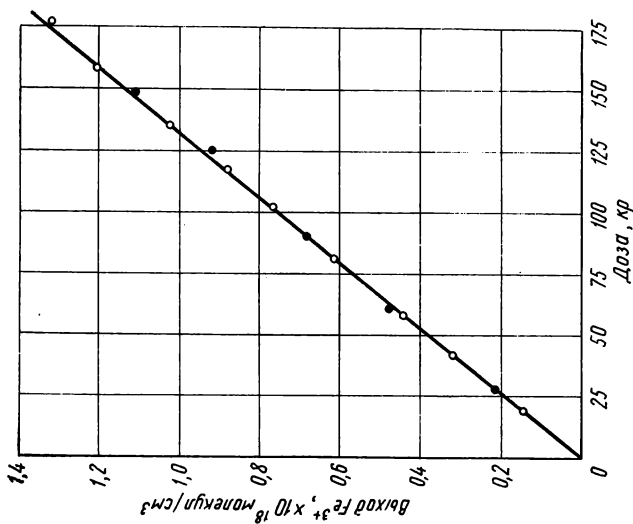


Рис. 3.34. Радиационное окисление раствора $0,002\text{ N FeSO}_4$ в $0,8\text{ N H}_2\text{SO}_4$ γ -излучением Co^{60} . Разные кружки соответствуют двум различным опытам с внешними шарами неодинаковых диаметров.

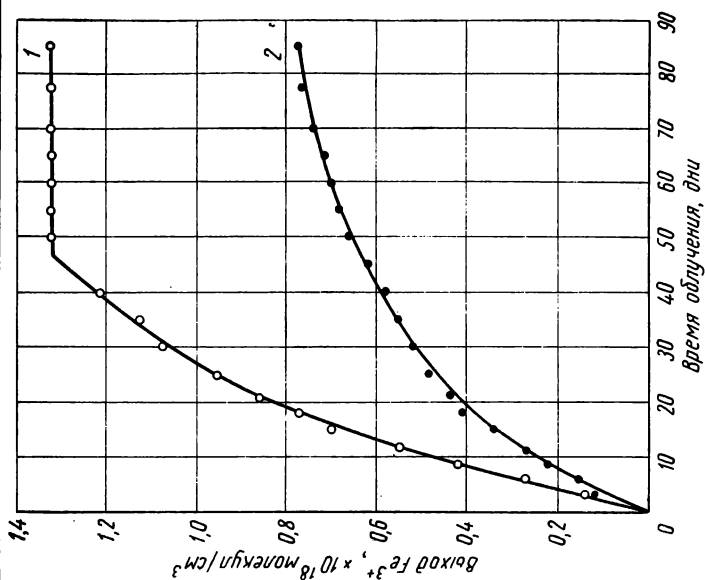


Рис. 3.35. Радиационное окисление раствора $0,002\text{ N FeSO}_4$ в $0,8\text{ N H}_2\text{SO}_4$ излучением Rb^{86} : 1 — раствор, насыщенный кислородом; 2 — раствор, насыщенный азотом.

На рис. 3. 35 показаны результаты двух опытов с Rb^{86} , причем в опыте, соответствующем верхней кривой, раствор был насыщен O_2 , а в другом случае (нижняя кривая) через раствор все время пропусклся N_2 . Выход составляет: при насыщении O_2 $G = 14,6 \pm 0,3$, при насыщении N_2 $G = 7,2 \pm 0,2$. Отношение этих значений очень близко к 2 : 1. Уменьшение выхода наполовину в отсутствие кислорода обусловлено исключением из процесса радикалов O_2H . Следует отметить, что применявшийся в этих опытах раствор Rb^{86} в действительности имел активность на 10 % меньше указанной поставщиком.

Наиболее точно калибровка химического дозиметра (или определение величины G) может быть проведена, если в центре сферического сосуда, содержащего соответствующую химическую систему, находится точечный источник излучения с известными активностью и видом излучения, например препарат радия. Тогда энергия, выделяемая этим источником в шаровом слое толщиной dC на расстоянии C ,

$$dQ = \frac{4\pi KMC^2}{C^2} e^{-\mu C} dC$$

и средняя доза во всем объеме шара

$$\bar{D} = \frac{3KM}{R^3} \int_0^R e^{-\mu C} dC = \frac{3KM}{R^2} \cdot \frac{1 - e^{-\mu R}}{\mu R}.$$

[Формула этого абсолютного шарового дозиметра подобна формуле для дозы в центре однородного излучающего шара (см. стр. 134), что следует из так называемого закона обратимости дозы].

Серия опытов, проведенная в этих условиях, дала значение выхода реакции $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (при насыщении кислородом), равное $G = 16,7 \pm 0,5$. Это значение совпадает с точностью до нескольких процентов с величиной G , полученной при действии рентгеновых лучей (см. рис. 3. 30). Таким образом, используя радиационнохимический дозиметр, при соответствующих условиях можно проводить измерения доз с точностью примерно 2 %. Это удовлетворительная точность, если вспомнить, что лучшие ионизационные измерения имеют ошибку примерно 0,5 %. Особенно важно то, что химические методы позволяют определять дозу в системе любой формы при действии излучения любого вида, если только его энергия не превосходит 50 Мэв или не опускается ниже 50 кэв. Это справедливо для рентгеновых, γ - и β -лучей, но не для тяжелых частиц, так как если линейная удельная потеря энергии в треке частицы превосходит 100 Мэв/см, то не вся энергия излучения, поглощаемая системой, идет на осуществление химических реакций.

Наряду с методами, которые здесь были подробно обсуждены, существуют, как уже коротко упоминалось, и другие химические методы дозиметрии: например, восстановление под действием

излучения $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, исследованное Хартом, и обесцвечивание под действием радиации метиленовой синей — химическая реакция, которую Штейн и Кэпп предлагают использовать на практике. Последняя реакция позволяет осуществить интересную модификацию: обесцвечивание силикагеля, который был окрашен краской. Одной из важнейших задач дозиметрии в настоящее время являются поиски и исследования радиационно-химических реакций, которые могли бы быть использованы для измерений дозы. Тогда можно было бы выбрать для каждого конкретного случая наиболее подходящий метод измерения дозы.

3.4. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДОЗИМЕТРИИ

В поглощающем теле с размерами больше длины пробега излучения и высокой химической стабильностью (например, большое металлическое тело) вся подведенная энергия излучения превращается в конце концов в тепло, независимо от того, через какие промежуточные состояния происходит передача энергии. Сообщенное телу тепло может служить количественной мерой подведенной к нему энергии излучения, если только в промежуточных состояниях не происходят эндотермические или экзотермические химические реакции. Если количество тепла может быть измерено с достаточной точностью, то, таким образом, можно также измерить количество энергии излучения, которое поглощается в теле, причем для этого не надо знать ни коэффициента ослабления, ни работы ионизации W , ни величины химического выхода G . Следовательно, измерение тепла соответствует абсолютным измерениям энергии излучения в полном смысле слова. Но, чтобы эти измерения были действительно абсолютными, излучение должно полностью поглощаться измерительной системой и тепло, которое выделяется при поглощении этого излучения, также должно измеряться полностью. К сожалению, на практике оба эти условия трудно реализовать с достаточной точностью. Легко показать, что количество тепла, эквивалентное дозе 1 р , составляет только $2 \cdot 10^{-6} \text{ кал/г}$ (воздух) и что для полного поглощения энергии фотонного излучения, например с $E = 3 \text{ Мэв}$, необходимо было бы свинцовое тело протяженностью 15 см (во все стороны от источника, если источник точечный и помещен внутри тела).

Несмотря на большие экспериментальные трудности, до сих пор проводятся опыты по калориметрическому измерению дозы, которые имеют весьма большое значение. С помощью калориметрических измерений можно определять также работу ионизации W .

Принцип измерений доз с помощью калориметрических методов следует из соотношения

$$\frac{dT}{dE} = \frac{1}{Mc} \text{ град/кал},$$

где dT — изменение температуры тела массы M с удельной теплоемкостью c при поглощении энергии излучения dE . Следовательно, масса тела, в котором поглощается излучение, должна быть по возможности малой; система должна обладать большим коэффициентом поглощения излучения и возможно меньшей удельной теплоемкостью, как, например, ртуть, вольфрам или свинец. Далее, необходимо очень точно измерять изменение температуры dT , так как оно даже при высоких дозах в большинстве случаев много меньше 1°C . Для этого могут быть использованы термпары (железо — константан) или же, что еще лучше, полупроводниковые термистеры (термометры сопротивления с относительно очень высоким отрицательным температурным коэффициентом).

В последнее время калориметрическими измерениями γ -излучения Co^{60} занимались Лазо и Хоханадель с сотрудниками. Несмотря на большие экспериментальные трудности, совпадение результатов обеих групп было очень хорошим, и их результаты только на 4% отличаются от других абсолютных измерений (например, «шаровой дозиметр» Миндера). Значение работы ионизации W , полученное калориметрическими методами, составляет $34,1 \text{ эв}$, что практически одинаково с принятым значением $W = 34 \text{ эв}$.

3.5. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ДОЗИМЕТРИИ

Как уже кратко упоминалось во введении, измерение дозы всегда основывается на каком-либо воздействии энергии излучения на соответствующую измерительную систему. Поэтому, кроме ионизационных измерений, определения радиационнохимических выходов и измерений выделяемого при поглощении излучения тепла, могут быть использованы для измерений дозы также и другие эффекты, например флуоресценция, или окрашивание твердых веществ (например, стекла или кристаллических тел), или же какое-либо изменение механических свойств. Два последних эффекта могли бы найти применение для измерения очень высоких интенсивностей излучения, но, к сожалению, они очень сильно зависят от целого ряда факторов (например, от примесей) и частично обратимы. Несмотря на трудности, за последнее время в этом направлении были предприняты многочисленные эксперименты. Так, например, на рис. 3. 36 показаны результаты опытов по исследованию зависимости величины оптической плотности потемнения стекла от дозы рентгеновых лучей. Величина оптической плотности потемнения стремится при высоких дозах к предельному значению, которое, очевидно, достигается тогда, когда все электронные ловушки системы заполняются электронами, освобождаемыми при воздействии излучения. Используя линейную часть кривой зависимости плотности потемнения от величины дозы, можно было бы в принципе производить оценку величины доз.

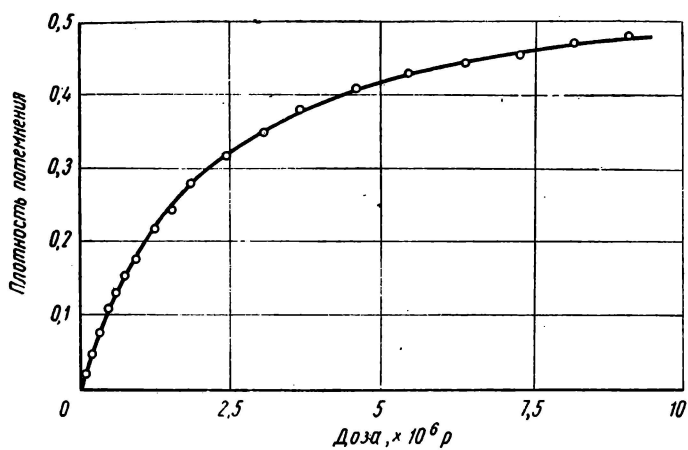


Рис. 3. 36. Зависимость плотности потемнения стекла толщиной 1 мм от дозы при облучении рентгеновыми лучами.

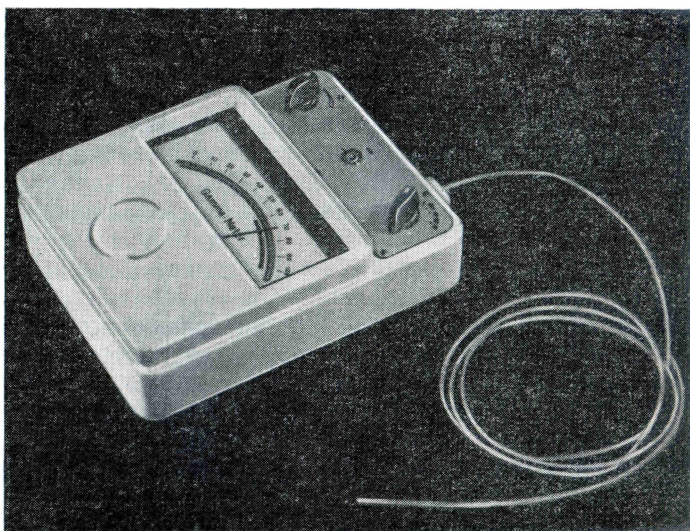


Рис. 3. 37. Гамма-метр Сименса.

Подобные рассуждения справедливы также для систем, в которых используется для измерения мощности дозы флуоресценция конденсированных систем или изменение электропроводности. Выход света только в узком диапазоне пропорционален мощности дозы. В качестве наиболее подходящего флуоресцирующего вещества применяется салицилат натрия (как известно, только органические системы обладают воздухоеквивалентностью), имеющий большой световой выход в синей части спектра, что обеспечивает хорошую эффективность при работе с фотоумножителями.

На рис. 3. 37 показан дозиметрический измерительный прибор (гамма-метр Сименса), который основан на изменении электропроводности под действием излучения.

Окрашивание, которое наблюдается при облучении кристаллов, стекол и других веществ, основано на фиксации электронов в электронных ловушках (так называемые *F*-центры). Такие захваченные электроны могут освободиться при нагревании и снова вернуться в основное состояние с сопутствующей этому процессу эмиссией света (термолюминесценция). Предпринимаются попытки использовать и этот эффект для измерения дозы. Принципиальный недостаток такой системы заключается в том, что измерение дозы можно производить только после облучения. Кроме того, абсолютная величина термолюминесценции невелика (по сравнению с поглощенной энергией) и очень сильно зависит от химических примесей, так что едва ли возможно создание надежного прибора для измерения излучения на основе этого эффекта.

ЛИТЕРАТУРА

- Allsopp C. B. (Editor). Central Axis Depth Dose Data. Brit. J. Radiol. Suppl., 5 (1953).
 Bacq Z. M. and Alexander P. Fundamentals of Radiobiology. London, 1955.
 Behnken H. Die Röntgendosimetrie, in P. Lazarus, Handbuch der gesamten Strahlenkunde. München, 1928.
 Bragg W. H. Studies on Radioactivity. New York, 1912.
 Brasseur N. Les rayons X et leurs applications. Paris, 1945.
 Cermack P. Die Röntgenstrahlen. Leipzig, 1923.
 Clark G. L. Applied X-Rays, 4th Edition. New York, 1955.
 Crowther J. A. Ions, Electrons and Ionizing Radiations, 8th Edition. London, 1949.
 Curie Marie. Die Radioaktivität. Leipzig, 1911/1912.
 De Broglie M. et L. Physique des rayons X et gamma. Paris, 1922.
 Ewald P. Kristalle und Röntgenstrahlen. Berlin, 1922.
 Geiger H. und Scheel K. Handbuch der Physik, Bände 14, 17, 19—24. Berlin, 1926—1933.
 Glasser O. (Editor). Medical Physics, Vol. 1 und 2. Chicago, 1944/1950.
 Glasser O., Quimby E. H., Taylor L. S. und Weatherwax J. L. Physical Foundations of Radiology, 2nd Edition. New York, 1954.
 Gray L. H. Radiation Dosimetry. Brit. J. Radiol., 10, 24 (1937).
 Grebe L. und Wiebe W. Tabellen zur Dosierung der Röntgenstrahlen. Berlin/München, 1950.
 Haüssinsky M. La Chimie nucléaire et ses applications, Paris, 1957.
 Hine G. J. and Brownell G. L. Radiation Dosimetry, New York, 1956.

- Hollaender A. (Editor). Radiation Biology, 2 Vol. Washington, 1954.
- Holthusen H. und Braun R. Grundlagen und Praxis der Röntgenstrahlendosierung. Leipzig, 1933.
- Johns H. E. The Physics of Radiation Therapy. Springfield, 1953.
- Jolio-Curie Irène. Les radioéléments naturels. Paris, 1946.
- Kohlrausch F. Probleme der Gammastrahlung. Braunschweig, 1927.
- Küstner H. Die Ionisationsmessung der Röntgenstrahlung: Ergebnisse der medizinischen Strahlenforschung. Leipzig, 1925.
- Lamarque P. Les bases physiques et biologiques de la roentgentherapie. Paris, 1941.
- Lea D. E. Actions of Radiations on Living Cells. Cambridge, 1946.
- Liechti A. und Minder W. Röntgenphysik, 2. Auflage. Wien, 1955.
- Mayneord W. V. Some Applications of Atomic Physics to Medicine. Brit. J. Radiol. Suppl., 2 (1950).
- Meredith J. W. Radium Dosage. Edinburgh, 1947.
- Meyer St. und Schweidler E. v. Radioaktivität. Leipzig—Berlin, 1927.
- Miller N. Introduction à la dosimétrie des radiations. Actions chimiques et biologiques des radiations. Collection dirigée par M. Haissinsky, vol. 2. Paris, 1956.
- Minder W. Radiumdosimetrie. Wien, 1941; Strahlendosimetrie. Handbuch der Therapie, Band 8, Bern, 1958; Chemische Strahlenmessung. Chimia, 12, 17 (1958).
- Nickson J. I. (Editor). Symposium on Radiobiology. New York, 1952.
- Ott H. Handbuch der Experimentalphysik. Band 7. Leipzig, 1928. Radiation Chemistry. General Discussion, Faraday Society, Aberdeen, 1952.
- Rajewsky B. Strahlendosis und Strahlenwirkung, 2. Auflage. Stuttgart, 1956.
- Rajewsky B. and Schoen M. Biophysik. Weisbaden, 1948. Report of the International Commission on Radiological Units and Measurements. US National Bureau of Standards. Handbook 62 (1956).
- Röntgen W. C. Grundlegende Abhandlungen über X-Strahlen. Würzburg, 1915.
- Rossi B. High Energy Particles. New York, 1952.
- Rockwell Th. Reactor Shielding. New York, 1956.
- Van Roojen J. Radiating Surfaces. Brit. J. Radiol., 10, 650 (1937).
- Rossi B. and Staub H. Ionization Chamber and Counters. New York, 1949.
- Sharpe J. Nuclear Radiation Detectors. London, 1955.
- Sievert R. Eine Methode zur Messung der Röntgen-, Gamma- und Ultraschallstrahlung. Acta Radiol. Suppl., 14 (1932).
- Siri W. E. Isotopic Tracers and Nuclear Radiations. New York, 1949.
- Spring K. H. Photons and Electrons. London, 1950.
- Wachsmann F. Die radioaktiven Isotope. Bern, 1955.
- Wachsmann F. und Dimotsis A. Kurven und Tabellen für die Strahlentherapie. Stuttgart, 1957.
- Weyl G., Warren S. R. and O'Neill D. B. Radiologic Physics. Springfield, 1941.
- Wilson C. W. Radium Therapy, Its Physical Aspects. London, 1945.
- Wisshak F. Röntgenstrahlen, Sammlung Göschen, Band 950. Berlin, 1943.
- Worthley B., Tooze J., Brown J. and Fry R. M. The Whethley Dosage Integrator. Acta Radiol. Suppl., 128 (1955).

ГЛАВА IV

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

В. Миндер

4.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

4.11. Введение

Действие излучения на различные системы изучается со многих точек зрения. Физик, например, интересуется преимущественно вопросами передачи энергии при элементарных процессах, в то время как для химика основное значение имеют реакции, их механизмы и системы, в которых они протекают. Биолог обращает особое внимание на явления мутации и другие повреждения, вызываемые воздействием излучения, тогда как медик на первый план выдвигает вопросы лечения лучевых поражений.

Действия излучений чрезвычайно многочисленны и разнообразны. Они существенно зависят от рода облучаемой системы, а также от характера производимых наблюдений, от того, какие изменения проявляются в виде результата действия излучения и что в каждом отдельном случае рассматривается как результат действия излучения. Меньшее значение имеют природа и качество излучения, если отвлечься от вопросов, связанных с пороговыми значениями энергии, необходимыми для осуществления определенных процессов. Впрочем, при действии всех типов ионизирующих излучений пороговые значения обычно оказываются превышенными, если не иметь в виду чисто ядерных процессов. Следует также отметить, что при облучении твердых тел тяжелыми частицами некоторые процессы, например изменения в кристаллической решетке, встречаются относительно более часто, чем при действии фотонов или электронов.

4.12. Ослабление излучения

Любое излучение независимо от его природы и качества несет определенную энергию (размерность — работа), которая, распространяясь из источника излучения, переносится на облучаемую систему. Количественной мерой воспринимаемой системой энергии служит величина ослабления излучения. Ослабление проявляется

в различной степени в зависимости от характера и величины переноса энергии к облучаемой системе. Какие-либо изменения в системе связаны только с той частью энергии излучения, которая поглощается в системе (так называемый закон Гротгуса — Дрэпера). Непоглощенная энергия не производит никакого действия на систему.

Мера ослабления фотонного, электронного и нейтронного излучений определяется законом, согласно которому изменение интенсивности излучения в результате взаимодействия с веществом пропорционально абсолютной величине интенсивности (размерность — $\text{эрг}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$) и величине пройденного в системе пути:

$$dI = -\mu I dx.$$

Поэтому интенсивность излучения экспоненциально уменьшается с ростом толщины слоя вещества:

$$I = I_0 e^{-\mu x}.$$

Любое действие излучения должно быть пропорционально интенсивности I_x и времени облучения.

Величина $\mu = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dx}$ называется коэффициентом ослабления излучения и означает относительную величину уменьшения интенсивности на 1 см толщины слоя облучаемой системы. При поглощении излучения разных типов в некоторых отношениях проявляются различия (в особенности в случае тяжелых частиц), и данный вопрос следует подвергнуть особому рассмотрению. Это существенно в связи с наличием количественных различий в химическом действии разных типов излучений. Ниже будут коротко рассмотрены простейшие закономерности.

Тяжелые заряженные частицы. Группа тяжелых заряженных частиц в настоящее время наряду с протонами и α -частицами включает в себя также ионизированные атомы с более высокими массовыми числами (полностью ионизированные атомы до $Z = 7$) и осколки деления, которые представляют собой частицы с весьма высокой энергией, образующиеся при расщеплении U^{233} , U^{235} и Pu^{239} . Тяжелые заряженные частицы обладают определенным пробегом в веществе. Этот пробег составляет в воздухе при нормальных условиях величину порядка сантиметров, в конденсированной фазе он примерно в 1000 раз меньше. Путь тяжелой частицы в веществе в основном прямолинеен; заметные отклонения наблюдаются только при ядерных соударениях. Как показали новые исследования с помощью пузырьковой камеры (рис. 4. 1), это наблюдается не только в газовой, но и в конденсированной фазе. Удельная потеря энергии — $\Delta E/\Delta x$, в начале пути приблизительно постоянная, незначительно увеличивается по мере уменьшения энергии; перед концом пробега удельная потеря резко возрастает и затем очень быстро падает (так называемая брэгговская кривая, см. рис. 3. 6).

В газах удельная потеря энергии с достаточным приближением следует теории Бете:

$$-\frac{\Delta E}{\Delta x} = \frac{4\pi e^4 z^2}{mv^2} \cdot \frac{N_Q}{A} \cdot B,$$

где e — заряд электрона; z — заряд частицы; m и v — масса и скорость частицы. Выражение $\frac{N_Q}{A}$ представляет число атомов в 1 см^2 облучаемого вещества.

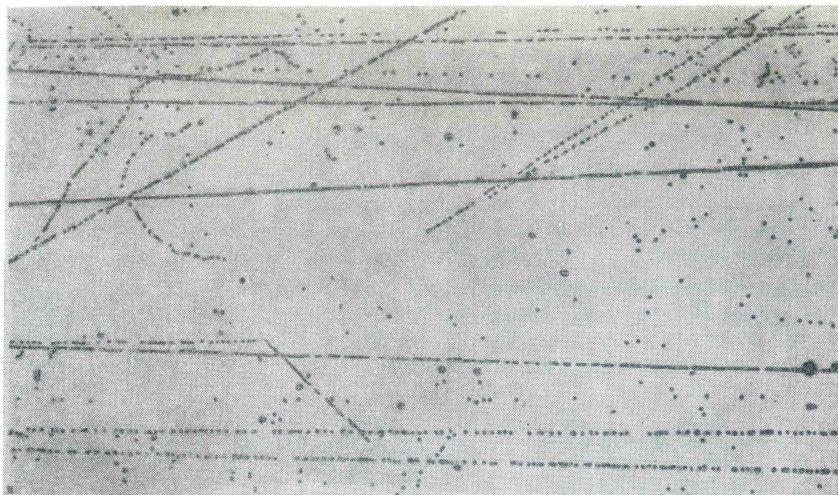


Рис. 4. 1. Треки протонов, мезонов и электронов, полученные с помощью пузырьковой камеры (по Глэзеру). В середине видно образование электронно-позитронной пары. Соответствующий фотон возник (слева внизу) при соударении мезона с протоном. Слева сверху наблюдаются относительно медленные вторичные электроны. Наполнение камеры — жидкий пропан. Излучение падает слева.

Величина B называется тормозной способностью и определяется выражением¹

$$B = Z \left[\ln \frac{2mv^2}{I} - \ln (1 - \beta^2) - \beta^2 \right].$$

Средний потенциал возбуждения I облучаемого вещества с достаточным приближением может быть по Блоху представлен выражением

$$I = 11,5 \cdot Z \text{ эв},$$

пробег R , по определению,

$$R = \int_0^{E_0} \frac{dE}{-\Delta E / \Delta x}.$$

¹ В этом выражении $\beta = \frac{v}{c}$, где c — скорость света. — Прим. ред.

Для α -частиц, движущихся в воздухе, пробег с известным приближением может быть вычислен по формуле Боте

$$R_L \approx 0,32 E^{3/2} \text{ см.}$$

Здесь энергия E выражена в мегаэлектронвольтах.

Для любого вещества с плотностью ρ и атомным весом A пробег α -частицы определяется выражением

$$R_K \approx \frac{3,2 \cdot 10^{-4} R_L \sqrt{A}}{\rho}.$$

Пробег R_c любой другой тяжелой заряженной частицы с зарядом z_c и массой M_c можно определить, зная пробег α -частицы с массой M_α и зарядом z_α , воспользовавшись уравнением

$$R_c = \frac{M_c}{M_\alpha} \left(\frac{z_\alpha}{z_c} \right)^2 R_\alpha + \text{const.}$$

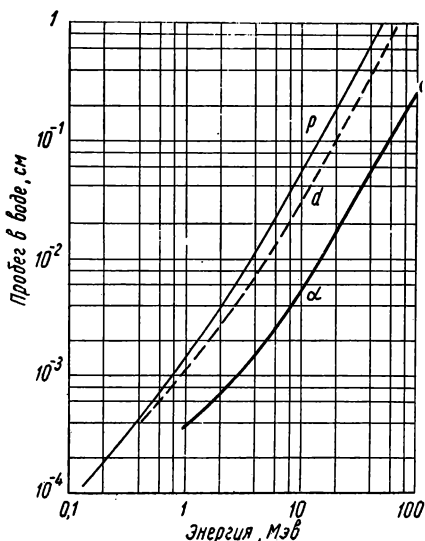


Рис. 4. 2. Зависимость пробега протонов (p), дейтронов (d) и α -частиц в воде от энергии.

Эта формула особенно употребима для легких (относительно α -частиц) частиц, причем для протона добавочная константа равна 0,2, а для дейтрона и более тяжелых частиц пренебрежимо мала. Для действия тяжелых частиц существенное значение, как будет показано ниже, имеют так называемые δ -лучи, которые представляют собой вторичные электроны, выходящие из трека частицы.

В воздухе на долю δ -лучей приходится около 1/3 полной ионизации. Передача энергии от тяжелой частицы δ -электрому определяется простыми законами соударения. Максимальная энергия δ -электронов (с некоторым упрощением) равна

$$E_m \approx \frac{4mE}{M},$$

где m — масса электрона; M — масса тяжелой частицы; E — энергия частицы. На рис. 4. 2 показана зависимость пробега протонов, дейтронов и α -частиц в воде от энергии.

Нейтроны. Действие нейтронов на облучаемые ими вещества является результатом соударений нейтронов с ядрами атомов среды. Из-за отсутствия заряда нейтроны практически не взаимодействуют с электронной оболочкой атомов. Поэтому величина

взаимодействия нейтронов с веществом пропорциональна числу ядер и формальный закон ослабления принимает следующую форму:

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\mu x}; \quad \mu = \sigma_t \frac{N_0}{A},$$

Здесь n_0 и n — число нейтронов до и после поглощающего слоя; $\frac{N_0}{A}$ — число ядер в 1 см^3 облучаемого вещества; σ_t — полное эффективное сечение, измеряемое в барнах ($1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$) и состоящее из четырех компонентов:

$$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_i + \sigma_a + \sigma_f,$$

где σ_e и σ_i — эффективные сечения упругого и неупругого рассеяния; σ_a — сечение абсорбции нейтронов ядром; σ_f — сечение процесса деления. Все индивидуальные сечения чрезвычайно сильно зависят от энергии нейтронов и типа ядер атомов облучаемой среды, причем эту зависимость трудно предсказать в общем виде. Для трех последних членов суммы (практически для всех ядер) характерно наличие резко выраженных резонансных явлений при определенных энергиях нейтронов, величина которых количественно может быть определена лишь экспериментальным путем. Неупругое рассеяние (σ_i) в форме $A(n, n)A$ или $A(n, 2n)A$ происходит преимущественно при достаточно высокой энергии нейтронов, в то время как поглощение нейтронов с последующей ядерной реакцией (σ_a), например $H(n, \gamma)D$, хорошо осуществляется при малых энергиях. Деление ядер (σ_f) наблюдается главным образом у тяжелых элементов (уран, торий, плутоний) с вероятностью, сильно зависящей от энергии нейтронов (резко выраженные резонансные максимумы); в легких элементах осуществляется аналогичный процесс скалывания, но при очень высоких энергиях. Упругое рассеяние (σ_e) имеет более простые закономерности.

С практической точки зрения полезно различать нейтронные группы по энергиям:

Быстрые нейтроны	$> 100 \text{ кэВ}$
Нейтроны промежуточных энергий	$0,1 - 100 \text{ кэВ}$
Медленные нейтроны	$< 100 \text{ эВ}$
Тепловые	$0,025 \text{ эВ}$

Чаще различают просто быстрые и медленные нейтроны, объединяя под этими понятиями соответственно две первые и две последние группы.

Нейтроны образуются исключительно в результате ядерных реакций. Основными источниками нейтронов являются деление ядер в реакторе, реакция $D^2(d, n)He^3$ и другие аналогичные реакции, протекающие под действием дейтронов и протонов. Для

экспериментов небольшого масштаба пригодна также реакция $\text{Be}^9(\alpha, n) \text{C}^{12}$. Все образованные таким образом нейтроны — быстрые. Для их замедления или термализации применяют замедлители.

Некоторое замедление всегда происходит при облучении нейтронами любых систем в результате осуществления процесса упругого рассеяния. При этом для процесса рассеяния нейтронов на ядрах справедливы известные законы упругого удара.

Если ядро с массой A подвергается удару нейтроном с массой m и энергией E_n , то нейтрон рассеивается на угол θ^1 , а ударяемое ядро получает энергию E_A :

$$E_A = E_n \frac{4Am}{(A+m)^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}.$$

Если $m \approx 1$ и $A \gg 1$, то эта формула может быть преобразована:

$$E_A = E_n \frac{4A}{(A+1)^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \approx \frac{4E_n}{A+2} \sin^2 \frac{\theta}{2}.$$

Особое значение имеет упругое рассеяние нейтронов на водороде (например, в водных растворах). В этом случае $A \approx 1$, и вышеприведенное равенство упрощается:

$$E_H = E_n \sin^2 \frac{\theta}{2}.$$

При рассеянии нейтронов на водороде максимальная энергия, получаемая протоном отдачи, равна начальной энергии нейтрона. Поэтому замедление нейтронов в водороде или водородсодержащих веществах (например, в парафине) в расчете на 1 г максимально велико.

Число соударений φ , необходимое для уменьшения нейтроном своей энергии от E_n до E'_n , равно

$$\varphi = \frac{\ln \frac{E_n}{E'_n}}{1 - \frac{(A-1)^2}{2A} \ln \frac{A+1}{A-1}} = \frac{1}{\xi} \ln \frac{E_n}{E'_n}.$$

При $A > 8$ выражение в знаменателе может быть упрощено:

$$\xi = 1 - \frac{(A-1)^2}{2A} \ln \frac{A+1}{A-1} \approx \frac{2}{A+1}.$$

Обычно принимают, что энергия нейтрона после одного соударения ($\varphi = 1$) уменьшается (в среднем. — *Ред.*) до энергии E'_n , причем

$$E'_n = E_n e^{-\xi}.$$

¹ С уменьшенной энергией. Здесь и ниже θ — угол рассеяния нейтрона в системе, связанной с центром инерции системы нейтрон — ядро. — *Прим. ред.*

Для водорода ($A = 1$) $\xi = 1$, поэтому при центральном ударе

$$\frac{E'_n}{E_n} = \frac{1}{e} \approx \frac{1}{3}.$$

Для тяжелых ядер $\xi \ll 1$, и потеря энергии нейтрона при соударении с таким ядром незначительна. Относительная потеря энергии при соударении не зависит от величины начальной энергии нейтрона и для данного замедлителя с определенным атомным весом постоянна. Кривая на рис. 4.3 характеризует зависимость значения ξ от атомного веса A , а в табл. 4.1 приведены числа соударений ϕ , необходимые для термализации (0,025 эв) нейтронов различных начальных энергий в разнообразных средах.

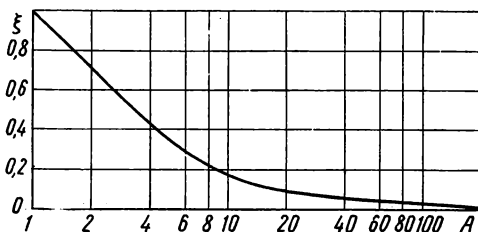


Рис. 4.3. Зависимость декремента $\xi = 1 - \frac{(A-1)^2}{2A} \lg \frac{A+1}{A-1}$ от атомного веса A .

В связи с рассмотрением взаимодействия нейтронов с веществом представляет интерес еще одна величина; так называемая длина свободного пробега λ (среднее расстояние между двумя соударениями).

Кривая на рис. 4.4 характеризует зависимость этой величины от энергии нейтронов для биологической ткани (в первом приближении также и для воды, по Росси).

Сечение для медленных нейтронов вдали от резонансных пиков с достаточным приближением обратно пропорционально скорости. Эта закономерность (например, для бора) в пределах от 0,01 до 100 эв описывается выражением (рис. 4.5, по Даннингу)

$$\sigma = \frac{118}{\sqrt{E}}.$$

Таблица 4.1

Числа соударений, необходимых для термализации нейтронов разных начальных энергий в различных средах

Элемент	A	E, Мэв					
		100	10	1	0,1	0,01	0,001
Водород	1	22	20	18	15	13	11
Углерод	12	138	124	110	95	81	66
Алюминий	27	275	250	225	195	165	135
Железо	56	630	565	500	435	370	300
Свинец	207	2300	2060	1820	1580	1340	1100

Электроны. Ослабление пучка электронов при прохождении через вещество в основном определяется соударением падающих электронов с электронами атомных оболочек и отчасти поглощением при взаимодействии с ядерным полем.

При рассмотрении взаимодействия с электронными оболочками атомов снова следует различать упругое рассеяние, связанное с относительно небольшой потерей энергии, и неупругое рассеяние, приводящее к ионизации. Для электронов, испуска-

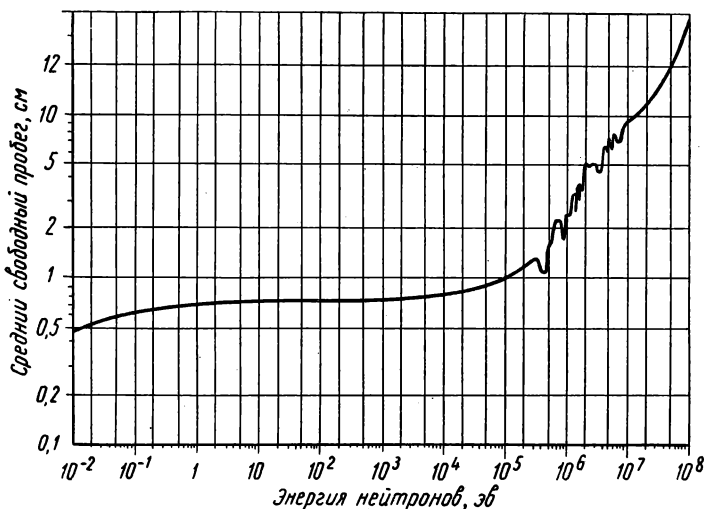


Рис. 4. 4. Зависимость среднего свободного пробега нейтронов в биологической ткани (состав $C_6H_{40}O_{18}N$) от энергии.

емых радиоактивными элементами и обладающих спектральным распределением с хорошим приближением справедлив закон экспоненциального поглощения. В качестве примера на рис. 4. 6 показано ослабление β -излучения [$Sr^{90} — 0,53 \text{ Мэв}$ и $Y^{90} — 2,35 \text{ Мэв}$ (по Миндеру)], представленное в виде суммы двух экспоненциальных компонент.

Первая формальная теория ослабления была предложена Ленардом для катодных лучей. Энергия параллельного пучка электронов определяется произведением числа электронов n на их энергию ε :

$$E = n\varepsilon.$$

Потери энергии пучка на отрезке пути dx происходят по двум причинам: вследствие уменьшения числа электронов (абсорбция) и в результате уменьшения энергии отдельного электрона (рассеяние):

$$\frac{dE}{dx} = -\varepsilon \frac{dn}{dx} - n \frac{d\varepsilon}{dx}.$$

Относительная потеря энергии на единице пути, т. е. коэффициент ослабления, будет равна

$$\frac{1}{E} \frac{dE}{dx} = -\frac{1}{n} \frac{dn}{dx} - \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dx}; \mu_{\beta} = \mu_n + \mu_{\varepsilon}.$$

Таким образом, коэффициент ослабления состоит из двух компонент: одной, учитывающей уменьшение числа электронов, и другой, связанной с уменьшением энергии. Так как было показано, что это простое рассмотрение лишь очень приближенно

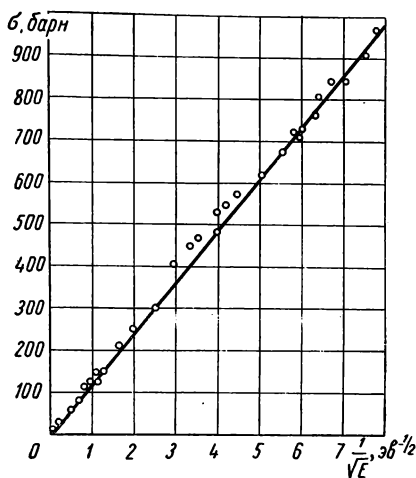


Рис. 4. 5. Проверка зависимости $\sigma = \frac{118}{\sqrt{E}}$ для поглощения медленных нейтронов бором (по Даннингу).

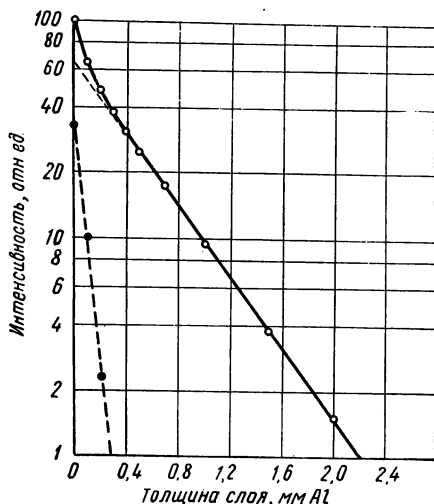


Рис. 4. 6. Кривая ослабления β -излучения ($\text{Sr}^{90} + \text{Y}^{90}$) в алюминии (сложная кривая разлагается на две экспоненты: $\text{Sr}^{90} - E_m = 0,53 \text{ Мэв}$ и $\text{Y}^{90} - E_m = 2,35 \text{ Мэв}$).

соответствует действительности и экспериментально не удастся различить обе компоненты, то (для β -частиц. — *Ред.*) обычно с достаточным приближением пользуются просто экспоненциальным законом ослабления

$$I_x = I_0 e^{-\mu_{\beta} x},$$

где I — интенсивность потока электронов. На рис. 4. 7 приведены значения коэффициентов ослабления β -частиц μ_{β} для различных значений максимальной энергии E_0 β -спектра.

На основании более поздних теоретических исследований, особенно Гейтлера, потери энергии электронов в воздухе в расчете на 1 см пути могут быть вычислены по формуле

$$-\frac{\Delta E}{\Delta x} = \frac{91}{\beta^2} \cdot \left[2 \ln \frac{\beta^2}{1 - \beta^2} + (1 - \beta^2) + 17,8 \right] \text{ эв/см.}$$

Основная часть энергетических потерь в воздухе обусловлена ионизацией, которая в значительной степени зависит от скорости электрона $\beta = \frac{v}{c}$. Удельная ионизация, т. е. ионизация на 1 см пути, приближенно может быть выражена очень простой формулой

$$k \approx \frac{46}{\beta^2} \text{ пар ионов на 1 см.}$$

Так как при образовании пары ионов расходуется энергия $W \approx \approx 34 \text{ эв}$, то потери энергии на единице пути равны

$$-\frac{\Delta E}{\Delta x} \approx k \cdot W \approx \frac{46}{\beta^2} W \text{ эв/см.}$$

Величина работы ионизации (энергия, расходуемая при образовании пары ионов) несколько зависит от энергии и рода излучения и в более значительной степени от природы ионизируемого газа.

Ослабление электронов в результате эмиссии фотонов при торможении в поле ядра имеет существенное значение лишь при высоких энергиях и возрастает с увеличением заряда ядер атомов облучаемой среды.

Отношение энергетических потерь, связанных с эмиссией фотонов (p), к ионизационным потерям (i) может быть выражено следующим равенством:

$$\frac{\Delta E/\Delta x(p)}{\Delta E/\Delta x(i)} \approx \frac{Z \cdot E}{850}$$

(E — в мегаэлектронвольтах), откуда следует, что, например, при прохождении β -частицы с $E = 1 \text{ Мэв}$ через свинец потери на эмиссию фотонов составляют приблизительно 10% ионизационных потерь.

На рис. 4. 8 показана зависимость энергетических потерь в воде от энергии электронов.

Часто из практических соображений вводят понятия о так называемом пробеге электронов. Эта величина важна при постановке опытов по облучению, так как дает указания о допустимой толщине подлежащей облучению системы. По так называемому правилу Физера, которое было уточнено Гленденином, между максимальной энергией β -частиц E_0 и эффективным пробегом R

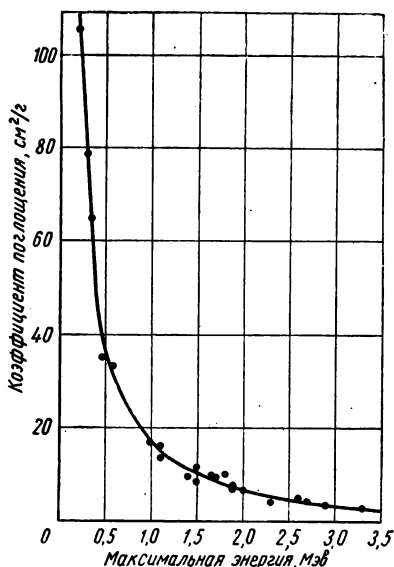


Рис. 4. 7. Зависимость массового коэффициента поглощения β -излучения от максимальной энергии β -спектра.

(особенно в алюминии) при $E_0 > 0,8 \text{ Мэв}$ имеется следующая связь:

$$R \approx 0,542 E_0 - 0,133 \text{ г/см}^2,$$

а при $E_0 < 0,8 \text{ Мэв}$ соответственно

$$R \approx 0,407 E_0^{1,38} \text{ г/см}^2.$$

Графическое определение величины эффективного пробега по Физеру показано на рис. 4. 9. Пробег, определенный по пост-

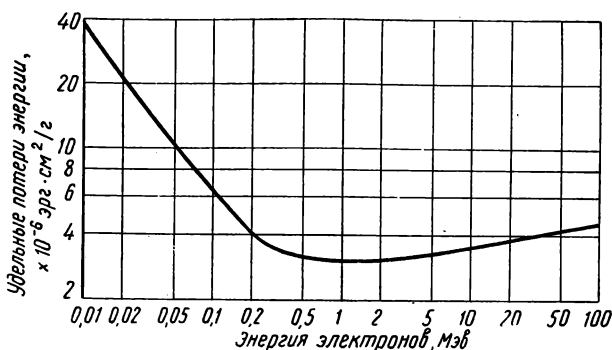


Рис. 4. 8. Зависимость удельных потерь энергии электронов в воде от энергии электронов.

роенной в полулогарифмических координатах кривой поглощения в алюминии, служит затем для приближенного, но простого вычисления энергии.

Так как число электронов на $1 \text{ г} \left(\frac{NZ}{A} \right)$ у различных веществ отличается лишь незначительно, то вышеприведенные упрощенные формулы применимы для определения пробега и в других веществах. Это тем более справедливо, что уменьшение числа электронов 1 на $1 \text{ г} \left(\frac{Z}{A} \right)$ с ростом значения A частично компенсируется в результате увеличения ослабления за счет эмиссии фотонов.

Фотоны. Ослабление потока фотонов высокой энергии (рентгеновы и γ -лучи) в веществе представляет собой сложное явление и определяется тремя различными процессами: фотоэффектом (абсорбция), комптон-эффектом (рассеяние) и процессом образования пар.

При фотоэффекте вся энергия фотона передается одному связанному электрону, который получает кинетическую энергию E_k .

¹ С увеличением значения A отношение $\frac{Z}{A}$ несколько уменьшается. —

Прим. ред.

Эта энергия оказывается меньше энергии фотона на работу отрыва электрона A :

$$h\nu = E_{\kappa} + A.$$

В большинстве случаев сохраняется соотношение $E_{\kappa} \gg A$, так что для фотонов высокой энергии работой отрыва электрона можно пренебречь. Энергия электрона определяется релятивистским выражением

$$E_{\kappa} = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right).$$

При комптоновском рассеянии свободному электрону передает-ся лишь часть энергии фотона, а оставшая энергия уносится рассеянным фотоном, который отклоняется на угол θ от первоначного направления:

$$h\nu = E_{\kappa} + h\nu'.$$

Угол рассеяния определяется соотношением ¹

$$\frac{1}{\nu'} - \frac{1}{\nu} = \frac{h}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta),$$

из которого следует, что изменение энергии рассеянного фотона при определенном угле рассеяния (например, 90°) не зависит от начальной энергии.

При поглощении фотона высокой энергии в поле ядра про-

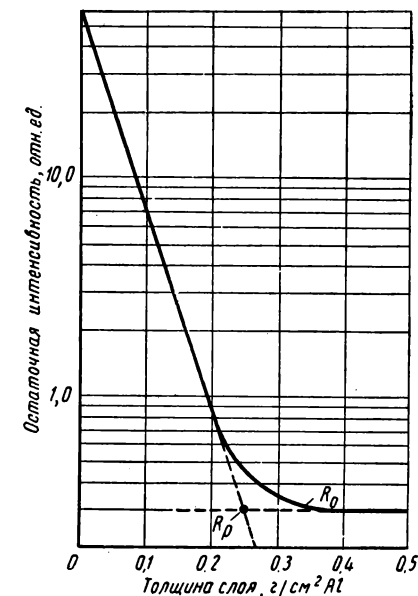


Рис. 4. 9. Определение величины эффективного пробега по Физеру:

R_0 — максимальный пробег; R_D — обычно используемый для вычисления энергии эффективный пробег.

исходит рождение пары частиц — электрона и позитрона. Этот процесс описывается теорией Дирака, в которой позитрон рассматривается как «дырка» в энергетическом континууме. Энергетическое соотношение при этом процессе может быть записано в виде

$$h\nu = 2m_0 c^2 + E'_{\kappa} + E''_{\kappa}.$$

Часть энергии фотона реализуется в виде удвоенной массы покоя электрона: $2m_0 c^2 = 0,511 \cdot 2 = 1,022 \text{ Мэв}$, а остаток статистически распределяется между кинетическими энергиями E'_{κ} и E''_{κ} электрона и позитрона. Образованный при рождении пары электрон ничем не отличается от других электронов, позитрон после

¹ В оригинале разность обратных частот ошибочно записана с обратным знаком. — Прим. ред.

потери кинетической энергии при движении в облучаемом веществе соединяется с каким-либо электроном. При этом происходит испускание двух γ -квантов, каждый из них имеет энергию $h\nu \gg 0,511 \text{ Мэв}$. Это излучение называется аннигиляционным излучением, так как в момент его образования электронно-позитронная пара уничтожается, аннигилирует («излучается»).

Целесообразно рассмотреть по отдельности различные процессы, ответственные за ослабление γ -излучения, и представить формальный коэффициент ослабления μ в виде суммы парциальных коэффициентов:

$$\mu = \tau + \sigma + \kappa.$$

Коэффициент ослабления μ аддитивно складывается из абсорбционного коэффициента (фотоэффект) τ , коэффициентов, учитывающих рассеяние (комpton-эффект) σ и образование пар κ . Коэффициент κ может быть больше нуля лишь при энергии фотонов больше $1,022 \text{ Мэв}$.

Фото- и комpton-эффекты являются результатом взаимодействия электромагнитного излучения с электронами. Величина коэффициента, учитывающего образование пар, зависит от величины ядерного поля и, таким образом, определяется зарядом ядра. Поэтому для всех парциальных коэффициентов целесообразно произвести их вычисления в расчете на один электрон (соответственно на единицу заряда).

Теория фотоэффекта не может быть простой уже хотя бы потому, что для каждого электронного уровня в атоме необходимо учитывать резонансные явления при поглощении — так называемые скачки поглощения. Если энергия падающего на атом кванта электромагнитного излучения соответствует энергии связи одного из электронов, то такой квант поглощается с особенно высокой вероятностью.

В соответствии с расположением атомных электронов на K -, L -, M -, . . .-уровнях при поглощении фотонов наблюдаются K -, L -, M -, . . .-скачки поглощения. В зависимости от типа атома они лежат между 15 эв и 110 кэв . Выше этой границы характер изменения коэффициента поглощения более монотонен. Наиболее просто (по Грэю и Гейтлеру) без учета абсорбционных скачков коэффициент поглощения для фотоэффекта в расчете на электрон может быть представлен выражением

$$\tau_e = k' \frac{Z^3}{E^3} (1 + 0,008Z).$$

При измерении энергии в мегаэлектронвольтах константа $k' = 2,08 \cdot 10^{-30}$.

Коэффициент фотоэлектрического поглощения в расчете на 1 g облучаемой среды, так называемый массовый коэффициент погло-

щения (размерность — $см^2/г$), получается умножением τ_e на число электронов в 1 г:

$$\frac{\tau}{\rho} = \frac{ZN}{A} \tau_e = \frac{k'NZ^4}{E^3A} (1 + 0,008Z),$$

$$\frac{\tau}{\rho} = 1,253 \cdot 10^{-6} \frac{Z^4}{AE^3} (1 + 0,008Z) \text{ см}^2/г^1.$$

Если выразить энергию фотона через длину волны λ (Å) и рассматривать поглощение в средах, состоящих из легких атомов, у которых $A \approx 2Z$, то получим простое приближенное выражение²

$$\frac{\tau}{\rho} \approx 0,0064 \cdot \lambda^3 Z^3 \text{ см}^2/г.$$

Для вычисления коэффициента ослабления, связанного с комптон-эффектом, основой служит теория Клейна—Нишины. Эта теория сложна, и здесь будут приведены лишь важнейшие ее результаты. Во многих случаях могут быть применимы более простые приближения теории.

Коэффициент комптоновского рассеяния в расчете на электрон при очень высоких энергиях описывается выражением

$$\sigma_e = \frac{2\pi e^4}{m_0^2 c^4} \left[\frac{1}{4\alpha} + \left(\frac{1}{2\alpha} - \frac{1}{\alpha^2} \right) \ln 2\alpha \right].$$

Это выражение справедливо при $\alpha \gg 1$, причем $\alpha = \frac{h\nu}{m_0 c^2} = \frac{E}{0,511}$

представляет собой отношение энергии фотона к энергии покоящегося электрона.

Если энергия фотона невелика ($\alpha \ll 1$), то коэффициент комптоновского рассеяния может быть представлен рядом

$$\sigma_e = \frac{8\pi e^4}{3m_0^2 c^4} [1 - 2\alpha + 5,3\alpha^2 - 13,3\alpha^3 + 32,7\alpha^4 - + \dots].$$

Величина

$$\sigma'_e = \frac{8\pi e^4}{3m_0^2 c^4} = 6,65 \cdot 10^{-25}$$

есть «классический» коэффициент рассеяния в расчете на электрон, который тем более близок к реальному коэффициенту, чем меньше значение α .

¹ В оригинале коэффициент при Z в скобках ошибочно уменьшен в 10 раз. Ниже, в выражении для σ'_e , в оригинале вместо m_0^2 стоит m_0 . — Прим. ред.

² Коэффициент 0,0064 не следует из $k' = 2,08 \cdot 10^{-30}$ (откуда должен был бы получиться коэффициент в 50 раз больше), но правильно передает порядок величин. Более общее выражение для τ (без учета абсорбционных скачков): $\tau = cZm\lambda^n$, где $m = 3 \div 4,4$; $n \approx 3$, причем коэффициенты m и n несколько меняются с изменением $(Z\lambda)$. — Прим. ред.

В промежуточной области ($\alpha \approx 1$) выражение для σ_e оказывается сложнее:

$$\sigma_e = \frac{2\pi e^4}{m_0^2 c^4} \left[\frac{2(1+\alpha)^2}{\alpha^2(1+2\alpha)} + \left(\frac{1}{2\alpha} - \frac{1+\alpha}{\alpha^3} \right) \ln(1+2\alpha) - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2} \right].$$

Массовый коэффициент рассеяния вещества с зарядом ядра Z получается путем умножения вышеприведенного коэффициента на число электронов в 1 г:

$$\frac{\sigma}{\rho} = \frac{NZ}{A} \sigma_e.$$

Теория коэффициента ослабления, связанного с образованием пар (Бете, Гейтлер, Росси), также не является простой. Однако для энергии $^1 h\nu \gtrsim 10 m_0 c^2$ справедливо простое приближенное выражение

$$\kappa_e \approx 2,87 \cdot 10^{-28} \cdot Z \cdot (E - 1,19),$$

а для больших энергий, когда $m_0 c^2 \ll h\nu \ll 137 m_0 c^2 / \sqrt{Z}$, т. е. примерно до 50 Мэв,

$$\kappa_e \approx 5,75 \cdot 10^{-28} Z \left[\frac{28}{9} \ln \frac{2h\nu}{3\sqrt{Z}} - \frac{2}{27} \right].$$

Массовый коэффициент образования пар, как и ранее, получается умножением κ_e на число электронов в 1 г:

$$\frac{\kappa}{\rho} = \frac{NZ}{A} \kappa_e.$$

Из предыдущего рассмотрения следует, что массовый коэффициент ослабления γ -лучей в значительной степени зависит, с одной стороны, от энергии фотонов, с другой — от заряда ядер облучаемого вещества. Ослабление излучения происходит преимущественно в результате фотоэффекта при малых энергиях и в веществах с более высокими Z и в результате процесса образования пар при больших энергиях (выше примерно 20 Мэв) и в тяжелых веществах. В промежуточной энергетической области и особенно в средах с легкими атомами ослабление определяется в основном комптон-эффектом. На рис. 4. 10 показана зависимость массового коэффициента ослабления для воды и его компонентов от энергии фотонов. График дан в двойном логарифмическом масштабе. При комптон-эффекте «действующей» на среду является лишь та часть энергии фотонов, которая передается электронам. Поэтому необходимо вычисленный ранее теоретический коэффициент рассеяния разделить на две части, которые соответствуют рассеянным фотонам σ_s и комптоновским электронам σ_a . При оценке действия излучения на среду следует принимать во внимание массовый коэффициент ослабления $\frac{\mu - \sigma_s}{\rho}$.

¹ В оригинале приведено ошибочное значение. — Прим. ред.

В табл. 4. 2 приведены значения обоих компонентов массового коэффициента рассеяния в воде для фотонов различных энергий. В заключение следует еще раз отметить, что при всех процессах,

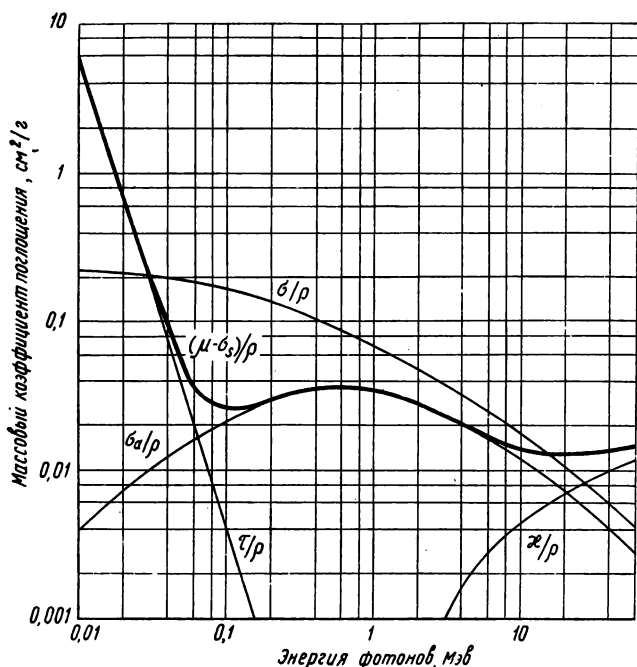


Рис. 4. 10. Зависимость массовых коэффициентов поглощения от энергии фотонов γ -излучения в воде:

τ/q — фотоэффект; σ/q — комптон-эффект; κ/q — эффект образования пар; $\frac{\mu-\sigma_s}{q}$ — коэффициент, определяющий долю энергии фотонов, передаваемую комптоновским электронам.

приводящих к ослаблению γ -излучения, образуются движущиеся электроны, которые передают свою энергию среде, что и обуслов-

Т а б л и ц а 4. 2
Массовый коэффициент рассеяния и его компоненты для воды

$E, \text{кэВ}$	$\frac{\sigma}{q}$	$\frac{\sigma_a}{q}$	$\frac{\sigma_s}{q}$	$E, \text{МэВ}$	$\frac{\sigma}{q}$	$\frac{\sigma_a}{q}$	$\frac{\sigma_s}{q}$
5	0,218	0,002	0,216	1	0,071	0,031	0,040
10	0,214	0,004	0,210	2	0,049	0,026	0,023
20	0,206	0,008	0,198	4	0,032	0,019	0,013
40	0,194	0,013	0,181	10	0,017	0,012	0,005
100	0,164	0,023	0,141	20	0,010	0,007	0,003
200	0,136	0,029	0,107	40	0,0058	0,0045	0,0013
400	0,106	0,033	0,073	100	0,0027	0,0022	0,0005

ливают в конечном счете воздействие γ -излучения на вещество. Действие электромагнитного излучения высокой энергии сводится по существу к действию вторичных электронов, и его величина пропорциональна суммарной энергии электронов. В связи с этим целесообразно осуществлять измерения γ -излучения на основе измерений, связанных с вторичными электронами, применяя те же принципы, определения и единицы, которые обычно используются для электронов вообще.

4.2. РАДИАЦИОННОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

4.21. Газы

По предложению Олсопа (1950) химические реакции, протекающие под действием ионизирующих излучений, принято называть радиационнохимическими реакциями (в отличие от фотохимических, протекающих под действием света), а соответствующую область науки — радиационной химией.

Причиной, вызывающей радиационнохимические реакции, является взаимодействие реакционноспособных систем с квантами, или частицами ионизирующего излучения, т. е. с излучением, энергия которого достаточна, чтобы вызвать ионизацию атомов и молекул в облучаемой системе. Ионизация заключается в отрыве одного или (очень редко) нескольких электронов от атома или молекулы с образованием положительно заряженного иона или, наоборот, в присоединении одного или (редко) нескольких электронов с образованием отрицательного иона. При рассмотрении радиационнохимических превращений это явление следует учитывать совместно с возбуждением. В последнем случае говорят об электронном возбуждении, если передача энергии приводит к переходу электрона на один из высших энергетических уровней атома, или о молекулярном возбуждении, если возбужденное состояние реализуется путем изменения энергии составных частей молекулы (колебание ядер, вращение). Ионизация в чистом виде и количественно может наблюдаться в основном только в газообразном состоянии, так как в этом фазовом состоянии возможно разделение всех ионов без рекомбинации. Число образующихся при действии излучения пар ионов представляет собой количественный эквивалент поглощенной газом энергии излучения, что дает основу для измерения этой энергии. В случае воздуха обычно используется значение $W = 34$ эв для образования пары ионов под действием электронов. Для тяжелых частиц (особенно для α) эта величина на 2—6% выше.

Точные значения работы образования пары ионов W для различных видов излучения в газообразных веществах можно найти в табл. 4. 3, составленной Лолином на основании использования экспериментальных данных различных авторов. Из табл. 4. 3 следует, что, вообще говоря, работа образования пары ионов несущей

Таблица 4. 3

**Работа образования пары ионов W , эв, для различных излучений
в газообразных веществах**

Частицы	Ar	He	H ₂	N ₂	Воз- дух	O ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Электроны Н ³ и Ar ³⁷	27,0	32,5	38,0	35,8	35,0	32,2	30,2					
Электроны S ³⁶					32,5							
Электроны P ³²					32,5							
Электроны средней энергии	26,4	42,3	36,3	34,9	34,0	30,9	27,3	33,0	25,9	26,2	24,7	—
Электроны от рент- геновского из- лучения (2 Мэв)	25,5			34,8	33,9	30,9	26,8	32,8				26,3
Электроны (17,5 Мэв)					34,3							
Протоны (340 Мэв)	25,5	29,9	35,3	33,6	33,3	31,5						
α-Частицы поло- ния	26,4 25,9	42,7 31,7	36,3 37,0	36,6 36,0	35,5 35,2	32,5 32,2	29,2 29,0	34,5	27,5	28,0	26,6	
α-Частицы плуто- ния	26,3 26,2	42,0		36,4 36,3	35,6	32,9	29,1 29,6	34,2		28,0		25,9

щественно зависит от природы и энергии излучения, а также от химического состава в газах. Из таблицы можно вывести общее правило: значение работы ионизации W для газов с большими молекулами несколько меньше, чем для газов, состоящих из малых молекул. По данным Файла, наиболее точное соотношение работ ионизации для воздуха и водяного пара равно

$$W_{\text{H}_2\text{O}} = 0,893 W_L.$$

Величина W есть работа, которая в среднем затрачивается излучением в газообразной среде на образование одной пары ионов. Для воздуха и его компонентов эта величина на 18—20 эв выше ионизационного потенциала I . Аналогичные численные значения, как видно из табл. 4. 4, получаются также для других исследованных газов.

За исключением обоих углеводородов и гелия, разность между работой ионизации и ионизационным потенциалом всегда больше величины ионизационного потенциала. Поэтому при облучении газов в среднем только примерно от 1/3 до 1/2 поглощенной энергии действительно расходуется на ионизацию. Такая же или даже

несколько большая (12—20 эв) энергия передается газу в другой форме. Этот излишек энергии очень высок. Если выражать его в единицах 1 эв/молекула = 23,05 ккал/моль, обычных для химических реакций, то он будет соответствовать 275—460 ккал/моль, что в 5—10 раз больше энергий химических реакций. Очевидно, что такой приток энергии, приходящийся на долю отдельных молекул, должен вызвать в них многочисленные и глубокие изменения.

Т а б л и ц а 4. 4

Ионизационные потенциалы P_i , энергии образования пары ионов W и их разность, эв

Вещество	P_i	W	$W - P_i$
He	24,66	42,3	17,7
Ar	15,75	36,4 ¹	20,6
H ₂	15,6	36,3	20,7
N ₂	15,51	34,9	19,4
O ₂	12,5	30,9	18,4
H ₂ O	12,56	30,3	17,7
CH ₄	14,5	27,3	12,8
C ₂ H ₆	12,8	24,7	11,9

¹ Работа ионизации для аргона завышена (см. табл. 4. 3). — Прим. ред.

Важно выяснить (количественно) роль отдельных процессов, обуславливающих трансформацию высокой энергии излучения в химическую. Несомненно, весьма значительная часть остатка ($W - P_i$) реализуется в виде электронного возбуждения. (Достаточно вспомнить о флуоресценции многочисленных веществ при облучении; например воздуха и воды.) Однако насколько велика эта часть, до сих пор совершенно неясно, так как количественные измерения в облученных газах и специальные исследования флуоресценции (всех длин волн) совершенно отсутствуют. В равной степени пока нельзя сделать никаких заключений о доле энергии, передаваемой молекулам в результате процессов молекулярного возбуждения и упругих соударений. Количественное исследование всех этих процессов совместно с ионизацией есть необходимая предпосылка для более глубокого понимания радиационнохимических реакций.

Количественное теоретическое рассмотрение передачи энергии излучения химическим системам, вообще говоря, является сложной задачей квантовой механики. Для некоторых простых частных случаев уже предложены подходы к решению соответствующих задач (Месси, Бархоп, Росси, Эйринг, Маги, Кун и др.). Однако для более сложных веществ приходится пока ограничиваться

качественным рассмотрением. В случае газов такие качественные оценки могут частично подвергнуться экспериментальной проверке. Энергетический вклад, который может получать молекула при определенном изменении состояния, определяется ее строением и составом. Изменение частоты внутримолекулярных колебаний или вращений (молекулярное возбуждение) требует определенной порции энергии (порядка 10^{-2} — 10^{-1} эв). Аналогично для перескока электрона на заданный высший разрешенный уровень (электронное возбуждение) необходима энергия порядка нескольких электронвольт. Определенная энергия нужна для пол-

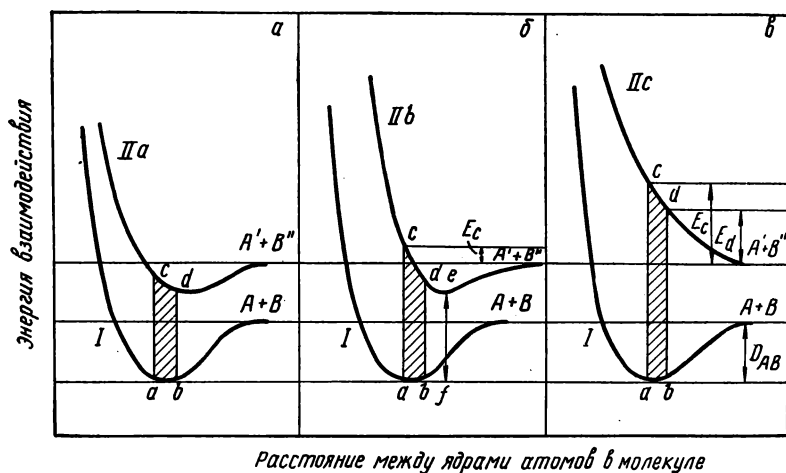


Рис. 4. 11. Различные типы потенциальных кривых для двухатомных молекул.

ного отрыва электрона (ионизация), как показывают точные численные значения, приведенные в табл. 4. 4. Конечно, оторванный электрон может получить добавочно любое количество энергии в виде кинетической энергии поступательного движения. Наконец, прилипание электрона (с нулевой скоростью) к молекуле связано также с передачей энергии.

Следствия энергетических изменений могут быть наглядно представлены при рассмотрении потенциальных кривых. На рис. 4. 11 показаны три потенциальные кривые для простейшего случая двухатомной молекулы (по Мессии и Бархопу) при различном расположении кривых для основного (*I*) и возбужденного (*II*) (электронное возбуждение) состояний. По оси абсцисс отложены расстояния между центрами атомов, по оси ординат — потенциальная энергия. На потенциальной кривой основного состояния имеется минимум, наблюдаемый при таком расположении атомов, которое является нормальным для молекулы *AB*. Если расстояние между атомами увеличивается, то возрастает сила притяжения между ними. Если расстояние уменьшается

по сравнению с положением равновесия, то очень быстро растет отталкивание (простой механический пример — пружина). При данных условиях в состоянии равновесия (в основном состоянии) атомы колеблются около положения равновесия с амплитудами, заключенными внутри заштрихованных полос ab . Слишком малые расстояния невозможны из-за стерических затруднений, при слишком больших расстояниях молекула распалась бы на составные части $A + B$ (работа диссоциации D_{AB}). Время одного колебания составляет величину порядка 10^{-12} — 10^{-14} сек (инфракрасные спектры), что значительно больше, например, времени пролета быстрого электрона (вдоль молекулы. — *Ред.*), которое длится лишь около 10^{-17} — 10^{-18} сек. Время, в течение которого ядра атомов находятся в поворотных точках a и b (где скорость равна нулю), значительно больше времени, в течение которого система находится в области минимума потенциальной энергии (где скорость максимальна). Поэтому если такая система получает энергию, в результате чего электрон переходит на более высокий уровень, то в большинстве случаев это будет происходить в состоянии, лежащем внутри заштрихованной области, однако преимущественно в состояниях, близких к упомянутым крайним точкам. Каждому возбужденному состоянию (электронное возбуждение, ионизация) соответствует вышерасположенная аналогичная потенциальная кривая II . Форма, расположение и параметры кривой соответствуют величине полученной энергии. Если кривая возбужденного (или ионизированного) состояния имеет минимум (IIa), то молекула будет находиться в возбужденном состоянии достаточно долго (по сравнению с временем, необходимым для возбуждения, и длительностью колебания), т. е. около 10^{-7} — 10^{-8} сек, затем, например в результате соударения с другой молекулой, она может перейти в основное состояние с испусканием кванта флуоресцентного излучения (пример из механики: колеблющаяся пружина, которая в результате мгновенного сильного удара во время колебания переходит к значительно более высоким частотам и затем в короткое время «высвечивает» эту энергию). Если минимумы на потенциальных кривых основного и возбужденного состояний существенно сдвинуты по оси абсцисс (IIb) (т. е., например, возбужденное состояние может существовать лишь при больших удалениях атомов), то подвод энергии имеет различные следствия в зависимости от того, произошел ли он в точке a или b основного состояния.

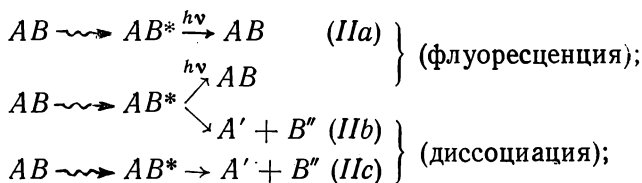
Если подвод энергии произошел в точке b , то при условиях, показанных на рис. 4. 11, b , не происходит ничего, кроме того, что вследствие разности энергий в точках d и e могут возникнуть внутримолекулярные колебания (это отмечается также в случае перехода в точку c на рис. 4. 11, a). Таким образом, в добавление к электронному возбуждению или ионизации могут возникнуть колебательные частоты. Если же подвод энергии произошел в точке a , то молекула переходит в состояние ζ и в этом случае

ее энергия превосходит глубину потенциальной ямы для возбужденного или ионизированного состояния молекулы AB на величину E_c . Поэтому молекула должна диссоциировать: $AB \rightarrow A' + B''$, причем ее осколки A' и B'' получают кинетическую энергию от 0 до E_c . В рассматриваемом случае при возбуждении наряду с флуоресцентным излучением с известной вероятностью (около 1/3 случаев) происходит диссоциация молекул.

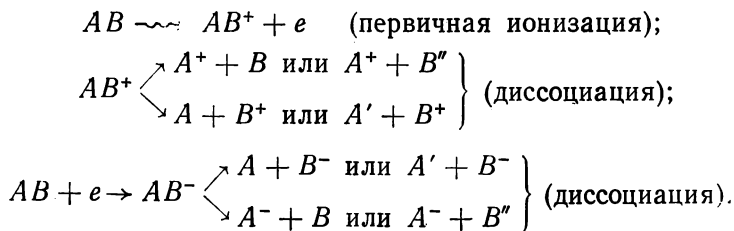
Наконец, если потенциальная энергия возбужденного состояния (случай *IIc*) описывается кривой без минимума в той области, где кривая основного состояния имеет минимум, то в этом случае подвод энергии приводит к диссоциации молекулы на осколки $A' + B''$. Кинетическая энергия осколков лежит в этом случае между E_c и E_d . В многоатомных молекулах для каждой связи существовала бы соответствующая система потенциальных кривых, которые должны объединяться в потенциальную поверхность; величины связей в значительной степени зависят от наличия других связей.

Поэтому соотношения потенциальных кривых уже для трехатомных молекул чрезвычайно сложны и могут быть описаны только с известными ограничениями. Для понимания главных моментов оказываются, однако, удовлетворительными простые соотношения, справедливые для двухатомных молекул. С учетом приведенного выше сильно упрощенного модельного рассмотрения при облучении газовых систем в простейших случаях возможны следующие первичные процессы:

а) *возбуждение*



б) *ионизация*

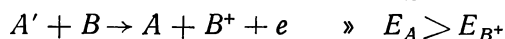
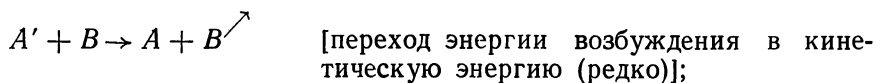
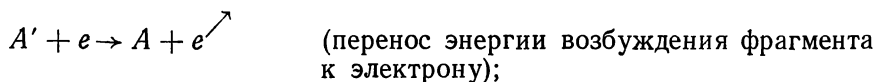


Здесь AB — основное состояние молекулы; AB^* — электронновозбужденные молекулы; A' и B'' — осколки молекул, которые обладают электронным возбуждением, а также могут иметь добавочную кинетическую энергию, что возможно и в

случае ионизированных осколков молекул; $\sim\rightarrow$ — переход при облучении; $\xrightarrow{h\nu}$ — переход с флуоресценцией; \rightarrow — прямой переход.

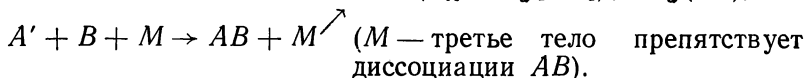
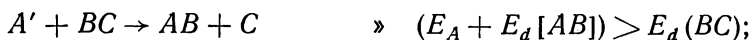
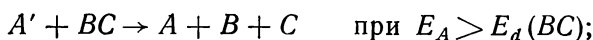
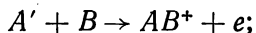
Образованные таким образом первичные продукты могут в результате взаимодействий (так называемые удары второго рода) «физически» (без изменения химического состояния) или «химически» реагировать по следующим схемам:

а) *физическая реакция*



($E_{A, B}$ — энергия возбуждения A' , B'' ; E_{B^+} — энергия ионизации B^+);

б) *химическая реакция*

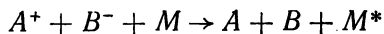
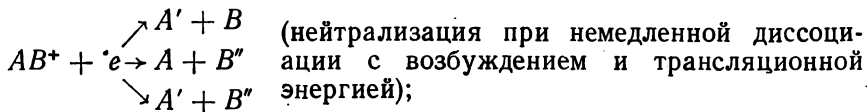


Вероятность рассмотренных процессов тем выше, чем меньше передается энергии на перемещение ядер (принцип Франка — Кондона). Кроме того, более вероятно превращение без изменения суммарного спина по сравнению с процессами, при которых спин изменяется. Возможны, естественно, аналогичные реакции взаимодействия между заряженными частицами.

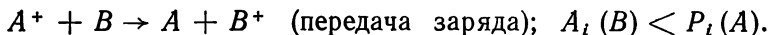
Ионы, образуемые при действии излучения, в отличие от ионов, существующих в кристаллах и электролитах, по большей части обладают нечетным числом электронов, тогда как стабильные нейтральные соединения имеют преимущественно четное число электронов.

Если в результате ионизации под действием излучения происходит диссоциация молекул на два осколка, то они должны иметь по неспаренному электрону. Именно такой осколок является в высшей степени реакционноспособным, так как его неспаренный электрон «отыскивает» в окружающей среде «своего партнера» (правило отбора: парный антипараллельный спин). «Неспаренные» ионы будут также в основном реагировать с другими «неспарен-

ными» осколками, например радикалами, и в значительно меньшей степени с нейтральными молекулами; при взаимодействии с последними чаще имеет место явление переноса заряда. К рассмотренным выше вариантам следует добавить процессы нейтрализации и рекомбинации, которые могут происходить или между положительным ионом и электроном, или между положительным и отрицательным ионом. Оба процесса чрезвычайно экзотермичны:

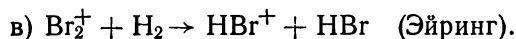
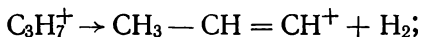
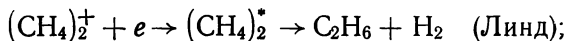
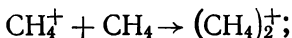


(третье тело M воспринимает основную часть освобождающейся при рекомбинации энергии);



Согласно теоретическим представлениям Бэртона и Маги, «партнеры» по передаче заряда должны находиться в контакте в течение примерно секунды, т. е. с молекулярно-кинетической точки зрения чрезвычайно долго. Можно определенно считать, что (особенно в плотных ассоциированных молекулярных системах) в элементарных процессах, связанных с передачей заряда, могут участвовать и другие частицы. Поэтому такого рода реакции протекают со значительными вероятностями не с отдельными молекулами, а с молекулярными агрегациями, величина которых определяется фазой, структурой, составом.

Основные типы реакций с участием ионов характеризуются следующими примерами (следует иметь в виду, что возможны также и другие типы реакций)¹:



¹ Специальными масс-спектральными исследованиями показано (Тальрозе и др.), что вероятность химического взаимодействия ионов с нейтральными молекулами (ионно-молекулярные реакции) весьма высока (сечение взаимодействия порядка газокинетического). — *Прим. ред.*

В основном похожие механизмы следует принять также и для отрицательных ионов. Оторванный от молекулы в результате действия излучения, электрон «живет» (в молекулярно-кинетическом смысле) относительно долго в свободном состоянии, пока он не рекомбинирует с некоторым положительным ионом или не «прилипнет» к нейтральной молекуле. Последний процесс может иметь существенное значение только в том случае, если электрон полностью растерял энергию, которую имел в момент отрыва от молекулы, и «термализовался». Процесс «прилипания» описывается понятием «электронного сродства».

Для более наглядного понимания радиационнохимических реакций покажем на примерах, какие продукты диссоциации образуются в газовой фазе при воздействии электронов. Количественные сведения получены с помощью масс-спектральной методики. В табл. 4. 5 приведены данные Блума, Молера, Ленгеля и Визе для различных изомеров октана, причем численные значения выходов положительно заряженных «осколков» округлены до 50, 25, 15%. Продукты с выходом менее 10% в таблице не указаны. В первом столбце даны структурные формулы с указанием возможных осколков (25% и более). При этом направление стрелок указывает положительные (а потому наблюдаемые) осколки. Во втором столбце дополнительно приведены осколки с выходом около 15%, причем индекс обозначает число атомов в осколке. Двойные осколки исходной молекулы подчеркнуты.

В табл. 4. 6, по данным Хиппля, Фокса и Кондона, приведены выходы наиболее распространенных положительных ионов, которые образуются из *n*-бутана C_4H_{10} в камере масс-спектрометра под действием ударов электронов. В первом столбце даны относительные выходы осколков, формулы которых находятся во втором столбце. В третьем столбце показаны наиболее вероятные пути первичного расщепления. При этом, несомненно, нельзя утверждать, что ионизированные осколки сохраняют такое строение. Из приводимых измерений нельзя извлечь прямых сведений о структуре неионизированных продуктов. Все же следует ожидать образования первичных радикалов CH_3 , C_2H_5 и H .

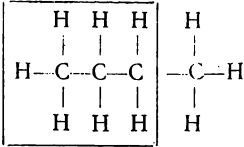
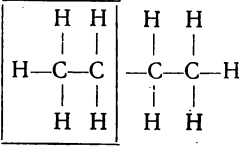
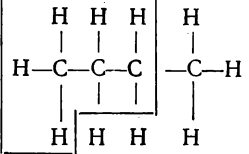
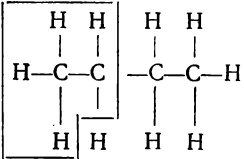
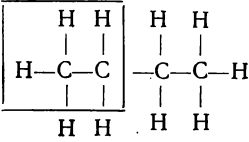
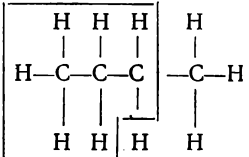
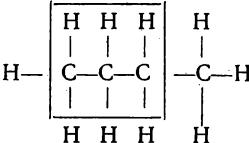
Согласно данным табл. 4. 7 (измерения Хаструлда, Кэша и Тайта), даже такая прочная и симметричная молекула, как бензол, при ионизации испытывает весьма глубокие изменения. В этой таблице выходы положительных ионов даны в процентах от выхода однократно ионизированного молекулярного иона бензола.

Из всех вышеприведенных данных с очевидностью следует, что ионизация молекулы (в газовой фазе) оказывает чрезвычайно глубокое воздействие на ее структуру и энергетические связи и с высокой вероятностью приводит к ее распаду. Местоположение разрывов молекулы лишь отчасти можно предвидеть, исходя из ее структуры и химической реакционной способности. Как алифатические, так и ароматические углеводороды могут глубоко

**Вероятные пути расщепления различных изомеров октанов
при ионизации электронным ударом**

1) $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\overset{50\leftarrow}{ }\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3$	$\text{C}_2 = 15, \text{C}_4 = 15$
2) $\text{CH}_3\text{---CH}\overset{25\leftarrow}{ }\text{---CH}_2\overset{25}{ }\text{---CH}_2\overset{\rightarrow 25}{ }\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3$ CH_3	$\text{C}_2 = 15$
3) $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}\overset{25}{\leftrightarrow}\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3$ CH_3	$\text{C}_2 = 15$
4) $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\overset{50\leftarrow\rightarrow 25}{ }\text{---CH}\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3$ CH_3	$\text{C}_2 = 15, \text{C}_4 = 15$
6) $\text{CH}_3\text{---C}\overset{50}{\leftrightarrow}\text{---CH}_2\overset{\rightarrow 25}{ }\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2$ CH_3 CH_3	$\text{C}_2 = 15$
9) $\text{CH}_3\text{---CH}\overset{50\leftarrow}{ }\text{---CH}_2\overset{25}{\leftrightarrow}\text{---CH}_2\text{---CH}\text{---CH}_3$ CH_3 CH_3	<u>$\text{C}_2 = 15$</u>
10) $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---C}\overset{25\leftarrow\rightarrow 50}{ }\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3$ CH_3	$\text{C}_2 = 15, \text{C}_4 = 15$
11) $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}\overset{50}{\leftrightarrow}\text{---CH}\text{---CH}_2\text{---CH}_3$ CH_3 CH_3	$\text{C}_2 = 15$
17) $\text{CH}_3\text{---CH}\text{---CH}\overset{25\leftarrow\rightarrow 50}{ }\text{---CH}\text{---CH}_3$ CH_3 CH_3 CH_3	<u>$\text{C}_2 = 15, \text{C}_4 = 15$</u>
18) $\text{CH}_3\text{---C}\overset{50}{\leftrightarrow}\text{---C}\text{---CH}_3$ CH_3 CH_3	<u>$\text{C}_2 = 15, \text{C}_3 = 25$</u>

**Вероятнейшие пути расщепления *n*-бутана при ионизации
электронным ударом**

Относительная вероятность, %	Ионизированный осколок	Вероятный путь расщепления
40	CH_7^+	
14	C_2H_5^+	
13	C_3H_5^+	
10,5	C_2H_4^+	
9,5	C_2H_3^+	
8	C_3H_6^+	
5	C_3H_3^+	

Т а б л и ц а 4.7

Относительное распределение положительных ионов, образующихся из бензола при ударе электронами с энергией 72 эв

Масса	Ион	Относитель- ный выход, %	Масса	Ион	Относитель- ный выход, %
78	$C_6H_6^+$	100	39	$C_3H_3^+$	0,6
77	$C_6H_5^+$	15,2	38	$C_3H_2^+$	3,6
76	$C_6H_4^+$	4,6	37	C_3H^+	2,5
75	$C_6H_3^+$	1,7	36	C_3^+	0,3
74	$C_6H_2^+$	4,0			
73	C_6H^+	1,0	28	$C_2H_4^+$	0,2
72	C_6^+	0,2	27	$C_2H_3^+$	1,3
			26	$C_2H_2^+$	1,1
63	$C_5H_3^+$	2,6	25	C_2H^+	0,14
62	$C_5H_2^+$	0,6	24	C_2^+	0,03
61	C_5H^+	0,5			
60	C_5^+	0,2	15	CH_3^+	0,01
			14	CH_2^+	0,02
52	$C_4H_4^+$	13,5	13	CH^+	0,03
51	$C_4H_3^+$	15,7	12	C^+	0,05
50	$C_4H_2^+$	13,4			
49	C_4H^+	2,1	78	$C_6H_6^{2+}$	1,8
48	C_4^+	0,3	77	$C_6H_5^{2+}$	0,15
			75	$C_6H_3^{2+}$	0,42
			73	C_6H^{2+}	0,015

и даже полностью дегидрироваться, и можно говорить о существовании полностью «голых» заряженных углеродных цепей и циклов с двумя — шестью атомами, а также (хотя и редко) об образовании свободных ионов углерода с временем жизни 10^{-4} — 10^{-6} сек. Кроме этого, следовало бы принять во внимание не рассматривавшиеся ранее нейтральные или отрицательно заряженные осколки, о природе и значении которых имеется недостаточно сведений.

Для понимания радиационнохимических реакций в водных растворах важное значение имеет первичное действие излучений на воду. Но даже и в этом случае отчетливые сведения получены только из реакций в паровой фазе при пониженных давлениях. В табл. 4. 8 приведены масс-спектральные данные Мэнна, Хаструлда и Тэйта о продуктах радиолитиза воды с указанием вероятнейших реакций и соответствующих «потенциалов появления». Под последней величиной понимается та наименьшая разность потенциалов, которую электроны должны пройти в ионном

Ионы, образующиеся при радиолизе воды, и их потенциалы появления

Ион	Вероятный процесс	Потенциал появления, эв
H_2O^+	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + e$	$13,0 \pm 0,2$
OH^+	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}^+ + e$	$18,7 \pm 0,2$
O^+	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^+ + e$	$18,8 \pm 0,5$
	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H} + \text{O}^+ + e$	$28,1 \pm 1,0$
H_3O^+	$(\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+)$ (?)	$13,8 \pm 0,5$
H^+	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}^+ + e$	$19,5 \pm 0,2$
H_2^+	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2^+ + e$	$23,0 \pm 2,0$
H^-	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}^- - e$	$5,6 \pm 0,5$
	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{H} + \text{H}^- - e$	$8,5 \pm 1$
	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H} + \text{O}^- - e$	$7,5 \pm 0,3$
O^-	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{H}^+ + \text{O}^-$	$23,7 \pm 0,5$
	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^+ + \text{O}^- + e$	$36,0 \pm 3$

источнике масс-спектрометра, чтобы «сбеспечить» появление иона данного вида. Потенциал появления P_a составляется из энергии ионизации наблюдаемого осколка P_i , работы диссциации молекулы на нейтральные осколки P_d , возможного потенциала возбуждения осколка P_s и его кинетической энергии E_k :

$$P_a = P_i + P_d + P_s + E_k.$$

При этом по данным измерения P_a нельзя сделать никакого заключения об относительной величине отдельных слагаемых.

В связи с особой ролью воды собранные в табл. 4.8 данные заслуживают некоторых дополнительных замечаний. Прежде всего приведем относительные выходы ионизированных (а поэтому и наблюдаемых) осколков:

H_2O^+	OH^+	H^+	H_3O^+	O^+	H_2^+
100	20	20	20	2	0,5

В общем случае чем меньше потенциал появления иона, тем в большем количестве он образуется. Это правило не выполняется для O^+ , если только не принять, что значительная часть ионов O^+ образуется по второму приведенному в таблице процессу. Для самой воды потенциал появления молекулярного иона (13 эв) и ионизационный потенциал (12,56 эв) практически одинаковы, что связано с отсутствием других потребляющих энергию процессов. Это, однако, не относится ко всем другим ионам, где ионизационный потенциал на 5—8 эв ниже потенциала появления. Наименьшими потенциалами появления обладают оба отрицательных иона — H^- (5,6 эв) и O^- (7,5 эв), — в то время как для образования H_2O^+

требуется 13 эв. Таким образом, надо думать, что оба отрицательных иона образуются путем прилипания электронов, выходящих прямо из катода масс-спектрометра, причем, однако, нельзя с достоверностью различить последовательность процессов: происходит ли сначала расщепление молекулы на осколки в результате электронного возбуждения, а затем прилипание электрона или фрагменты образуются после присоединения электрона. Ион H_2O^- совершенно отсутствует. Если бы он образовывался в качестве первичного иона, то его время жизни составляло бы меньше 10^{-7} сек. Также не наблюдается в газовой фазе при пониженном давлении и ион OH^- . Высокое значение потенциала появления H^+ (19,5 эв) заставляет принять для образования относительно стабильного, однако в газовой фазе довольно редкого иона H_3O^+ предположительно приведенный в таблице процесс $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ вместо $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$, как в жидкой фазе¹.

4.22. Жидкости

Введение. При перенесении описанных выше результатов и представлений на конденсированную фазу обнаруживаются значительные осложнения. Прежде всего, вообще говоря, мы не имеем права переносить на жидкости простые термодинамические закономерности, справедливые для газов. С другой стороны, и представления о кристаллической структуре также могут переноситься на жидкости лишь в порядке аналогии. Поэтому крайне трудно развивать конкретные представления об элементарных процессах в жидкости и их последствиях. Экспериментальный материал, который может быть приведен по этому вопросу, к сожалению, весьма скуден.

До недавнего времени информация о взаимодействии излучения с веществом в конденсированной фазе ограничивалась по существу данными, полученными в опытах по ослаблению излучения слоями вещества и при исследовании треков в фотоэмульсиях. Лишь в самое последнее время начал применяться новый метод исследования, основанный на использовании так называемых пузырьковых камер, который может иметь большое будущее и дать более углубленные сведения о взаимодействии излучения с жидкостями. Если судить по данным, полученным благодаря применению этого нового метода к настоящему времени, то можно считать, что по крайней мере основные явления, происходящие при взаимодействии частиц высокой энергии с жидкостями, имеют тот же характер, что и в случае газов. На рис. 4. 1 показаны треки протонов, мезонов и электронов в жидком пропане, полученные с помощью пузырьковой камеры. Вид треков едва ли отличается от того, что наблюдается в камере Вильсона, хотя

¹ Наиболее вероятен процесс $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$ [см. В. Л. Т а л ь р о з е, Е. Л. Ф р а н к е в и ч. «Изв. АН СССР», № 7 (1959)].—
Прим. ред.

здесь речь идет о маленьких газовых пузырьках в жидкости, а не о капельках жидкости в газе. При высоких энергиях наблюдаемые треки прямолинейны с незначительным нерегулярным искривлением и состоят из отдельных разделенных пузырьков, плотность которых по длине пути частицы (как и в случае капелек тумана в камере Вильсона) является мерой энергии частицы.

При рассмотрении процессов в жидкости следует принимать во внимание следующие явления. Всякий подвод энергии, вызывающий электронное возбуждение или ионизацию молекул, контролируется принципом Франка — Кондона, запрещающим превращение значительной части аккумулированной молекулой энергии в энергию внутримолекулярных колебаний (перемещения ядер). Время, необходимое для возбуждения или соответственно ионизации молекул, составляет около 10^{-15} сек, что примерно в 100 раз меньше периода внутримолекулярных колебаний (около 10^{-13} сек). Это относится как к жидкой, так и к газовой фазе. Но в жидкой фазе каждая молекула в результате действия сил Ван-дер-Ваальса тесно связана со своими непосредственными соседями, что препятствует диссоциации (так называемый клеточный эффект), вследствие чего происходит вынужденный переход избыточной энергии в «упругие», т. е. внутримолекулярные колебания. В полярных жидкостях (как, например, в воде с ее высоким дипольным моментом $1,87 \cdot 10^{-18}$ э. с. е. см) этот эффект должен еще усиливаться в результате образования агломераций «электрического» происхождения. Вследствие этого при исследовании передачи энергии излучения в жидкости надо исходить из рассмотрения не отдельных «свободных» молекул, а «агломераций» многих элементарных частиц, число которых определяется составом и некоторыми другими обстоятельствами.

Внутри такого ряда реакционных единиц поглощенная энергия может, во крайней мере отчасти, передаваться в любую точку в результате процессов электронного характера (со скоростью света). То, что массовый коэффициент поглощения излучения (в пределах достигнутой к настоящему времени точности измерений) не зависит от фазового состояния вещества, подтверждает сходство процессов передачи энергии излучения веществу во всех фазах. Измерения возрастания проводимости парафина (Яффе, Грейнахер), гексана (Стэл) и сероуглерода (Тэйлор) показывают, что в жидкостях, являющихся диэлектриками, под действием облучения возникают носители электрического заряда с конечным временем жизни, которые могут перемещаться в пространстве при приложении достаточно сильного поля. Правда, до сих пор не удалось достичь насыщения, и недавно Ричард показал, что при облучении гексана α -частицами оказываются доступными для измерения только такие носители заряда, которые образуются под действием δ -лучей (медленных электронов, выходящих в различных направлениях из трека α -частицы). Однако в настоящее время еще не удалось выяснить, какова природа этих наблюдаемых

носителей заряда, являются ли они ионами в обычном понимании.

Бертон и Маги на основании теоретического рассмотрения высказали сомнение в возможности существования в жидкости свободных ионов. Согласно представлениям этих авторов, оторванный излучением электрон должен обратно захватываться первичным положительным ионом еще до того, как он прилипнет к нейтральной молекуле. В результате такого захвата должна образоваться молекула со значительным электронным возбуждением; очевидно, для последующих явлений принципиально безразлично, как возникло первичное возбуждение, и поэтому было бы нецелесообразно различать в жидкостях ионизацию и возбуждение.

В водных растворах экспериментально химическими методами установлено наличие только свободных радикалов $\text{OH}\cdot$. Так, при облучении нейтрального раствора FeSO_4 в воде образуется в качестве продукта радиационнохимического превращения FeOH SO_4 (Миндер). Далее, при облучении водного раствора бензола последний превращается в фенол (Баррон), а в полимерном продукте, полученном при радиационном воздействии на смесь акрилнитрила с водой, Дейнтоном спектроскопически обнаружены гидроксильные группы. Наконец, можно отметить, что при облучении бромной воды образуется HBrO . При всех этих превращениях в реакции должны принимать участие продукты радиационного расщепления растворителя. С другой стороны, высокий редокс-потенциал облученной воды показывает, что в растворе не может присутствовать в значительных концентрациях свободный атомарный водород, как это ранее предполагалось.

В случае неводных растворов рядом авторов, в первую очередь Дейнтоном, Бэртоном и Мага, выдвигалось представление о радикалах как о первичных участниках радиационно-химических реакций. Образование и природа радикалов в весьма значительной степени зависят от состава растворителя; пока не имеется надежных экспериментальных данных, которые позволили бы провести более подробное обсуждение¹. Поэтому обратимся к формальной теории, описывающей макроскопические явления.

Элементарная кинетика радиационнохимических реакций. Первой задачей, возникающей при изучении радиационнохимических реакций, является, очевидно, феноменологическое рассмотрение. Целесообразно вначале найти формальную связь между количеством образующегося продукта реакции и величиной дозы излучения. Данная связь обычно выражается в форме кривых в координатах выход — доза. При этом надо иметь в виду, что пока ни одна радиационнохимическая реакция не исследована

¹ В последнее время ряд ценных данных о характере и закономерностях образования радикалов при облучении конденсированных систем получен методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). — *Прим. ред.*

в такой степени, чтобы аналитически количественно был прослежен выход всех ее продуктов. Наоборот, вследствие малости превращаемых количеств до сих пор в большинстве случаев ограничиваются исследованием продуктов важнейших реакций или даже измерением убыли исходного вещества. Одной из главных задач в будущем является подробное количественное исследование некоторых простейших систем с количественным анализом всех возможных реакций и продуктов. При этом, однако, необходимо будет преодолеть значительные экспериментальные трудности.

При количественном исследовании только одного процесса [например, образование хлористого водорода в водных растворах хлорпроизводных углеводов или окисление (или восстановление) ионов металлов в водном растворе и другие подобные простые случаи] показано, что кривые выхода имеют четыре разновидности (рис. 4. 12). Эти кривые могут быть формально представлены соответствующими функциями.

Случай I. Выход пропорционален дозе (линейная зависимость). Каждый элементарный процесс, происходящий в облучаемой системе (ионизация, возбуждение), приводит к образованию активной частицы (ион, радикал, возбужденная молекула, группа молекул) независимо от места осуществления радиационного акта и независимо от внешних факторов, как, например, концентрации реагирующих продуктов в системе, интенсивности излучения, длины волны (при достаточной энергии). Положим, что вещество A под действием излучения переходит в вещество X , причем прискт X пропорционален дозе D . Тогда скорость образования продукта пропорциональна интенсивности излучения I :

$$A \rightsquigarrow X; \quad \frac{dX}{dD} = a; \quad \frac{dX}{dt} = aI;$$

$$X = aIt = aD.$$

Случай II. «Замедленная» линейная зависимость. Положим, что исходные предположения такие, как и в случае I, только цепочка «участников» реакции уже не двух-, а трехчленная¹. Вещество A переходит в вещество B с выходом, пропорциональным дозе. Вещество B , согласно законам химической кинетики, само по себе переходит в вещество X , которое и измеряется (вещество B не наблюдается):



Без учета превращения $B \rightarrow X$ количество B должно было бы возрастать пропорционально дозе:

$$B = aIt = aD.$$

¹ Двухступенчатая реакция. — Прим. ред.

Вследствие превращения $B \rightarrow X$ количество B уменьшается на величину, пропорциональную количеству образовавшегося ко времени t продукта X . Поэтому в произвольный момент времени t количество B определяется выражением

$$B(t) = aIt - bX.$$

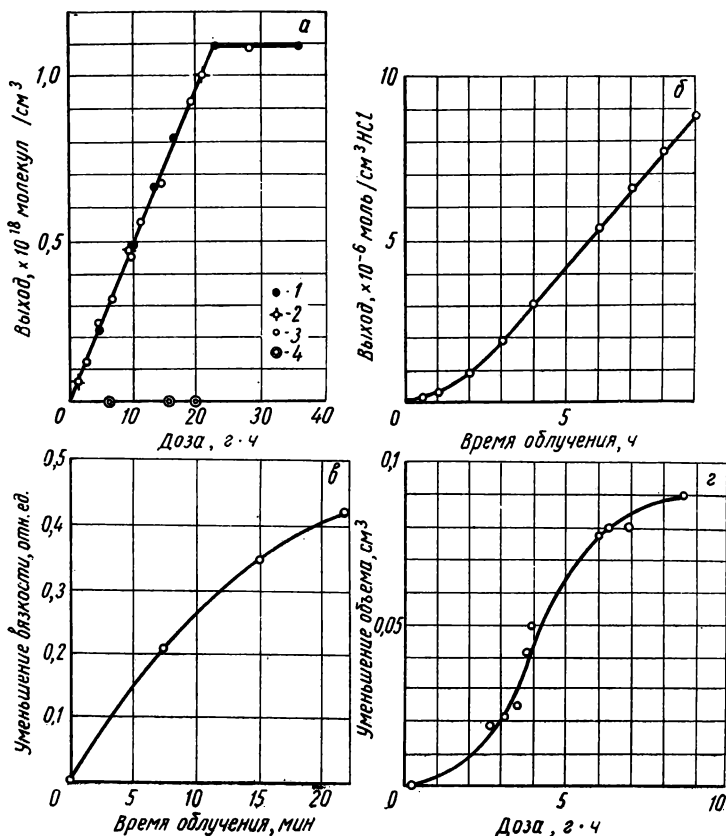


Рис. 4. 12. Кинетические кривые:

a — радиационное окисление сульфата закиси железа в 0,002 М водном растворе при различных температурах и интенсивностях облучения. Источник излучения — радий: 1) 4° С; 2) 21° С; 3) 54° С; 4 — опыты по облучению в замороженном состоянии; *б* — отщепление HCl от хлороформа при облучении рентгеновыми лучами; *в* — уменьшение вязкости водного раствора тимонуклеината натрия при действии рентгеновых лучей; *г* — уменьшение объема метилметакрилата при полимеризации под действием излучения радия.

Прирост X должен быть пропорционален наличному количеству $B(t)$:

$$\frac{dX}{dt} = cB(t) = k_1It - k_2X,$$

откуда

$$X = \frac{k_1}{k_2^2} I [k_2 t - (1 - e^{-k_2 t})].$$

В начальный момент при $t = 0$ количество $B = 0$ и $X = 0$. Поскольку скорость образования $\frac{dX}{dt}$ пропорциональна величине $B(t)$, то (так как $B = 0$ при $t = 0$) в начальный момент $\frac{dX}{dt} = 0$, т. е. кинетическая кривая должна в этой точке иметь касательную, параллельную оси абсцисс.

Случай III. Экспоненциальная зависимость. Этот случай соответствует варианту I (одноступенчатая реакция), но радиационная реакция или частично обратима, или продукт реакции X при дальнейшем действии излучения превращается в не подлежащий исследованию продукт Y :



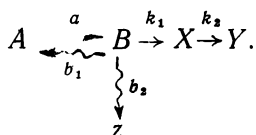
Скорость возрастания количества X уменьшается за счет радиационного превращения X в A или Y :

$$\frac{dX}{dD} = \frac{1}{I} \frac{dX}{dt} = a - bX; \quad \frac{dX}{dt} = I(a - bX);$$

$$X = \frac{a}{b} (1 - e^{-bIt}).$$

С ростом t , соответственно дозы $D = It$, количество X возрастает, стремясь в пределе при $t \rightarrow \infty$ к $X \rightarrow \frac{a}{b}$.

Случай IV. «Замедленная» экспоненциальная зависимость¹. Вещество A под воздействием излучения превращается в B , которое может при взаимодействии с излучением в результате обратной реакции переходить опять в A (или в Z) и, кроме того, при обычном химическом превращении в вещество X . Вещество X испытывает химическое (или радиационное) превращение с образованием ненаблюдаемого Y :



Тогда

$$\frac{dx}{dt} = k_1 B - k_2 X.$$

¹ В оригинале допущена ошибка в составлении схемы, дифференциального уравнения и в его решении. Схема заменена с сохранением конечного результата, качественно соответствующего случаю рис. 4, 12, г. — Прим. ред.

Если $bI \gg k_1$ ($b = b_1 + b_2$), то

$$B \approx \frac{a}{b} (1 - e^{-bIt})$$

и

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot \frac{a}{b} (1 - e^{-bIt}) - k_2 X.$$

Отсюда

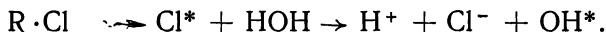
$$X = \frac{ak_1}{bk_2(k_2 - bI)} [k_2(1 - e^{-bIt}) - bI(1 - e^{-k_2t})].$$

При $t = 0$ $B = 0$ и, следовательно, $X = 0$. Так как при $t = 0$ $\frac{dX}{dt} = 0$, то в нулевой точке касательная к кинетической кривой должна быть горизонтальна. При больших временах X стремится к предельному значению: при $t \rightarrow \infty$ $X = \frac{ak_1}{bk_2}$. Кинетическая

кривая в этом случае имеет S-образный вид, ее форма определяется константами a , b , k_1 , k_2 и интенсивностью излучения I .

Разбор дополнительных вариантов, как, например, многоступенчатых реакций, которые, несомненно, возможны в ряде систем, не добавило бы ничего существенно нового к общим функциональным зависимостям; возможно изменение формы кривых в деталях.

Рассмотренные выше четыре формальных типа кинетических кривых могут быть, помимо данных, приведенных на рис. 4. 12, проиллюстрированы рядом других примеров. Так, Вейссом было показано, что выход реакции восстановления ионов церия в кислом водном растворе линейно следует дозе от начала облучения до полного превращения точно так же, как в случае окисления Fe^{2+} , показанном на рис. 4. 12, а. «Замедленная» линейная зависимость от дозы обнаруживается в процессе радиационного отщепления галоидоводорода в водных растворах более чем десятка хлорпроизводных углеводородов. Механизм такого рода реакций может быть формально представлен уравнением



Примерами накопления продукта по «экспоненциальной» зависимости являются образование H_2O_2 при радиационной реакции воды с O_2 (Фриллей) и радиационное обесцвечивание метиленовой голубой (Миндер и Шоен). Наконец, «замедленная» экспоненциальная зависимость реализуется при радиационном отщеплении брома от бромформа.

Приведенное выше рассмотрение имеет не только формальный характер. Это подтверждается серией опытов (Миндер) по исследованию температурной зависимости. Радиационнохимические реакции, подобно фотохимическим, сами по себе должны бы иметь практически пренебрежимо малый температурный коэффициент. В соответствии с этим выходы реакций (рис. 4. 12, а и 4. 12, в)

линейная и экспоненциальная зависимость) не должны совсем, или могут лишь незначительно зависеть от температуры. По крайней мере для случая линейной зависимости это утверждение оправдывается. Экспериментальные точки на кривой (см. рис. 4.12, а) относятся к опытам при различных температурах, отличающихся на 50°C . Различие в выходах при разных температурах не превышает 1% до тех пор, пока система остается жидкой; при переходе к твердой фазе реакция практически полностью прекращается. В противоположность этому в процессе радиационного образования HCl из 1,3-дихлорбензола («замедленная» линейная зависимость)

влияние температуры обнаруживается вполне определенно уже при разности температур 24°C . С учетом изложенных выше соображений о последовательности реакций можно утверждать, что изменение температуры должно влиять на вторую ступень реакции, протекающую по обычным законам химической кинетики, и с ростом температуры ее скорость должна быстро увеличиваться. Однако чем больше скорость превращения $B \rightarrow X$, тем ближе должен быть общий ход кинетической кривой к линейной зависимости, показанной на рис. 4.12, а. Действительно,

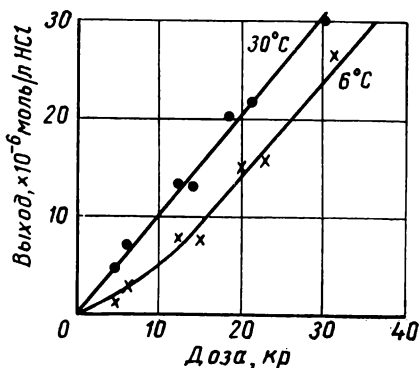


Рис. 4.13. Влияние температуры на ход кинетических кривых при радиационном гидролизе 1,3-дихлорбензола в воде.

экспериментальные данные, приведенные на рис. 4.13, иллюстрируют это положение. Кинетическая кривая радиационного отщепления HCl от 1,3-дихлорбензола при 6°C обнаруживает при малых дозах «замедленный» ход, но при 30°C вторая реакция протекает настолько быстро, что уже не влияет на линейность суммарной кинетической кривой.

При рассмотрении механизмов реакций необходимо принимать во внимание три весьма важных явления, экспериментально наблюдавшихся в большом числе случаев:

1) концентрационный эффект (Фрик, Райсс), заключающийся в том, что радиационное превращение в разбавленных растворах (ионный выход или величина G) в широких пределах не зависит от концентрации растворенного вещества (например, в случае $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в пределах концентраций водных растворов $0,04 - 4 \cdot 10^{-5}\text{N}$);

2) защитное действие (Дэйл, Миндер, Харт), проявляющееся в весьма далеко идущем уменьшении выхода какой-либо реакции в присутствии сопутствующего вещества (например, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl}$ в присутствии эфира);

3) фазовый эффект (Дуэн, Гюнтнер, Миндер), заключающийся в полном или практически полном угнетении наблюдаемой в жидкой фазе реакции при переходе к твердой фазе (например, $\text{Fe}^{2+} \rightsquigarrow \text{Fe}^{3+}$, см. рис. 4. 12, а; $\text{CHBr}_3 \rightsquigarrow \text{Br}_2$).

В разбавленных растворах, очевидно, наибольшая часть превращений является результатом взаимодействия растворенного вещества с продуктами радиационного превращения растворителя (концентрационный эффект). Это взаимодействие должно определяться диффузией (фазовый эффект), а присутствие побочных веществ может изменять выход основной реакции (защитное действие) в результате «отвлечения» реакционноактивных частиц и осуществления ненаблюдаемых реакций.

В табл. 4. 9 приведены вычисленные различным образом величины средних расстояний, в пределах которых осуществляется передача энергии. Значения в первой колонке вычислены на основании сведений о концентрации, при которой выход падает в ϵ раз; данные второго столбца получены из константы «обратной» реакции, величины в третьем столбце следуют из концентрационной зависимости ионного выхода в спиртовом растворе.

Т а б л и ц а 4. 9

Средние расстояния, на которые передается энергия при радиационнохимических реакциях в жидкой фазе

Концентрация, при которой выход падает в ϵ раз	Расстояние, Å	Коэффициент b обратной реакции $\frac{dX}{dD} = a - bX$	Расстояние, Å	Ионный выход при единичной концентрации (M/N)/с	Расстояние, Å
$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{ONCl}$	54	KMnO_4	46	ДДТ	26,7
$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ONCl}$	63	H_2O_2	56	CHCl_3	28,3
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	57	CHBr_3 + спирт	176	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	31,5
CHCl_3	81	CCl_4 + спирт	185	C_2Cl_6	39,6
CHBr_3	151				
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	214				

На рис. 4. 14 в качестве примера приведены величины ионного выхода реакции радиационного образования HCl из различных хлорированных углеводородов в зависимости от их концентрации в спиртовом растворе. Ход концентрационных кривых может быть формально представлен эмпирическим выражением

$$Z = Z_0 (1 - e^{-\sigma c}) + kc.$$

Попытаемся найти связь между этим выражением, определяющим концентрационную зависимость энергетического выхода, и приведенными ранее значениями расстояний, на которые передается энергия соответственно «реакционными объемами». Разумно предположить, что значения в табл. 4. 9 представляя собой радиусы передачи энергии, необходимой для осуществления данной реак-

ции. Внутри некоторого объема V с приведенными выше размерами передача энергии может осуществляться практически без потерь. Положим, что для прореагирования одной молекулы необходимо затратить энергию ε . Если объем V получит энергию E_0 (например, в форме работы ионизации), то число максимально возможных в данном объеме превращений, очевидно, равно

$$Z_0 = p \frac{E_0}{\varepsilon},$$

где $p \leq 1$ определяет вероятность передачи энергии для осуществления наблюдаемого превращения, о которой пока ничего

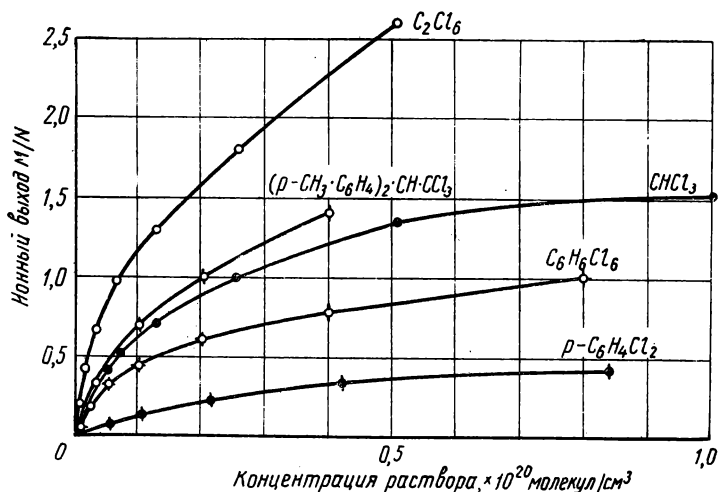


Рис. 4. 14. Концентрационная зависимость ионного выхода процесса отщепления хлора от хлорированных углеводородов при воздействии рентгеновых лучей на спиртовые растворы.

определенного сказать нельзя. Пока концентрация растворенного вещества (число Z молекул A в объеме V)

$$c = \frac{Z}{V} > \frac{Z_0}{V},$$

очевидно, все Z_0 молекул будут испытывать превращение. В этих условиях выход, рассчитанный по механизму передачи энергии, должен сохранять постоянное значение. Если же с уменьшением концентрации $C = \frac{Z}{V} < \frac{Z_0}{V}$, то претерпеть превращение могут, очевидно, только $Z < Z_0$ молекул. Изменение выхода с концентрацией $\frac{dZ}{dc}$ должно, по-видимому, быть пропорциональным числу молекул, которые могли бы химически прореагировать, если бы были в наличии, т. е. $(Z_0 - Z)$

$$\frac{dZ}{dc} = \sigma (Z_0 - Z),$$

откуда

$$Z = Z_0 (1 - e^{-\sigma_0}).$$

На основании изложенного представляется разумным рассматривать первый член эмпирического выражения $Z = Z_0 (1 - e^{-\sigma_0}) + k\sigma$ как член, описывающий протекание реакции в результате непрямого действия излучения¹. Второй член, который играет роль лишь при более высоких концентрациях и зависит от σ линейно, описывает прямое действие излучения на растворенное вещество. Отношение долей энергии, поглощенной растворителем и растворенным веществом, можно найти, исходя из «эффективных» зарядов ядер обоих компонентов. Выведенная выше формула вполне удовлетворительно согласуется с приведенными на рис. 4. 14 экспериментальными данными.

Изложенное выше простое теоретическое рассмотрение имеет смысл только до тех пор, пока количество продукта реакции незначительно по сравнению с количеством исходного вещества. Но с таким ограничением оно вполне удовлетворительно описывает ход кинетических кривых и концентрационную зависимость для простых радиационнохимических реакций. Поэтому оно может рассматриваться в качестве вполне пригодной основы для дальнейшего и углубленного анализа и как отправной пункт при постановке экспериментальных исследований.

Краткая феноменология радиационнохимических реакций в жидкой фазе. Рассмотрим с изложенной выше точки зрения экспериментальные данные, касающиеся некоторых известных радиационнохимических реакций. В качестве количественного критерия радиационнохимического превращения примем так называемый ионный выход M/N , представляющий собой число молекул, прореагировавших при поглощении энергии, необходимой для образования одной пары ионов (в воздухе 34 эв). Определение ионного выхода, или величины G (число молекул, реагирующих при поглощении энергии 100 эв), представляет важнейший в теоретическом отношении результат радиационнохимического эксперимента. Для определения этой величины требуется обеспечить надежные количественные измерения дозы и выхода продукта реакции. Оба требования в большинстве случаев нелегко выполнить: первое — вследствие трудности определения интегральной дозы, которую получает облучаемая система, второе — в связи с большим числом продуктов и абсолютно малыми количествами каждого из них.

Находящиеся в состоянии электролитической диссоциации соли металлов, которые могут иметь различные степени окисления, в водных растворах под действием излучения окисляются или восстанавливаются, например: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$; $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$; $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$; $\text{AsO}_4^{3-} \rightarrow \text{AsO}_3^-$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{CrO}_3^{2-}$ (Фрик, Миндер, Гайсинский и др.).

¹ Через поглощение энергии растворителем. — *Прим. ред.*

Вода при воздействии радиации разлагается с образованием H_2 , H_2O_2 и O_2 , причем образование перекиси водорода частично обратимо (Райсс, Фрик, Бонэ-Маури, Лефорт, Гайсинский и др.). Выход реакции в значительной степени зависит от присутствия примесей.

Низкомолекулярные жирные кислоты в водных растворах радиационно расщепляются с образованием H_2 и CO , возможно, CO_2 . У высших жирных кислот в отсутствие воды процесс идет преимущественно в направлении отщепления карбоксильной группы с образованием CO_2 и соответствующего парафинового углеводорода с меньшей на один атом углерода длиной цепи (Фрик, Бертон и Брэггер). Вместе с тем в случае высших жирных кислот образуются также CO , H_2 , H_2O и низшие углеводороды.

Чистые углеводороды отщепляют при действии излучения водорода H_2 и образуют C_2H_2 и CH_4 , причем в алифатических соединениях выход в три-пять раз больше, чем в ароматических (Бертон). Ацетилен подвергается полимеризации, частично с образованием бензола.

Спирты расщепляются с образованием H_2 , H_2O , CO , CO_2 , альдегидов и кетонов и в весьма небольших количествах окисляются также до жирных кислот. Существенным при этом является образование гликолей при соединении двух молекул (Мак-Доннел) как результат простейшей полимеризации.

Соединения акрилового и винилового ряда, стирол и полиэтилен могут под действием излучения соединяться с отщеплением H_2 и образованием более тяжелых полимерных молекул (Хопвуд, Дейнтон, Чарлзби и др.).

Галоидопроизводные углеводородов в водных и спиртовых растворах претерпевают отщепление галоида с ионным выходом, зависящим от строения и лежащим в пределах 0,01 — 15. Ароматические галоидопроизводные оказываются в три-пять раз стабильнее алифатических (Миндер). Интересен тот факт, что у соединений типа $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$ выход свободного Br^- в водных растворах экспоненциально падает с увеличением длины цепи.

Аминокислоты, содержащие сульфгидрильные группы и аналогичные соединения, при облучении в водных растворах отщепляют H_2S (Дэйл, Миндер), причем выход этой реакции тем больше, чем меньше исходная молекула. Аминокислоты разлагаются с образованием NH_3 (Дэйл, Бэррон и др.).

Такие высокомолекулярные вещества, как протеины и нуклеиновые кислоты, при воздействии излучения расщепляются на более мелкие молекулы, отчасти с определенным молекулярным весом (Сведберг, Брехалт, Вегмюллер).

Гетероциклические органические красители при облучении обесцвечиваются, причем в разбавленных водных растворах легко, а в органических растворах с трудом; лишь отчасти процесс связан с восстановлением в лейкоформу (Штейн, Галлико, Миндер).

В табл. 4. 10 приведена часть упомянутых реакций, для которых известен ионный выход. В последней колонке таблицы даны вычисленные из ионного выхода значения энергии, необходимые для осуществления одного акта реакции.

Т а б л и ц а 4. 10

Ионные выходы некоторых хорошо известных радиационнохимических реакций

Реакция	M/N	Энергия на один акт реакции, эв
<i>а) Водные системы</i>		
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	5,3	6,4
$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$	3	11,3
$\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	0,9	37,8
$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0,56	60,7
$\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{Cl}^-$	12,6	2,7
$\text{CCl}_4 \rightarrow \text{Cl}^-$	1,1	30,9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^-$	0,18	190
$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$	0,27	126
$\text{C}_6\text{Cl}_6 \rightarrow \text{Cl}^-$	0,015	2260
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{SH} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	2,5	13,6
$\text{CH}_2\text{SHCHNH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	1,2	28,3
$\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{NH}_3$	0,7	48,7
Метиленовая синяя \rightarrow обесцвечивание	0,041	830
Эозин \rightarrow обесцвечивание	0,14	243
<i>б) Безводные системы</i>		
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	0,01	3400
$\text{CHBr}_3 \rightarrow \text{Br}_2$	7,8	4,3
$\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2$	0,035	970
ДДТ в спирту $\rightarrow \text{Cl}^-$	1,3	26,2
C_2Cl_6 в спирту $\rightarrow \text{Cl}^-$	1,0	34,0
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ в спирту $\rightarrow \text{Cl}^-$	0,475	71,6

Цифровой материал, относящийся к реакциям, приведенным в табл. 4. 10, разделяется на три группы. К первой группе относятся процессы, требующие для своего осуществления энергии порядка половины работы ионизации в воздухе ($W = 34$ эв). Процессы второй группы требуют энергии около $(1 \div 2) W$. Наконец, для реакций, относящихся к третьей группе, оказываются необходимыми значительно более высокие энергии. Очевидно, что в процессах с большими выходами любой достаточный подвод энергии (возбуждение молекулы или, возможно, ионизация) приводит к осуществлению реакции. Во втором случае реакция происходит только при подводе довольно больших порций энергии (например, ионизация). В третьем случае, по-видимому, существуют другие процессы, энергетически (а потому и химически) более вероятные, чем наблюдаемый процесс, но экспериментально не обнаруживаемые.

Дополнительные соображения о действии излучения на жидкие системы. Несмотря на трудность использования для жидкости данных, известных для газов, изложенный выше материал позволяет сделать достаточно общие выводы.

Прежде всего заметим, что вероятность встретить первичный продукт радиационной реакции в жидкой фазе даже при больших мощностях дозы очень мала. Так, например, при такой очень большой скорости подвода радиационной энергии, которая соответствует мощности дозы $100\,000\text{ р/мин}$, молярные концентрации первичных продуктов процессов ионизации (положительных и отрицательных частиц совместно) и возбуждения были бы примерно равны соответственно $0,5 \cdot 10^{-3}$ и 10^{-3} , если все первичные продукты, образующиеся в течение 1 мин , накапливались бы в системе. Если, однако, принять, что время жизни этих активных частиц порядка 10^{-6} сек , то их концентрация уменьшается примерно в 10^8 раз.

Таким образом, даже при больших мощностях дозы речь идет о чрезвычайно низких концентрациях, и понять значительные химические эффекты, вызываемые излучением, можно лишь, учитывая, что в радикалах и ионах «запасена» большая энергия, активная в химическом отношении. Такого рода материальные носители энергии¹ должны вызывать в среде химические превращения с большой вероятностью. Эти частицы несут настолько много энергии, что могут возбудить, вообще говоря, все возможные в данной системе реакции. Поэтому в любой облучаемой системе одновременно всегда протекает много химических реакций, причем необязательно, что наиболее химически вероятные реакции будут также и наиболее предпочтительными. Длина пробега первичной частицы, образующейся при взаимодействии излучения с веществом, составляет около 100 атомных диаметров. Таким образом, необходимая для реакции энергия может почти без потерь достичь в молекулярном комплексе, содержащем около 10^6 атомов, вполне определенного места и вызвать там определенную реакцию (ср. независимость выхода от концентрации, например для реакции окисления Fe^{2+} вплоть до $4 \cdot 10^{-5}\text{N}$).

Все первичные процессы, а отчасти также и процессы, связанные с механикой молекул, протекают за очень короткое время. В табл. 4. 11 приведена шкала времени для процессов, связанных с радиационнохимическими превращениями (по Маги).

Передача энергии ионизирующей частицы жидкости происходит в треках (см. рис. 4. 1), размеры которых очень ограничены в двух измерениях. Удельные потери энергии² изменяются в зависимости от состава облучаемой системы, заряда и энергии частицы. В малом объеме трека концентрация энергии достигает очень высоких значений. Например, при прохождении α -частиц

¹ Активные частицы. — *Прим. ред.*

² В расчете на единицу длины трека. — *Прим. ред.*

Шкала времени для радиационнохимических процессов в жидкой фазе

Время, сек	Процесс
10^{-18} — 10^{-17} 10^{-15}	Прохождение ионизирующей частицы по диаметру молекулы Время, необходимое для электронного возбуждения (ионизации)
10^{-14} — 10^{-12} 10^{-13}	Период внутримолекулярных колебаний, «время диссоциации» Время между двумя последовательными соударениями небольших молекул
10^{-12} — 10^{-11}	Время смещения небольшой молекулы (H_2O) на расстояние, равное ее диаметру, вследствие броуновского движения при комнатной температуре
10^{-10} — 10^{-8} 10^{-8} — 10^{-7}	Время замедления электрона до тепловых скоростей Длительность существования возбужденного состояния в разрешенном случае
10^{-5} — 10^{-4}	Время реакции ионов или радикалов при молярной концентрации ¹

¹ Эта величина представляется завышенной. — *Прим. ред.*

полония через воду выделяется энергия 5,2 Мэв в цилиндре длиной 32 мк и диаметром около 100 Å. Такая концентрация энергии (которой соответствует около 150 000 первично ионизованных и 500 000 возбужденных молекул в треке одной α -частицы) немедленно вызывает противодействие со стороны диффузионных процессов. Следует отметить, что распределение положительных и отрицательных ионов уже в самом начале неравномерно (если ионы в жидкости имеют конечное время жизни, что, вопреки теоретическим соображениям Бертона и Маги, следует признать, учитывая явления электропроводности, очень вероятным). Положительные ионы, возникающие в результате отрыва электрона, образуются в месте, где произошел акт первичного взаимодействия ионизирующей частицы с молекулой. В противоположность этому подавляющее большинство отрицательных ионов образуется во время прилипания к нейтральным молекулам электронов, замедленных до тепловых скоростей, т. е. большей частью вдали от оси трека. Первичное разделение ионов разных знаков тем больше, чем больше удельные потери энергии.

Распределение продуктов взаимодействия излучения с веществом ввиду его значения для понимания химического действия излучений было подвергнуто Яффе, а позднее Ли теоретическому анализу. Если распределение концентрации носителей энергии (по радиусу трека. — *Ред.*) представить экспоненциальным выражением, то их распространение в пространстве со временем может быть оценено по меньшей мере качественно.

Обозначим через N_0 число активных частиц (возбужденные или ионизованные молекулы, осколки, радикалы), приходящихся

на единицу длины трека; r_0 — «радиус» трека и r — произвольное расстояние от оси трека. Число активных частиц в единице объема (концентрация n_0) на расстоянии r определяется выражением

$$n_0 = \frac{N_0}{\pi r_0^2} e^{-\frac{r^2}{r_0^2}}.$$

В результате диффузии в течение времени t концентрация изменится и может быть представлена в следующем виде:

$$n(t) = \frac{N}{\pi (4Dt + r_0^2)} e^{-\frac{r^2}{(4Dt + r_0^2)}},$$

где N соответствует N_0 , уменьшенному в результате рекомбинации, а D — коэффициент диффузии. В жидких системах рекомбинацией нельзя пренебрегать даже при очень малых временах. Она, как известно, приближенно описывается простым уравнением Томсона

$$\frac{dn}{dt} = -an_1n_2,$$

где n_1 и n_2 — концентрации участвующих в процессе рекомбинации партнеров. Ли применил вышеприведенные уравнения к облученной воде с учетом рекомбинации атомов водорода и радикалов ОН. Рекомбинация может быть учтена с помощью уравнения

$$\frac{N_0}{N} = 1 + \frac{a \cdot N_0}{8\pi D} \ln \frac{4Dt + r_0^2}{r_0^2}.$$

Результаты вычисления распределения концентрации атомов водорода и ОН-радикалов в воде в зависимости от времени после прохождения α -частицы графически показаны на рис. 4. 15 (по данным Ли). Этот расчет имеет по меньшей мере глубокий качественный смысл. Количественные результаты применительно к атомам водорода сомнительны.

Для электронов и других частиц со значительно меньшей линейной плотностью ионизации соотношения должны бы быть принципиально аналогичны, но с меньшей концентрацией активных частиц. Следует отметить, что различие в распределении местоположений и концентраций положительных и отрицательных ионов относительно оси трека для излучений с высокой и низкой линейными плотностями ионизации сказывается на развитии последующих процессов. Концентрация первичных положительных ионов в треке с высокой плотностью ионизации, например ионов H_2O^+ в треке α -частицы (условия рис. 4. 15, $t = 0$), достигает молярных значений (!). Поскольку диаметр «колонны ионизации» для отрицательных ионов примерно в 10 раз больше, их концентрация оказывается в 100 раз меньше, чем положительных ионов

Для электронов и других легких частиц по сравнению с тяжелыми частицами начальные концентрации активных носителей энергии в 100—10 000 раз меньше. Это связано со значительно меньшими плотностями ионизации и с существенной ролью вторичных электронов, на долю которых у легких частиц приходится больше ионизационных актов, чем на долю первичного электрона (в противоположность α -частицам). Вместе с тем в этом случае распределение положительных и отрицательных ионов обычно оказывается более равномерным.

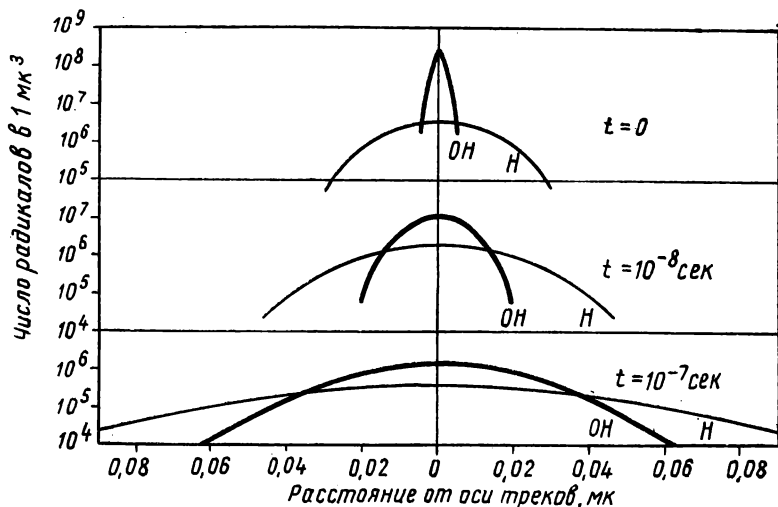
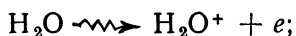


Рис. 4. 15. Пространственное распределение концентраций атомов водорода и OH-радикалов вокруг оси трека α -частицы в воде для различных моментов времени (по Ли).

В соответствии с изложенным выше реакции между фрагментами должны протекать с большей вероятностью вблизи оси трека частицы с высокой плотностью ионизации, чем в треках электронов. Примером могут служить радиационнохимические процессы в воде¹, приводящие к образованию перекиси водорода:



На выход перекиси водорода практически не оказывает влияние наличие в воде примесей в малых концентрациях. В противоположность этому при действии частиц с малой плотностью

¹ При действии тяжелых частиц. — Прим. ред.

ионизации рекомбинация $2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ значительно менее вероятна, и большую роль играют реакции между примесью какого-либо окисляющегося агента и $\text{OH}\cdot$ -радикалами.

Такого рода закономерности наблюдаются у большого числа радиационнохимических реакций, например при дезактивации энзима карбоксипептидазы (по Дэйлу и др.) и особенно при окислении ионов Fe^{2+} . В случае последней реакции, являющейся наиболее основательно экспериментально изученным радиационнохимическим процессом, более чем в двадцати исследованиях разных авторов показано различие в действии излучений с высокой плотностью ионизации, с одной стороны, и фотонов и электронов — с другой. По-видимому, в данном процессе для окисляющего действия α -частицы существенна практически только та часть энергии, которая соответствует δ -лучам.

Несмотря на наличие ряда в высшей степени интересных экспериментальных данных и удовлетворительное согласие с ними изложенных выше теоретических представлений, удельный вес спекулятивных интерпретаций и формулировок в радиационной химии жидких систем еще очень высок. В настоящее время очень трудно высказывать определенные теоретические суждения об ожидаемом ходе конкретной радиационнохимической реакции. Даже основные вопросы о первично образующихся продуктах — ионах и радикалах (процессы их образования в жидкости, зависимость от величины поглощенной энергии излучения, длительность жизни, распределение, реакции друг с другом) — далеко еще не выяснены экспериментально. Мы находимся в настоящее время лишь в начале решения поставленных задач. Лишь всеобъемлющее и углубленное изучение всех этих интересных (а в ближайшем будущем и практически весьма важных) вопросов с привлечением теории и расширенных экспериментальных исследований может продвинуть вперед решение этих задач. При этом будет достигнуто не только понимание в области радиационной химии жидких систем, но также и существенный прогресс в понимании особенностей жидкого состояния вещества.

4.23. Твердое тело

Действие излучения на твердые тела значительно труднее исследовать, чем действие на жидкости и газы. Это связано отчасти со сложностью экспериментальных методов, а в основном обусловлено тем, что в связи с затрудненностью диффузии в твердом теле выходы радиационнохимических процессов оказываются существенно меньшими (см. рис. 4. 12, а). Прочное закрепление атомов в определенных местах затрудняет перемещение активных частиц, как, например, первично образованных ионов или радикалов, а следовательно, и их взаимодействие с реакционноспособными частями системы. В твердых телах, как правило, происходит

обратная разрядка возбужденного состояния в основное¹ и рекомбинация ионизированных состояний. Электронные явления, значение которых будет рассмотрено ниже, при не очень больших дозах наблюдаются только в исключительных случаях и при особых обстоятельствах. Величина этого эффекта весьма чувствительна к химической природе системы (структура, состав, примеси) и температуре вследствие склонности к полной или частичной обратимости. При очень больших дозах происходят изменения кристаллической решетки, что вызывает, в частности, у технологически важных твердых тел существенные (частично обратимые) изменения свойств. Межмолекулярные взаимодействия имеют особое значение в связи с изменением свойств полимерных материалов.

Электронные явления. Исходя из независимости массового коэффициента ослабления от агрегатного состояния, с большой вероятностью можно сделать вывод, что первичные явления при взаимодействии излучения с веществом во всех фазовых состояниях должны иметь в основном одинаковый характер. При облучении ионизирующим излучением твердого тела все возникающие явления должны также иметь электронную природу. Однако возбуждение или ионизация в кристаллической решетке — это совсем не то, что в жидкости или газе.

В кристаллах (а также и в переохлажденных жидкостях, т. е. в стеклах) внешние электронные уровни атомов отчасти или полностью сливаются с образованием электронных полос, принадлежащих всему кристаллу. Это особенно относится к уровням валентных электронов и к еще более высокорасположенным незанятым уровням. Если электронная полоса занята электронами и между отдельными атомами нет различия в энергии, то электроны могут перемещаться (со скоростью света) без подвода значительных количеств энергии. Такого рода полосы проводимости представляют собой предпосылку металлической проводимости. Если полосы не заняты электронами, необходим подвод внешней энергии, чтобы перевести туда электрон. Это может быть достигнуто при облучении, тогда тело должно превратиться в проводник (фотопроводимость). Очень значительное увеличение проводимости при облучении исследовалось на большом числе веществ качественно, а на алмазе также и количественно (Россел). Особенно высокую фотопроводимость обнаруживают «серый» селен, цинковая обманка, галогениды серебра. Каменная соль, кальцит, кварц, сера, твердый парафин и полимерные вещества также претерпевают при облучении сильное уменьшение удельного сопротивления, что можно понять, если использовать представление о перемещении «свободных зарядов».

Если в твердом теле атом теряет электрон (например, в результате фотоэффекта), то в данном месте в электронном распределении

¹ Без диссоциации. — *Прим. ред.*

образуется «дырка». Она будет немедленно заполнена одним из внешних электронов (с испусканием кванта флуоресценции), в результате чего дырка возродится на периферии атома. Здесь она опять может быть заполнена валентным электроном соседнего атома, причем дырка перейдет на другой атом. Перемещение электронной дырки под влиянием внешнего поля происходит аналогично перемещению электрона. Ступенчатое перемещение электрона и дырки обуславливает сильное увеличение электропроводности некристаллических веществ при облучении. При этом, однако, необходимо, чтобы электрон в каком-либо «металлическом» состоянии, как, например, в незанятой полосе, мог пребывать долгое время и чтобы энергия, необходимая для его «освобождения» отсюда, была бы значительно меньше той, которая нужна для перевода электрона из основного состояния в полосу.

Каждое твердое тело, включая хорошо образованный кристалл, содержит в своей структуре определенные нарушения, обусловленные наличием постороннего атома, отсутствием одного из атомов решетки, смещением одного из атомов в межатомные промежутки или наличием других нерегулярностей. Такие нарушения не ограничиваются местами расположения атомов, но обуславливают также деформации, распространяющиеся на другие области. Они могут быть достигнуты искусственно, например путем механического изменения формы тела; при повышении температуры нарушения частично устраняются. Электронные уровни в местах нарушений решетки имеют совершенно иное расположение, и полосы проводимости здесь прерываются. Электрон, переведенный при поглощении энергии излучения в зону проводимости, может или снова перейти в основное состояние с испусканием кванта флуоресцентного излучения, или задержаться долгое время на одном из нижележащих свободных возбужденных уровней (в так называемой электронной ловушке). Затем он может при подводе внешней энергии (например, при повышении температуры) снова перейти в зону проводимости и отсюда (с испусканием кванта. — *Ред.*) в основное состояние (термолюминесценция). Возможно также, что он задержится в ловушке, как *F*-центр, неопределенно долгое время (особенно при низких температурах) и будет обуславливать поглощение света.

Существует чрезвычайно много веществ, способных флуоресцировать при действии излучения. Многие кристаллические и некристаллические вещества в результате облучения окрашиваются. Окрашенные вещества обнаруживают при повышении температуры сильную термолюминесценцию с разрушением центров окраски. Эти явления могут быть продемонстрированы на примере радиационного потемнения стекла. На рис. 4.16 показана зависимость «потемнения» *S* стеклянных пластинок различной толщины от дозы рентгеновского излучения. Ход «крых потемнения» в основном похож; все они в начальной точке

имеют одинаковый наклон $\frac{dS}{dD} = 0,153 \cdot 10^{-6} p^{-1}$, а при больших дозах стремятся к насыщению. Потемнение при насыщении, как видно из рис. 4. 17, пропорционально толщине пластинки. Потемнение в расчете на 1 мм толщины пластинки с хорошим приближением определяется формулой

$$S = 0,42 (1 - e^{-0,365D})$$

(здесь доза D выражена в мегарентгенах). Из того, что потемнение при насыщении пропорционально толщине пластинки, можно

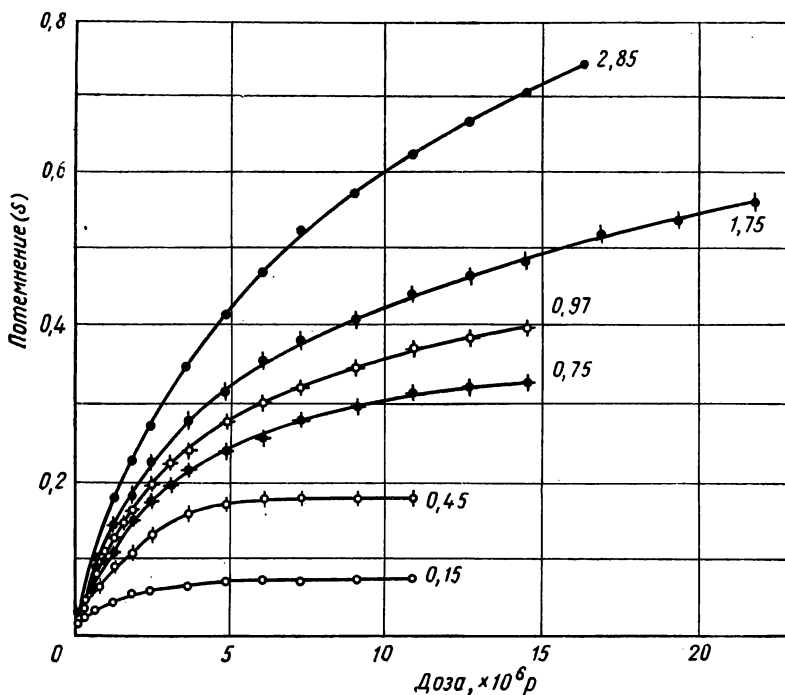


Рис. 4. 16. Зависимость потемнения стеклянных пластинок различной толщины от дозы рентгеновского излучения (цифры у кривых — толщина пластинок, мм).

заключить, что при действии облучения в единице объема образуется вполне определенное число F -центров. Полосы поглощения оказываются такими же, как и у облученного кварца, а также у природного дымчатого кварца. Можно поэтому предположить, что локализация F -центров в стекле связана с SiO_4 -тетраэдрами.

Как показали опыты при различных температурах (рис. 4. 18), окрашивание стекла в результате облучения частично или полностью обратимо. Потемнение уменьшается тем сильнее, чем выше температура, а со временем нагревания — сначала быстро,

Рис. 4. 17. Зависимость предельного потемнения облученных рентгеновыми лучами стеклянных пластинок от их толщины (пунктирная часть прямой соответствует данным, полученным при экстраполяции кривых потемнения).

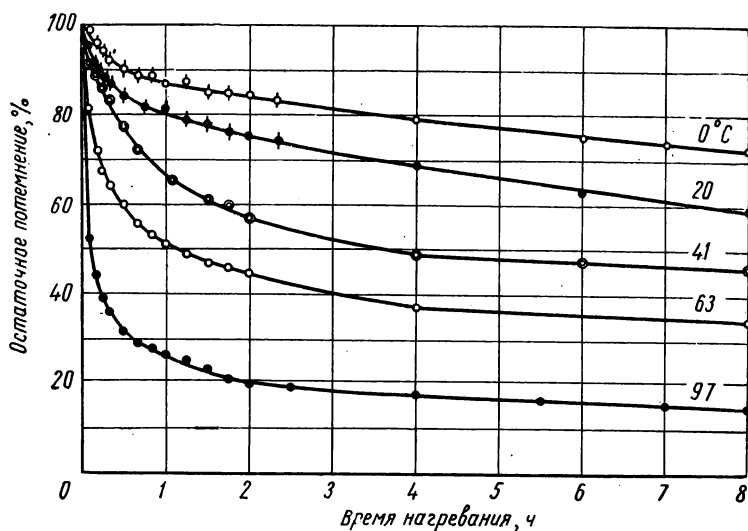
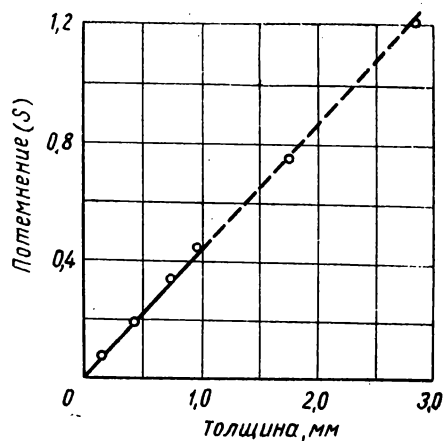


Рис. 4. 18. Зависимость осветления предварительно облученных рентгеновыми лучами стекол от температуры и времени прогрева.

затем значительно медленнее. В соответствии с этим кривые зависимости осветления стекла от времени прогрева могут быть разделены на два компонента — «быстрый» и «медленный», в чем, несомненно, проявляется наличие в стекле различных термолабильных F -центров. Одна группа F -центров, которой соответствует около 20% полного потемнения, лишь незначительно изменяется при температурах до 40°C ; для второй группы обратимость наблюдается и ниже этой температуры.

При температуре около -30°C потемнение стремится к граничной величине. Ниже этой температуры большая часть потемнения стекла оказывается необратимой.

Изменения решетки. Изменения кристаллической решетки под действием излучения бывают трех видов. В результате выбивания атома из его местоположения возникают незаполненные атомами места в решетке (вакансии), причем смещенный атом внедряется в междоузлия. Кроме вакансий и внедренных атомов, третьим возможным дефектом решетки являются чужеродные примесные атомы, которые внедряются в кристаллическую решетку или возникают в ней в результате облучения тяжелыми частицами и при ядерных превращениях. Два первых изменения структуры решетки связаны друг с другом, так как каждой вакансии в узлах решетки соответствует атом, внедренный в междоузлия. Последний дефект решетки определяется типом облучающих частиц и величинами сечений соответствующих ядерных реакций.

Минимально необходимая для смещения атома из его положения в решетке энергия составляет около 20 эв; точные численные значения этой величины для определенных веществ неизвестны. В общем случае энергия, передаваемая атому электроном, слишком мала, чтобы удалить атом как целое с его места в решетке. Поэтому изменения в кристаллической решетке преимущественно обусловлены воздействием тяжелых заряженных частиц и особенно нейтронов. Из данных табл. 4. 1 можно видеть, что передаваемая ударяемому нейтроном атому энергия тем больше, чем меньше его атомный вес. Таким образом, в веществах, состоящих из легких атомов (при облучении быстрыми нейтронами. — *Ред.*), можно ожидать больших изменений в кристаллической решетке, чем в средах, в состав которых входят тяжелые атомы. При очень интенсивных нейтронных облучениях может быть достигнуто полное разрушение кристаллической решетки.

Само собой разумеется, что изменения структуры кристаллической решетки оказывают в высшей степени существенное влияние на механические, а также термические, электрические и магнитные свойства облучаемого вещества. Одновременно может происходить изменение объема. Все эти изменения имеют особенно большое значение для материалов, находящихся применение в реакторостроении. Некоторые характерные и важные результаты действия нейтронного излучения на твердые тела приведены в табл. 4. 12, данные которой имеют качественный характер.

**Изменения в твердых веществах при облучении нейтронами
(по Эйсману и Вильсону)**

Φ , нейтр/см ²	Действие на технологические свойства
10^{14}	Потеря выпрямляющего действия германиевых транзисторов. Окрашивание стекол
10^{15}	Политетрафторэтилен, полиметилметакрилат: потеря прочности на растяжение
10^{16}	Натуральный каучук: потеря эластичности
10^{17}	Бутилкаучук: сильное размягчение. Полиэтилен: потеря прочности на растяжение
10^{18}	Натуральный каучук: сильное изменение, жесткость. Углеводородные масла: увеличение вязкости. Металлы: возрастание предела текучести
10^{19}	Углеродистая сталь: уменьшение прочности на сжатие
10^{20}	Керамика: уменьшение теплопроводности, плотности и кристалличности Углеродистая сталь: предел пластичности удваивается. Пределы текучести
10^{21}	Нержавеющая сталь: предел текучести утраивается Алюминиевые сплавы, нержавеющая сталь: уменьшается пластичность

Обстоятельные исследования изменения свойств в результате воздействия излучения на кристаллическую решетку проведены для графита, поскольку он находит широкое практическое применение в качестве замедлителя. В результате нейтронного облучения атомы углерода смещаются из плоскости, проходящей параллельно основной плоскости, в промежутки между ними. При этом параллельно базису происходит сжатие, а перпендикулярно ему — расширение кристалла до 15 %. Наряду с возникающим в результате этого изменением объема существенно уменьшаются электропроводность и особенно теплопроводность, что в высшей степени важно с технологической точки зрения. Увеличение объема и уменьшение теплопроводности при повышенных температурах в значительной части обратимо; при этом большое количество энергии освобождается в форме тепла (так называемый эффект Вигнера).

Внедрение чужеродных атомов. Внедрение в кристаллическую решетку твердых тел чужеродных атомов при облучении может быть обусловлено четырьмя процессами: застреванием потерявших скорость бомбардирующих частиц, радиоактивным распадом, ядерными реакциями, процессом деления¹. С технической точки зрения, два первых процесса имеют подчиненное значение, тогда как оба последних, особенно при облучении в реакторе, могут играть весьма существенную роль.

¹ Процесс деления — частный случай ядерных реакций, имеющий, однако, особое практическое значение. — *Прим. ред.*

Заряженные частицы, в частности α -частицы и протоны, при движении в твердом теле полностью тормозятся уже на очень коротком пути (см. рис. 4. 2) и затем, захватывая электроны, внедряются в междоузлия или вакантные места решетки в виде чужеродных атомов. Вследствие относительной малости радиусов частиц внедрение посторонних атомов в этом случае не приводит к значительному изменению структуры и свойств твердого вещества, а лишь к более или менее высокому содержанию газов (гелий или водород) в твердом теле. Так, общеизвестно, что урановые и ториевые минералы содержат гелий, и это обстоятельство используется, в частности, для оценки возраста минералов. В условиях равновесия урана и тория с их продуктами распада на один распадающийся атом урана I образуется восемь α -частиц, а на один атом тория шесть α -частиц. В этих условиях в 1 г урана за 1 сек образуется около 100 000 атомов гелия, в 1 г тория — около $\frac{1}{3}$ этой величины.

Радиоактивный распад приводит к образованию продуктов, химически отличных от исходного изотопа. Примером может служить образование свинца в природных радиоактивных веществах. Концентрация свинца зависит от величины константы распада λ и возраста радиоактивного вещества. Для урана при годичной экспозиции она составляет¹ около 10^{-10} , что соответствует при линейном рассмотрении одному атому свинца на 2000 атомов урана. Помимо загрязнения исходного вещества, атомы конечных продуктов в результате многократных процессов радиоактивного распада и связанной с ними отдачи обязательно должны сместиться из равновесных положений в решетке, что и приводит к изменению структуры кристаллической решетки.

Ядерные реакции, осуществляющиеся при взаимодействии многих изотопов с нейтронами (особенно медленными и тепловыми), могут быть источником примесных атомов. Реакции типов A^n (n, γ) A^{n+1} , или A_m^n (n, p) B_{m-1}^n , или (в легких веществах) A_m^n (n, α) B_{m-2}^{n-3} могут при высоких нейтронных потоках ($10^{12} - 10^{15}$ нейтр/см²·сек) обеспечить в веществах с большими эффективными сечениями уже за короткое время значительные концентрации чужеродных примесей, которые могут вызывать существенное изменение свойств. Например, использование в мощных реакторах бористой стали для изготовления регулирующих стержней оказалось (как показала практика в Советском Союзе) нежелательным из-за воздействия реакции $B(n, \alpha) Li$ на структуру. Вообще в реакторостроении желательно избегать использования веществ с большим сечением захвата нейтронов не только из-за потерь нейтронов и возбуждения высокой наведенной радиоактивности, но также из-за связанных с нейтронным захватом и последующим радиоактивным распадом изменений кристал-

¹ Приведена относительная концентрация. — Прим. ред.

лической решетки и механических свойств. Как легко показать, концентрация образующихся в результате ядерной реакции примесных атомов n определяется выражением

$$n = \frac{\Phi \sigma_a p N_0}{A \lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \text{ 1/см}^3,$$

где σ_a — эффективное сечение реакции; Φ — поток нейтронов (число нейтронов, проходящих через 1 см^2 в 1 сек); p — доля исходного изотопа в веществе; ρ — плотность; A — атомный вес; λ — константа распада образующегося изотопа; N — число Авогадро; t — время.

При высоких значениях эффективных сечений уже за короткие времена облучения получают значительные концентрации продуктов ядерных реакций. Это имеет особое значение для конструктивных материалов реакторов. Если какие-либо материалы и конструкции (например, автоклавы, трубопроводы, датчики органов управления) должны помещаться в интенсивные нейтронные потоки, необходимо тщательно учитывать возможность загрязнения их изотопами с высокими сечениями захвата, чтобы избежать нежелательных или даже опасных изменений свойств в процессе работы. В связи с этим строительство реакторов в значительной степени есть материаловедческая задача. В табл. 4. 13 приведены некоторые элементы, обладающие весьма высокими резонансными значениями сечений захвата.

Т а б л и ц а 4. 13

Элементы, обладающие очень высокими резонансными сечениями захвата медленных нейтронов ¹

Элемент (природная смесь изотопов)	Резонансная энергия, эв	Сечение, $\times 10^3$ барн
Кадмий	0,176	7,0
Кобальт	120	1,2
Гадолиний	0,028	45
Золото	4,9	15
Индий	1,44	28
Родий	1,28	45
Серебро	5,1	7,6
	0,096	15,5
Самарий	0,86	4,3

¹ Данные, приведенные в таблице, имеют ориентировочный характер. — Прим. ред.

При делении ядер на один акт деления образуется два осколка. Осколки обладают большим избытком нейтронов и поэтому практически во всех случаях радиоактивны. Образование стабильного изотопа происходит обычно в результате цепочки радиоактивных превращений, как, например, в случае $\text{Kr}^{90} \rightarrow \text{Rb}^{90} \rightarrow \text{Sr}^{90} \rightarrow \text{Y}^{90} \rightarrow \text{Zr}^{90}$.

В результате процесса деления в ядерном горючем возникают чужеродные атомы. Затем они претерпевают еще ряд актов отдачи в результате радиоактивных превращений. Таким образом, наряду с дефектами, связанными с образованием (внедрением) постороннего атома, возникают дополнительные, обусловленные разрывом решетки в окрестностях осколка. В связи с этим изменяются свойства горючего: прочность урана уменьшается, теплопроводность падает. Именно поэтому в настоящее время в исследовательских реакторах применяется суспензия обогащенного урана в алюминии, что в значительной степени позволяет избежать нежелательных изменений свойств горючего.

Так как освобождающаяся при одном акте деления энергия $E_f \approx 200 \text{ Мэв}$, то число делений на 1 *квт* мощности $Z_f = 3,1 \cdot 10^{13}$ и число образующихся посторонних атомов $n_f \approx 6 \cdot 10^{13}$ на 1 *квт*.

Если иметь в виду исследовательский реактор со средней мощностью 10 *квт* на элемент, то число образующихся ежесекундно в элементе посторонних атомов равно примерно $6 \cdot 10^{14}$. При объеме 1400 см^3 (диаметр 2,5 *см*, длина 2 *м*) ежесекундный прирост концентрации чужеродных атомов составляет $4 \cdot 10^{11} \text{ атом/см}^3 \cdot \text{сек}$. При 100-дневной экспозиции их концентрация достигает $4 \cdot 10^{18} \text{ атом/см}^3$, что соответствует отношению к исходным атомам 1 : 10 000. При линейном рассмотрении каждый 20-й атом является чужеродным.

Межмолекулярные реакции. Об этом виде радиационнохимических превращений в твердых телах здесь говорится лишь коротко, так как он специально рассматривается в гл. V. Между одинаковыми, а также между различными молекулами веществ, находящихся в форме переохлажденной жидкости, т. е. в «квазитвердом», но не кристаллическом состоянии, при облучении протекают реакции, которые приводят к образованию межмолекулярных связей, что может быть причиной существенного изменения свойств вещества. Особое значение этот процесс имеет для полимерных продуктов.

Углеводородные молекулы могут соединяться друг с другом с отщеплением H_2 , причем выход связей в алифатических соединениях существенно больше, чем в ароматических. Примером этого процесса является радиационное упрочнение полиэтилена, связанное с образованием поперечных связей между длинными молекулами; выход здесь существенно выше, чем, например, в случае полистирола.

Гидроксильные и особенно галогенные группы, присутствующие в длинных молекулах, с большой вероятностью отщепляются при действии излучения. Полимеры, содержащие такого рода группы, при действии излучения не упрочняются, а наоборот, разрушаются, деполимеризуются.

На основании теоретических положений можно установить следующие общие правила.

1. Алифатические полимерные молекулы соединяются друг с другом с отщеплением водорода; процесс образования сетчатых структур особенно вероятен у ненасыщенных цепей.

2. Полимерные молекулы, содержащие наряду с алифатическими также и ароматические группы, соединяются в основном по алифатическим участкам, связи между ароматическими участками значительно менее вероятны.

3. Галоиды, гидроксильные, amino-, нитро- и другие активные группы (в отличие от CH_3) отщепляются, что приводит к деполимеризации, а при высоких дозах — к разрушению вещества.

4. Из-за отсутствия в данном случае всех «непрямых» способов действия излучения дозы, необходимые для реализации такого рода процессов, весьма велики (10^6 — 10^9 р).

Несомненно, что достигаемые при действии излучений изменения молекулярных структур полимерных веществ могут представить существенный технический интерес и в ближайшем будущем найдут широкое практическое применение.

ЛИТЕРАТУРА

- Agén'o M. Phenomènes de luminescence, produits par les rayons ionisants en phase gazeuse, actions chimiques et biologiques des radiations. 2e serie, Paris, 1956.
- Bacq Z. M. and Alexander P. Fundamentals of Radiobiology. London, 1955.
- Clark G. L. Applied X-Rays, 4th Edition. New York, 1955.
- Crothier J. A. Ions, Electrons and Ionizing Radiations, 8th Edition. London, 1949.
- Dale W. M. Modern trends in Radiation-Biochemistry, Actions chimiques et biologiques des radiations, Ire Série. Paris, 1955.
- Darmois E. L'état liquide de la matière. Paris, 1949.
- Ewald H. und Hinterberger H. Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie. Weinheim, 1953.
- Glasser O. (Editor). Medical Physics, Vol. 1 und 2. Chicago, 1944/50.
- Gray L. H. Aspects physiques de la radiobiologie, Actions chimiques et biologiques des radiations, Ire Série. Paris, 1955.
- Green H. S. Molecular Theory of Fluids. Amsterdam, 1952.
- Haïssinsky M. La Chimie nucléaire et ses applications. Paris, 1957.
- Hannan R. S. Scientific and Technologic Problems Involved in Using Ionizing Radiations for Preservation of Food. London, 1955.
- Herzberg G. Molekülspektren. Leipzig, 1938.
- Hine G. J. and Brownell G. L. Radiation Dosimetry. New York, 1956.
- Hollaender A. (Editor). Radiation Biology, 2 Vol. Washington, 1954.
- Lea D. E. Actions of Radiation on Living Cells. Cambridge, 1946.
- Lefort M. Chimie des radiations des solutions aqueuses, Actions chimiques et biologiques des radiations, Ire Série. Paris, 1955.
- Liechti A. und Minder W. Röntgenphysik, 2. Auflage. Wien, 1955.
- Lind S. C. (Editor). Symposium on Radiation Chemistry and Photochemistry. J. Phys. Coll. Chem., 52, 437 (1948).
- Massey H. S. W. and Burhop E. H. S. Electronic and Ionic Impact Phenomena. Oxford, 1952.
- Minder W. Chemische Strahlenmessung. Chimia, 12, 17 (1958).
- Mott N. F. und Gurney R. W. Electronic Processes in Ionic Crystals. Oxford, 1946.

- M u n d W. Les effets chimiques, produits par les rayons ionisants en phase gazeuse, Actions chimiques et biologiques des radiations, 2e Série. Paris, 1956.
- N i c k s o n J. I. (Editor). Symposium on Radiobiology. New York, 1952.
- P o l l a r d E. Ionizing Radiations and Molecular Organization, Amer. Sci., **39**, 99 (1951).
- P r i n g s h e i m P. and V o g e l M. Luminescence in Liquids and Solids. New York, 1952.
- P r z i b r a m K. Verfärbung und Lumineszenz. Wien, 1953. Radiation Chemistry. General Discussion, Faraday Society. Aberdeen, 1952.
- R i s s e O. Die physikalischen Grundlagen der Photochemie (Licht und Röntgenstrahlen). Ergebnisse der medizinischen Strahlenforschung. Leipzig, 1931.
- S i r i W. E. Isotopic Tracers and Nuclear Radiations. New York, 1949.
- S p e a r F. G. (Editor). Certain Aspects of the Actions of Radiations on Living Cells. Brit. J. Radiol. Suppl., **1** (1947).
- S p r i n g K. H. Photons and Electrons. London, 1950. L'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques, Vol. 7. Genève, 1956.
-

ГЛАВА V

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЯДЕРНОЙ РАДИАЦИИ НА ПОЛИМЕРЫ

А. Чарлзби

Воздействие излучений высокой энергии на органические материалы приводит к изменению химических связей. Эти изменения, вообще говоря, аналогичны изменениям, вызываемым обычными химическими средствами. Преимущества использования радиации заключаются в возможности получения чистых продуктов, известном упрощении процесса (не имеется никаких температурных ограничений) и возможности работы с твердыми веществами.

Радиационная обработка полимеров приводит к химическим изменениям такого же рода, как и в случае воздействия излучений на органические вещества. Воздействие на полимеры особенно целесообразно ввиду высокой чувствительности к малым изменениям в химической структуре; изменение только одной связи может привести к возникновению вещества, весьма отличающегося по своим свойствам (плаvakость, вязкость).

В связи с использованием излучений в полимерной химии рассматриваются две основные проблемы: а) использование радиации для инициирования цепных реакций (полимеризация ненасыщенных полимеров, образование графтполимеров) и б) применение радиации для модификации уже образованных полимеров. В последнем случае цепные реакции не играют никакой роли и выход прямо пропорционален дозе. Короче говоря, в первом случае относительно малые начальные изменения, инициированные радиацией, впоследствии увеличиваются за счет химических реакций, тогда как во втором весь эффект обусловлен действием излучения.

5.1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Проводится значительное количество исследований по кинетике инициированной излучением полимеризации, в частности полимеризации виниловых мономеров. В случае стирола и метилметакрилата показано, что реакция происходит по радикальному механизму и действие радиации сводится к созданию радикалов-

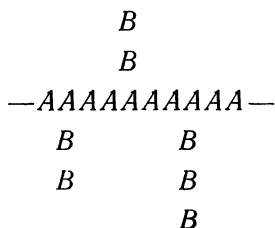
инициаторов. Затем рост полимера идет обычными путями, причем обрыв цепи является результатом диспропорционирования или рекомбинации двух таких цепей. Тогда скорость процесса определяется корнем квадратным из интенсивности радиации и полный выход на единицу дозы, как и средний молекулярный вес, уменьшается при высоких интенсивностях. При очень больших интенсивностях выход уменьшается еще сильнее в связи с возможностью обрыва при рекомбинации растущей полимерной цепи с первичным радикалом.

Хотя радиация широко используется для полимеризации большого числа мономеров, все же пока мало доказательств, что таким путем получаются принципиально новые полимеры, которые не могут быть получены с помощью обычной химической технологии. Применение радиации перспективно в областях, где может быть использована ее способность к инициированию реакций при низких температурах или даже к инициированию полимеризации в твердом состоянии.

Новая перспективная область исследования возникла в связи с недавно открытой возможностью использовать радиацию для инициирования ионной полимеризации, где выход не зависит от интенсивности излучения. Было показано к тому же, что реакция может быть значительно интенсифицирована при использовании катализаторов. Эти исследования открывают новые возможности по сравнению с более ранним и обычным типом радикальных реакций полимеризации.

5. 2. ГРАФТ-СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ОТВЕРЖДЕНИЕ ПОЛИЭФИРОВ

Хотя полимеризация может рассматриваться как классический тип радиационноиндуцированных цепных реакций, не так давно в этой области обнаружены новые типы цепных реакций, которые могут быть весьма важными для промышленности. Они основываются на способности радиации к инициированию реакций в веществе, находящемся в твердом состоянии в широком диапазоне температур и в условиях более точного контроля, чем это возможно при обычных химических методах. При этих реакциях происходит присоединение к полимеру — AAA — мономера *B*, имеющего отличные от полимера — AAA — характеристики. В результате взаимодействия полимера — AAA — и мономера *B* получается комбинированная структура с новыми свойствами:

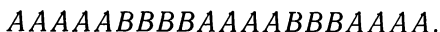


Свойства графт-сополимера будут зависеть не только от химической природы веществ *A* и *B* в отдельности, но также от числа и размеров боковых цепей *B*.

В настоящее время не существует никаких простых методов для предсказания свойств графт-сополимеров, и большинство работ в этой области носит чисто эмпирический характер. В ходе работ доказана возможность получения новых типов полимеров, в которых графт-сополимер распределен однородно по всему объему образца или локализован на поверхности.

Был развит целый ряд методов для получения привитых систем с помощью радиации. В первом варианте полимер просто облучается в присутствии соответствующего мономера. Здесь трудности связаны с ограниченным проникновением мономера, с гомополимеризацией и с поперечным связыванием или образованием сетчатых структур. Все эти следствия облучения в данном случае нежелательны. Свойства полученных графт-сополимеров зависят также и от интенсивности радиации, которая определяет длину боковой цепи. Второй метод, представляющий интерес в случае полиэтилена, состоит в облучении тонких пленок полимера в присутствии кислорода (т. е. на воздухе). Таким путем образуются перекисные мостики, которые являются нестабильными при более высоких температурах. Окисленная пленка погружается в мономер (в отсутствие кислорода) и нагревается до разрушения перекисных мостиков. При их разрыве образуются радикалы, которые инициируют графт-сополимеризацию. Преимуществом этого процесса является устранение необходимости осуществлять графтирование непосредственно при облучении¹.

Рассмотрим теперь процессы, приводящие к образованию блок-сополимеров



Для получения таких блок-сополимеров либо в присутствии мономера *B* облучается полимер *A*, который деградирует под действием радиации (см. ниже), либо облучаются вместе два полимера, которые испытывают радиационную деструкцию. Хотя возможность получения блок-сополимеров из двух сильно различных гомополимеров представляется весьма заманчивой, количество опубликованных работ по таким системам невелико.

Новый мир цепных реакций открывается при отверждении ненасыщенных полиэфирных смол. Такие полиэфирные, смешанные с мономерами, например стиролом, часто используются в сочетании со стеклянными волокнами для получения прочных структурных материалов. После полимеризации эта система уже больше не является термопластичной, но образует плотную трехмерную сетчатую структуру. Реакция может быть инициирована

¹ Эффективным методом радиационной привитой сополимеризации является облучение газообразных мономеров в присутствии полимерных веществ.—
Прим. ред.

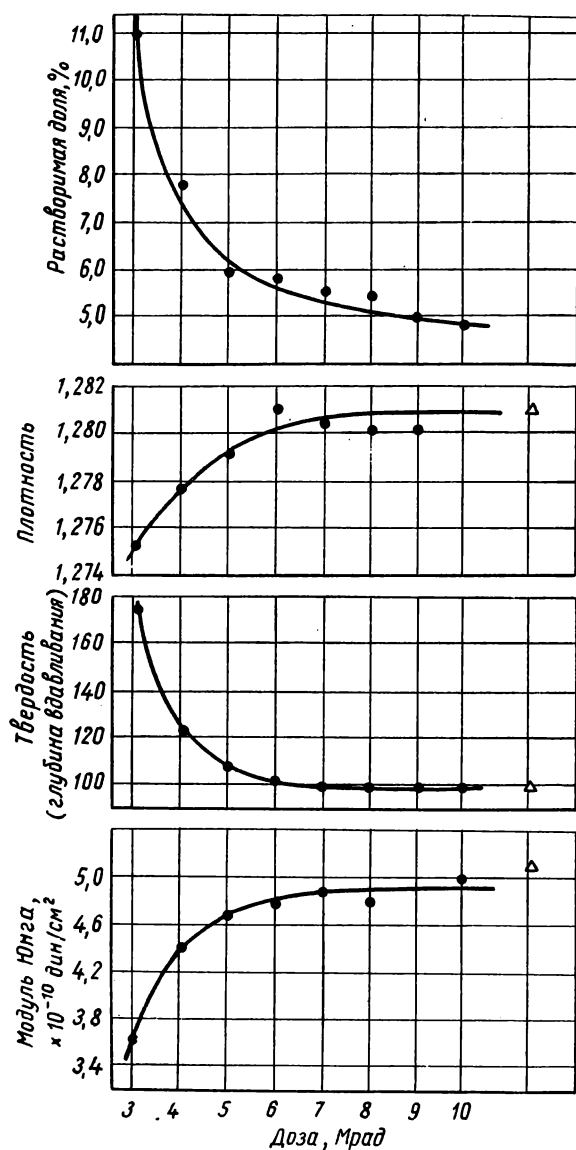


Рис. 5. 1. Зависимость различных факторов, характеризующих облученные полиэфирные смолы, от дозы (Δ — данные, полученные с применением катализатора).

с помощью химических катализаторов, часто с одновременным нагреванием. Однако скорость ее, увеличиваясь с ростом температуры, плохо поддается регулированию вследствие экзотермичности. При использовании радиации ряд трудностей отпадает, так как не требуются никакие катализаторы, и скорость инициирования определяется только интенсивностью излучения. Таким образом, оказывается возможным проводить отверждение медленно и при низких температурах, избегая тепловых разрушений. Была разработана соответствующая методика, согласно которой обработка происходит в две стадии: первая связана с воздействием радиации, вторая — с воздействием тепла (с использованием катализатора, находящегося в исходном веществе). При таком способе образцы могут быть сформированы в полуобработанном состоянии и, следовательно, отпадает необходимость в сложных и нагреваемых формах для отлива. С увеличением дозы при облучении полиэфирных смол характеристики, определяющие их вновь приобретенные свойства, стремятся к предельным значениям, близким к тем, которые получаются при использовании химических катализаторов (рис. 5. 1).

5.3. МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

В результате облучения заметные изменения в свойствах многих полимеров с длинными цепями возникают прежде всего вследствие изменений структур их связей.

До облучения молекулы полимера связаны друг с другом слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Некоторые механические свойства

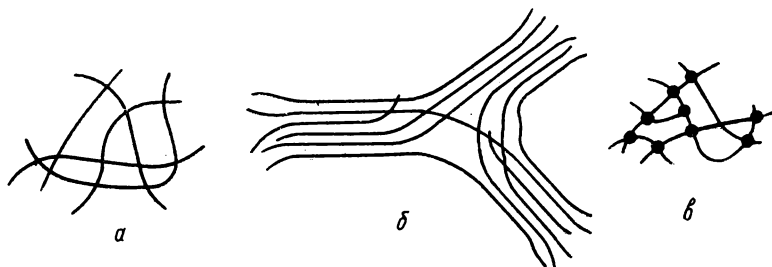


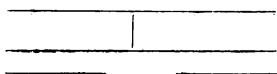
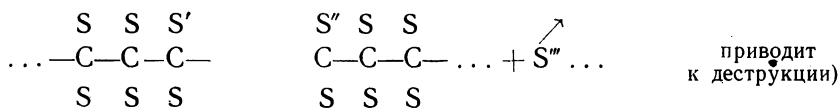
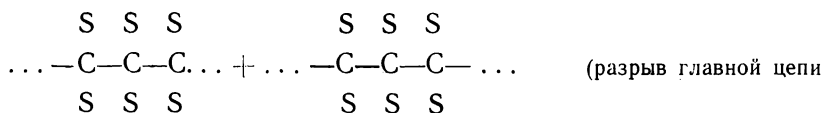
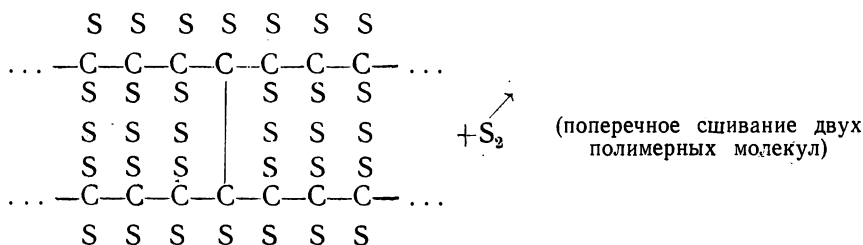
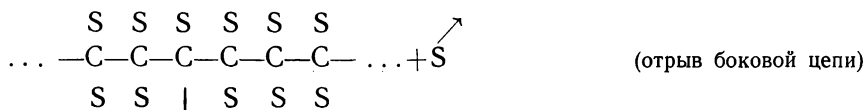
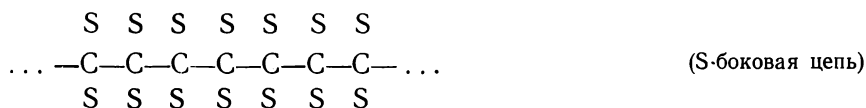
Рис. 5. 2. Различные типы молекулярных структур полимеров:

а — аморфный полимер; б — частично кристаллический полимер, в — полимер с поперечными связями.

полимеров определяются жесткостью молекулярной цепи, препятствующей макромолекулам скользить вдоль друг друга. Другие свойства могут быть обусловлены правильной ориентацией боковых цепей, которая приводит к установлению определенной степени кристалличности. В последнем случае за счет упорядочения структуры вещества действие слабых межмолекулярных сил увеличивается. Однако обычно полимерные вещества сильно чувствительны к повышению температуры, легко плавятся и текут (рис. 5.2).

Облучение полимеров может привести к двояким результатам. С одной стороны, может произойти разрыв боковых связей с образованием радикалов, которые затем рекомбинируют, что приводит к связыванию соседних молекул. С другой стороны, возможен разрыв главной цепи и уменьшение среднего молекулярного веса. Первый процесс, называемый эффектом поперечного сшивания, имеет большое потенциальное промышленное значение; второй процесс, называемый деструкцией, представляет значительный научный интерес, но практически менее интересен.

Выяснение причин такого различия в поведении полимеров под воздействием излучения представляет немалый интерес. Хотя обычно полимеры делят на две группы — сшиваемые и деструктурируемые, — не всегда можно четко произвести такое разделение. В полиэтилене, например, наблюдается как эффект поперечного сшивания, так и эффект деструкции, причем первая реакция преобладает. Следующие схемы поясняют сущность обоих радиационных эффектов:



(поперечное сшивание)
(деструкция полимерной молекулы)

5.4. ПОЛИЭТИЛЕН

Среди полимеров, у которых в результате облучения появляется эффект поперечного сшивания, полиэтилен уже давно привлекает к себе наиболее пристальное внимание. Обычно получаемый в условиях высокой температуры и давления, полимер весьма разветвлен, в результате чего кристаллические структуры оказываются весьма ограниченными по размерам и вещество плавится при температуре около 115°C . Полиэтилен, получаемый при более низких температуре и давлении, менее разветвлен, кристаллические области более протяженны и такой полимер плавится при более высокой температуре (выше 135°C). В обоих случаях расплавленный полимер течет, как вязкая жидкость.

При комнатной температуре полиэтилен представляет собой белое вещество, напоминающее парафин (эти вещества аналогичны и химически, за исключением длины молекул). Он может быть подвергнут холодному прокату. Полиэтилен начинает размягчаться при $70\text{--}90^{\circ}\text{C}$ и становится вязкой прозрачной жидкостью при $115\text{--}125^{\circ}\text{C}$. Он легко растворяется во многих органических жидкостях при температуре около 80°C . Эти качества во многих случаях затрудняют применение полиэтилена.

В обычном полиэтилене длинные цепи молекул образуют обладающие кристаллическостью агломераты, которые при комнатной температуре охватывают приблизительно $\frac{2}{3}$ образца; если их расплавить, то твердый полимер превращается в жидкость. В этом отношении полиэтилен отличается от термостойких пластиков, которые содержат трехмерную трудноразрушаемую сетку связей между полимерными цепями.

5.4.1. Свойства «сшитого» полиэтилена

Для многих органических веществ с высоким молекулярным весом, молекулы которых связаны между собой главным образом за счет сил Ван-дер-Ваальса, изменение только одной химической связи из многих сотен может основательно повлиять на их физические свойства, даже если химические структуры меняются весьма незначительно. Такие результаты могут быть достигнуты при воздействии на полимерное вещество ионизирующей радиации.

В процессе облучения в полиэтилене могут осуществляться акты поперечного связывания и прежде всего образовываться связи между атомами углерода в соседних цепях. После воздействия дозой приблизительно 0,05 котловой единицы¹ полиэтилен делается неплавким из-за образования трехмерной сетки (рис. 5.3). Число возникших связей значительно больше числа первичных процессов взаимодействия с падающими частицами, каждая из которых может сталкиваться со многими молекулами.

¹ Одна котловая единица для котла ВЕРО в Харуэлле соответствует действию 10^{17} т. нейтр/см² и сопоставимых им быстрых нейтронов и γ -лучей.

Такой процесс, имеющий результатом химические изменения в полиэтилене за счет превращения радиационной энергии в химическую, может быть экономически выгодным. Действительно,

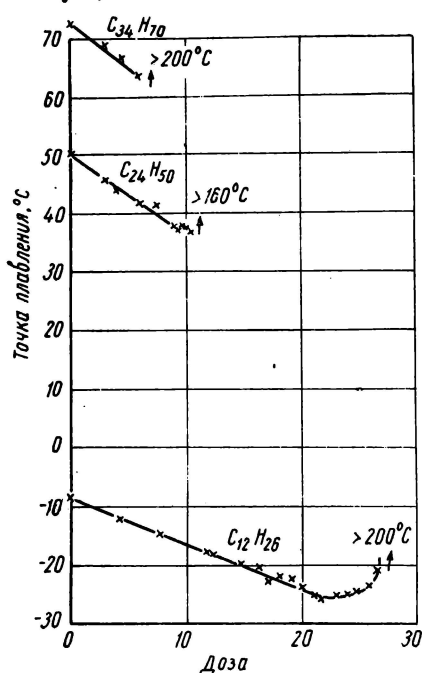


Рис. 5. 3. Внезапный характер изменения температуры плавления высокомолекулярных парафинов в зависимости от дозы.

в полиэтилене одна добавочная связь на 2000 атомов углерода уже значительно изменяет свойства продукта. С этим следует сопоставить то, что поглощение одного γ -кванта может произвести заметное изменение около 5000 молекул, содержащих в общем около $50 \cdot 10^6$ атомов углерода.

С увеличением дозы в конце концов образуется сетка, включающая в себя большое количество первоначальных молекул, связанных вместе в одну гигантскую молекулу. Такая система не течет даже при температуре выше 200°C (рис. 5. 4). После облучения дозами, достаточно большими, чтобы разрушить все кристаллические образования, сшитый полимер становится прозрачным.

Облучение дозой в одну котловую единицу никаких явных изменений в физических свойствах при комнатной температуре не вызывает; после доз в десять

котловых единиц полиэтилен становится более гибким; выше этих доз он снова становится жестким и может превратиться в хруп-

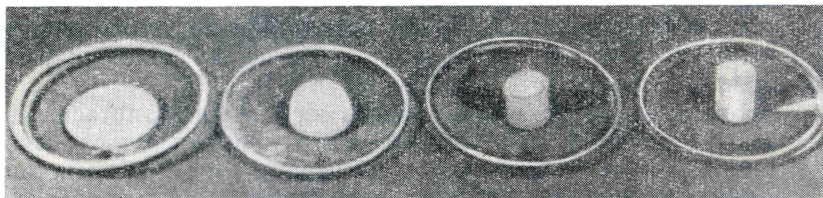


Рис. 5. 4. Изменение полиэтилена, облученного возрастающими дозами, при нагревании выше обычной точки плавления.

кий стекловидный материал. При этом полиэтилен полностью аморфен даже при комнатной температуре и имеет желто-коричневую окраску.

Количество радиации, требуемое для получения определенных изменений в растворимости полиэтилена, обратно пропорционально длине молекулярной цепи. Во всех случаях для образования одной поперечной связи требуется приблизительно 25 эв.

Необходимая для достижения гелевой точки доза может быть легко рассчитана, если известна величина G для поперечного сшивания. В случае полимера со средневзвешенным молекулярным весом M_w облучение дозой D (Мрад) вызовет образование $6,24 \cdot 10^{17} \times \times GM_w D / 6,02 \cdot 10^{23}$ поперечных связей на молекулу. Так как в среднем необходимо приблизительно 0,5 поперечных связей на молекулу (т. е. одна «сшивка» на молекулу), то для образования нерастворимой формы (геля) необходима следующая доза:

$$D_{\text{гель}} = 0,5 \cdot 6,02 \times \\ \times 10^{23} / 6,24 \cdot 10^{17} GM_w.$$

Таким образом, если, например, $G = 3$ и $M_w = 10^5$, то, $D_{\text{гель}} = 1,6$ Мрад. Если радиация одновременно с образованием поперечных связей вызывает также разрыв главной цепи и, следовательно, деструкцию, то доза, необходимая для возникновения геля, будет увеличиваться.

Физические свойства облученного полиэтилена не испытывают значительных изменений, если наблюдать вещество при комнатной или более низкой температуре, где области кристалличности еще сохраняются и обуславливают связи молекул друг с другом (рис. 5. 5). С ростом температуры кристаллы плавятся (и даже при немного меньшей температуре, чем в случае необлученного полимера), но молекулы полимера теперь удерживаются вместе за счет поперечных связей, индуцированных радиацией. В результате этого полимер уже больше не может потечь.

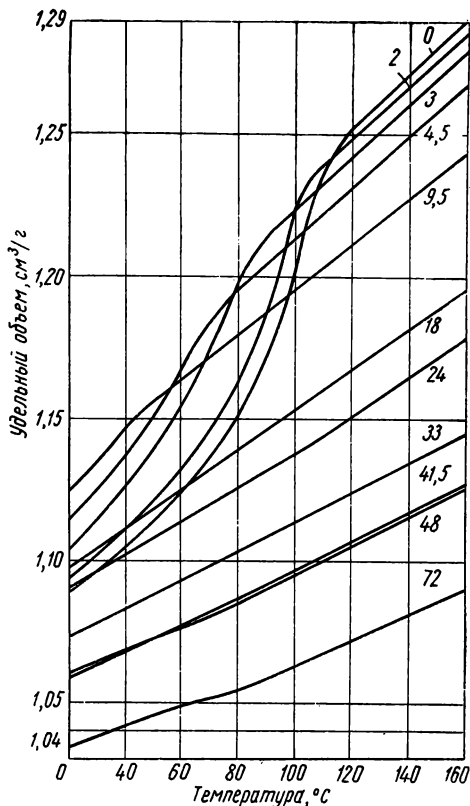


Рис. 5. 5. Зависимость удельного объема облученного полиэтилена от дозы (цифры на кривых — доза в ктловых единицах). Плавление соответствует отклонению от линейности. С ростом дозы уменьшается кристалличность.

Облученный полимер не превращается в вязкую жидкость, он обладает теперь эластичными резиноподобными свойствами. При этих более высоких температурах прочность на разрыв и модуль упругости увеличиваются с повышением плотности поперечных сшивок, т. е. с уровнем дозы радиации. Модуль упругости E облученного полиэтилена следует теоретической зависимости для резиноподобной эластичности:

$$E = 3\rho RT/M_c,$$

где ρ — плотность полимера; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; M_c — средний молекулярный вес части макромолекулы, заключенной между двумя поперечными связями¹. Так как доза D (Мрад) производит $\frac{6,24 \cdot 10^{17} G M_c D}{6,02 \cdot 10^{23}}$ химических изменений в одной полимерной цепи с молекулярным весом M_c , а эта величина должна равняться 0,5 (так как имеются две связанные единицы на одну поперечную связь и число цепей длиной M_c равно числу поперечно связанных единиц), то

$$\frac{1}{M_c} = 12,5 \cdot 10^{17} G D / 6,02 \cdot 10^{23}.$$

Величина G для поперечного связывания полиэтилена точно не известна, но можно считать ее близкой к трем. Тогда

$$E = 3\rho RT \cdot 12,5 \cdot 10^{17} G D / 6,02 \cdot 10^{23} \approx 6 \cdot 10^5 D.$$

Это выражение позволяет рассчитать величину дозы, необходимой для получения полиэтилена с любым требуемым модулем упругости. Отсюда может быть определена стоимость такой обработки, если известна цена радиации.

Ниже рассматриваются основные физические свойства облученного полиэтилена.

Растворимость. Молекулы растворителя, например бензола, толуола и др., проникают в сетчатую структуру полимера и «пытаются» заставить разойтись полимерные молекулы. Этому оказывает сопротивление структура полимера ввиду наличия поперечных связей. При более высокой степени облучения (и, следовательно, поперечного сшивания) набухание полимера уменьшается.

Степень набухания зависит от температуры растворителя и степени «сшитости». В слабосшитых образцах при температуре выше точки плавления может наблюдаться значительное набухание.

Молекулы, не объединенные в структуру с поперечными связями, все еще растворимы и образуют золь. С увеличением дозы и, следовательно, степени поперечного сшивания гелевая фракция увеличивается, в то время как зольная фракция уменьшается. Если полимер при облучении сшивается, то с увеличением

¹ M_c много меньше среднего молекулярного веса M_w исходных молекул.

радиационной дозы доля растворимой фракции стремится к нулю, если же одновременно происходит с определенной вероятностью разрыв главной цепи, то доля растворимой фракции стремится к предельному значению, которое характеризует отношение вероятностей разрыва цепи и поперечного сшивания цепей.

Необходимо около 0,05 котловой единицы (что соответствует приблизительно 0,5 поперечной связи на молекулу), для того чтобы заметно уменьшить растворимость полиэтилена в большинстве органических растворителей.

Температура плавления. Полиэтилен перестает плавиться (превращается при нагревании в жидкость) примерно при той же дозе, при которой он делается нерастворимым. Это изменение плавкости происходит скачкообразно. При какой-то дозе вещество все еще может плавиться при температуре, приблизительно обычной для этого процесса; еще небольшое увеличение дозы — и полимер уже может выдерживать температуру 250° С или выше без изменения своей формы.

Упругие свойства. Изменения в упругости полиэтилена после облучения при обычных условиях очень незначительны.

С увеличением температуры происходит уменьшение модуля Юнга. По достижении температуры, соответствующей точке плавления обычного полиэтилена (около 115° С), необлученный полиэтилен превращается в вязкую жидкость. Полиэтилен, облученный выше точки образования геля, превращается в прозрачное, резиноподобное и эластичное вещество с аморфной структурой.

Прочность на разрыв. При комнатной температуре прочность на разрыв в результате облучения меняется не очень значительно. После облучения дозой, равной приблизительно одной котловой единице, происходит небольшое увеличение прочности на разрыв. При дальнейшем облучении прочность на разрыв падает, достигая своего первоначального значения при дозе 10 котловых единиц, и затем уменьшается приблизительно до 80 % своей первоначальной величины после облучения значительными дозами — порядка 100 котловых единиц. Однако относительное удлинение при разрыве в результате облучения заметно сокращается. После облучения дозой в одну котловую единицу оно составляет при комнатной температуре только 50 % своего первоначального значения. Дальнейшее облучение уменьшает относительное удлинение еще больше.

Ползучесть. Относительно малые дозы радиации значительно уменьшают ползучесть; восстановление формы после деформации показывает, что полимер становится более эластичным.

Эффект памяти. Ряд полимеров обладает эффектом памяти. Весьма заметно он проявляется у облученного полиэтилена. Если полимер сшит не очень сильно (приблизительно 1,5 поперечной связи на молекулу), то при нагревании выше обычной точки плавления он становится очень эластичным и может быть подвергнут значительной деформации. При охлаждении этой модифицирован-

ной формы полимера происходит кристаллизация и молекулы оказываются локализованными в своих новых положениях. Полученный образец напоминает полиэтилен, отлитый в форму. Если, однако, такой образец нагреть выше точки плавления, то кристаллы расплавятся и наличие небольшого количества поперечных связей заставит образец принять свою первоначальную форму. Процесс может быть повторен любое число раз, и время хранения образца в измененной за счет деформации форме не играет никакой роли.

Аморфный полиэтилен. В шитом с помощью воздействия излучения полиэтилене при не очень большом числе поперечных связей кристалличность еще сохраняется (подобно состоянию стекла). Наряду с этим была показана возможность получения нового сорта не сильно сшитого полиэтилена, который в высокой степени аморфен при комнатной температуре и сохраняет значительную эластичность. Это достигается облучением образца при температуре, близкой к точке плавления. В данных условиях молекулы связываются между собой в то время, когда они расположены хаотично и не удерживаются вместе в определенном порядке в кристаллических структурах. Когда такой полиэтилен снова охлаждается, то в результате наличия поперечных связей молекулы удерживаются в прежнем хаотичном положении и не могут переместиться, что необходимо для рекристаллизации. Материал, полученный таким путем, очень эластичен и в значительной степени прозрачен.

Электрические свойства. Электрические свойства полиэтилена изучались на различных частотах и при разных температурах как функция степени поперечного сшивания. Полиэтилен облучался в форме стержней, после облучения от них отрезались тонкие диски, из которых изготовлялись конденсаторы. Коэффициент мощности при комнатной температуре увеличивается очень заметно на низких и средних частотах, но только в случае полиэтилена с таким большим числом поперечных связей, которое на практике вряд ли достижимо. При более высоких частотах даже весьма сильно сшитый полиэтилен не отличается по свойствам от обычного.

Флуоресценция. Продажный полиэтилен при облучении ультрафиолетовым светом флуоресцирует, испуская излучения темнопурпурного цвета. Короткое воздействие ионизирующего излучения приводит к яркой бело-голубой флуоресценции. Инфракрасный анализ облученного полиэтилена показывает наличие ненасыщенных связей —C = C—.

5.5. ДРУГИЕ СШИВАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Среди других полимеров, поведение которых под действием излучения подробно изучалось, следует упомянуть обычный и силиконовый (полидиметилсилоксаны) каучуки. Данные полимеры легче изучать, чем полиэтилен, так как в этих случаях отсутствуют

помехи, связанные с кристалличностью. Можно ожидать, что радиационное сшивание каучука может иметь определенные преимущества по сравнению с вулканизацией, при которой используется сера, так как образуемые С—С-мостики более стойки по отношению к кислороду, чем серные мостики. Модуль упругости полученной резины увеличивается прямо пропорционально дозе (как это отмечалось выше и в случае полиэтилена). Прочность на разрыв также увеличивается, но, достигнув максимальной величины при дозе приблизительно 45 *Мрад*, затем снова

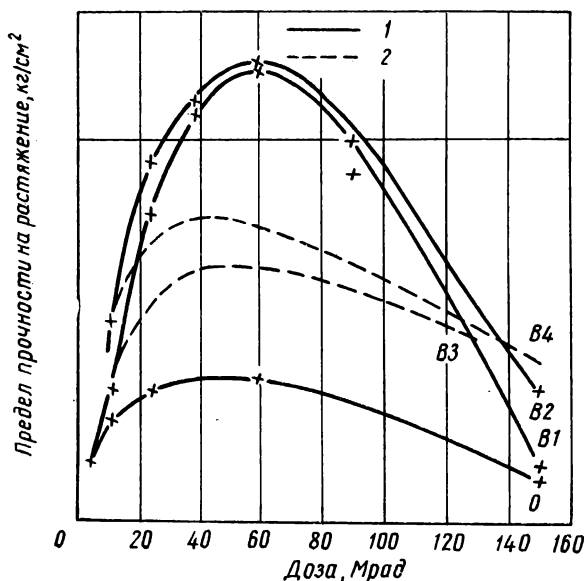


Рис. 5. 6. Зависимость предела прочности на растяжение облученного каучука от дозы и добавок газовой сажи:

1 — облучение электронами; 2 — облучение в котле.

начинает уменьшаться. Эффект воздействия радиации может быть в значительной степени усилен посредством добавления в полимер сажи; можно вообще разделить добавки на усиливающие (в смысле прочности на разрыв) и неусиливающие. Однако во всех известных до сих пор случаях максимальная прочность достигается при высокой дозе — около 45 *Мрад*. С учетом существующей в настоящее время стоимости облучения процесс оказывается слишком дорогим, несмотря на его многие преимущества (рис. 5. 6).

Для силиконовых каучуков этот вопрос стоит менее остро, так как исходный материал более дорог, а необходимые дозы оказываются меньше. Однако установлено, что силиконовые каучуки, сшитые с помощью радиации, имеют очень низкую прочность на разрыв, и для сохранения необходимых механических свойств надо вводить наполнители (SiO_2).

5. 6. ДЕСТРУКТИРУЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

У ряда полимеров, например у полиметилметалкрилата, полиизобутилена и политетрафторэтилена, при воздействии излучения всегда наблюдается разрыв основных цепей, причем число разрывов цепей прямо пропорционально дозе радиации. Уменьшение молекулярного веса при этом совершенно иное, чем уменьшение, наблюдающееся при фотохимической или термической деполимеризации, связанной с цепными процессами. В таких случаях возни-

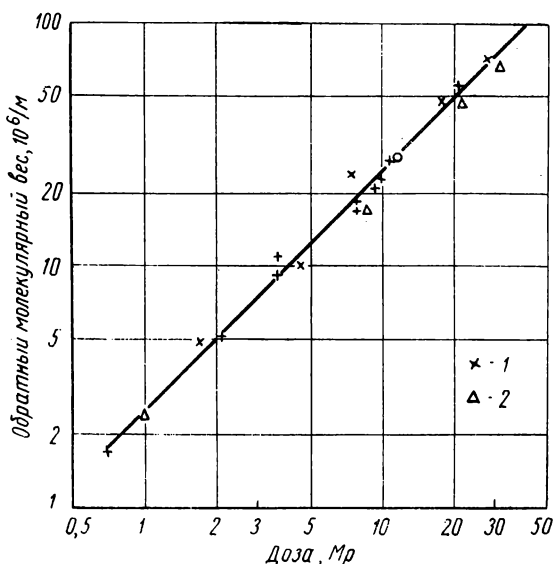


Рис. 5. 7. Деструкция полиизобутилена при облучении γ -лучами (20°C). (Величина, обратная молекулярному весу, пропорциональна дозе):

1 — источник мощностью 100 кюри; 2 — источник мощностью 400 кюри.

кает значительное количество мономера, а при радиационной деструкции мономер либо совсем не образуется, либо образуется лишь в небольшом количестве (рис. 5. 7).

Изучение процесса деструкции представляет большой научный интерес; в этом случае легче исследовать влияние добавок на радиационноиндуцированные реакции, чем в полимерах с поперечными связями. Попытки использовать процесс радиационной деструкции в промышленных целях пока менее успешны, чем использование процесса сшивания. Известно, что целлюлоза очень легко подвергается радиационной деструкции с образованием представляющих интерес съедобных или воднорастворимых продуктов, однако, для того чтобы процесс стал экономически выгодным, необходимо переработать весьма большое количество вещества. Испытывает деструкцию также поливинилпирролидон, давая веще-

ства, более подходящие для использования в качестве разбавителя плазмы крови. Однако промышленное будущее деструктируемых полимеров будет основано, по-видимому, главным образом на их способности инициировать полимеризацию и вызывать блок-сополимеризацию.

5. 7. ОЦЕНКА СТОИМОСТИ РАДИАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ

При рассмотрении потенциальных возможностей применения радиационной обработки первостепенную важность имеет порядок соответствующей химической реакции¹. Для многих радиационнохимических реакций выход пропорционален поглощенной дозе и не зависит от интенсивности излучения, т. е. от времени, в течение которого накапливается доза. Выход таких реакций удобно определять величиной поглощенной энергии в расчете на одну модифицированную связь, или обратной величиной, т. е. числом измененных связей на каждые 100 эв, поглощенные в образце (G). При этом не предполагается, что вся поглощенная энергия используется исключительно для данного изменения химических связей. Могут одновременно наблюдаться несколько явлений со своими собственными G . Энергия, необходимая для образования одной пары ионов в воздухе, составляет 34,5 эв, соответствующая величина G близка к трем. Для многих химических реакций величина G такого же порядка.

В других реакциях химический выход зависит не только от величины дозы, но также и от интенсивности излучения. Это, в частности, относится к полимеризации. Для многих мономеров доля вещества, испытавшего превращение в единицу времени, пропорциональна корню квадратному из интенсивности излучения. Для таких реакций понятие величины G часто несколько утрачивает свое значение. Так как многие реакции этого типа имеют цепной характер и лишь инициируются радиацией, то основная доля химического превращения не зависит непосредственно от первичного радиационного процесса, а скорость реакции определяется не только скоростью инициирования, но в основном скоростями тепловых химических процессов. Для таких реакций предпочтительно относить величину G только к начальному периоду реакции, когда наблюдается радиационное инициирование. Однако часто величина G применяется и в этом случае ко всему процессу целиком. Тогда использовать ее надо с учетом вышесказанного.

Известен ряд опытов, посвященных исследованию воздействия ионизирующих излучений на вещество. В этих опытах использовались рентгеновы и γ -лучи, быстрые электроны и протоны, дейтоны, α -частицы и излучение атомного реактора, которое состоит главным образом из смеси быстрых и медленных нейтронов и γ -радиации. Все перечисленные виды излучения могут быть разделены на группы согласно свойственной им плотности ионизации (хотя

¹ По излучению. — Прим. ред.

для многих процессов этот параметр не очень существен). Экспериментально значительно более удобно иметь дело с быстрыми электронами или γ -излучением; для обоих этих видов радиации линейная плотность ионизации низка. Они производят одинаковые химические изменения, и выбор между ними зависит главным образом от таких факторов, как стоимость продукции и установки и необходимая глубина проникновения излучения в образец, который подвергается радиационной обработке.

Если величина G для химического процесса известна (в определенных условиях эксперимента), стоимость радиационной обработки может быть легко вычислена. Она зависит от трех факторов: стоимости ионизирующей радиации, к. п. д. использования пучка и дозы радиации, необходимой для достижения желаемого изменения. В стоимость ионизирующей радиации включаются расходы по амортизации оборудования радиационной установки, эксплуатационные расходы и зарплата персонала. Эту стоимость удобно выражать в виде цены $1 \text{ квт} \cdot \text{ч}$ энергии излучения.

На практике невозможно использовать все излучение, которое испускает источник: часть его проходит сквозь облучаемый образец или рассеивается, кроме того, нельзя также избежать потерь при замене одного образца другим или в процессе прохождения пучка сквозь воздух к образцу. Задачей инженеров-специалистов по радиации в будущем является сведение таких потерь к минимуму, т. е. повышение к. п. д. установки. Потери определяются, конечно, в основном геометрией и типом образца, подвергаемого облучению.

Доза радиации, необходимая для достижения желаемого изменения, в каждом конкретном случае определяется особенностями данного процесса. Часто она может быть вычислена, если известна величина G .

Приводимые ниже соотношения будут полезны для вычисления стоимостей и выходов. $1 \text{ квт} \cdot \text{ч}$ энергии соответствует $3,6 \cdot 10^6 \text{ Дж}$, или $3,6 \cdot 10^{13} \text{ эрг}$, или $2,25 \cdot 10^{25} \text{ эв}$. Доза 1 Мрад соответствует поглощенной энергии 10^8 эрг на 1 г облучаемого вещества. Таким образом, $1 \text{ квт} \cdot \text{ч}$ поглощенной энергии может обеспечить дозу 1 Мрад в каждом из $3,6 \cdot 10^5 \text{ г}$ вещества (360 кг); следовательно, $1 \text{ квт} \cdot \text{ч}$ полностью поглощенной энергии может обеспечить обработку 360 кг дозой 1 Мрад , или $X \text{ кг}$ дозой $360/X \text{ Мрад}$.

Так как 1 Мрад соответствует выделению 10^8 эрг на 1 г , или $0,625 \cdot 10^{20} \text{ эв/г}$, то поглощение такой энергии приводит к появлению $6,25 \cdot 10^{17} G$ химических изменений (того типа, к которому относится величина G).

Так как число молекул с молекулярным весом M в 1 г вещества равно $6,02 \cdot 10^{23} / M$, то доля молекул, претерпевших изменение, в результате облучения дозой $D \text{ Мрад}$ составляет

$$\frac{6,25 \cdot 10^{17}}{6,02 \cdot 10^{23}} GMD \approx 10^{-6} GMD.$$

Предполагается, что выход пропорционален полной дозе радиации (D) и соответствующей величине G . Если, например, $G = 3,3$, а $M = 300$, то доля превращенных молекул равна $10^{-3} D$. Таким образом, необходима доза 1000 Мрад , для того чтобы произвести в среднем одно химическое изменение на молекулу. Согласно предыдущим расчетам, $1 \text{ квт} \cdot \text{ч}$, даже полностью использованный, может обеспечить такую дозу только в 360 г вещества. Так как современная стоимость ионизирующего излучения значительна, использование радиационной обработки оправдано только в исключительных случаях, связанных с получением очень ценных продуктов, которые не могут быть легко получены другими методами.

Это серьезное ограничение промышленного использования радиационных методов может быть преодолено только при условии, что либо величина G , либо значение M очень велики.

Первое условие выполняется тогда, когда величина G очень велика благодаря цепной реакции. Второе условие реализуется при облучении высокомолекулярных структур, таких, как длинные цепочки полимеров или биологические системы. Конечно, это рассмотрение ограничено структурами, в которых достаточно уже единственного изменения на одну молекулу.

Еще одним примером заметных изменений, достигаемых без использования чрезмерных доз радиации, являются эффекты, наблюдаемые при облучении ионных кристаллов или стекол, когда свободные электроны, образуемые при облучении, захватываются в ловушках и производят изменения в окраске или состоянии твердого тела. Это существенно, например, в транзисторах, когда проводимость критично зависит от присутствия примесных центров, и в алмазах, которые могут быть окрашены с помощью облучений. О промышленном применении таких форм обработки известно недостаточно; далее они не рассматриваются.

ЛИТЕРАТУРА

- Chapiro A. and Magat M. Actions chimiques et biologiques des radiations, **3**, 65 (1958) (Masson, Paris).
Chapiro A. Radiations ionisantes et macromolecules. Industrie des plastiques modernes, 1957.
Charlesby A. Actions chimiques et biologiques des radiations, **3**, 143 (1958) (Masson, Paris).
Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers. Pergamon, 1958.
Sun K. H. Effects of Radiation of High Polymers. Modern Plastics, **32**, 141 (1954).
-

ГЛАВА VI

РАДИАЦИОННОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, ИМЕЮЩИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ПРОМЫШЛЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ

С. Штейн

6. 1. ПОСТАНОВКА ВОПРОСА

Количество публикаций, касающихся радиационнохимических реакций, в настоящее время мало по сравнению с потоком литературы по реакциям, вызываемым более обычными средствами. В особенности это относится к работам, посвященным исследованию влияния различных параметров на течение и выход радиационных реакций.

В материалах по радиационнохимическим процессам, которые могут иметь потенциальное промышленное значение, обычно ограничиваются сообщением о том, что реакция «идет», причем обычно говорится о постановке узконаправленных экспериментов с одним каким-либо источником излучения в очень узком диапазоне условий опыта; сообщается лишь грубо приближенная информация о выходе. Так как о теории радиационнохимических реакций известно очень мало, то экстраполяция ограниченных экспериментальных данных, как правило, затруднительна, а часто просто невозможна.

В связи с этим следует подчеркнуть, что назначение «пилотной установки»¹ для радиационнохимических реакций отлично от назначения «пилотной установки» в других областях химии. Установки такого рода обычно служат для решения проблемы масштабного моделирования и для получения необходимого количества вещества, чтобы оценить его физико-химические свойства. Радиационная пилотная установка должна быть, кроме того, и «исследовательской» установкой. Таким образом, эта установка должна, с одной стороны, выполнять роль оборудования лабораторного масштаба и обеспечивать исследование закономерностей данной радиационнохимической реакции, а с другой

¹ Установка промежуточного масштаба между лабораторной и полупромышленной. — *Прим. ред.*

стороны, она должна иметь достаточные масштабы, чтобы на основе полученных с ее помощью данных можно было проектировать реальное производство. Недостаточность данных, необходимых для рассмотрения вопроса о целесообразности внедрения того или иного радиационного процесса в химическую промышленность, будет часто приводить к пессимистическому взгляду на возможности использования излучения в химии. Недостаточность данных часто является следствием того, что исследования проводятся в ограниченном диапазоне изменения параметров процесса, и выбранный диапазон может случайно оказаться весьма далеким от оптимальных условий опыта. Это положение можно проиллюстрировать следующим примером.

Лаутон (Lawton) с сотрудниками показали, что дерево можно сделать усвояемым для бактерий *rumen*, если его подвергнуть действию больших доз β -излучения. В зависимости усвояемость — доза имеет острый пик, расположенный около 10^6 p; выше 10^8 p материал снова становится неусвояемым. В этом частном случае оптимальные условия опыта попали в исследованный диапазон доз. Однако если эксперименты были бы ограничены дозами меньше 10^6 p или больше 10^8 p, то был бы обнаружен только лишь малополезный или даже отрицательный эффект.

6. 11. Излучение аналогичных обычных процессов

В некоторых случаях, например в области полимеризации, имеются веские причины для далеко идущей аналогии между реакциями, индуцированными радиацией, и аналогичными реакциями, осуществленными обычными способами. В других случаях, например при окислении органических веществ, аналогия более затруднительна. И, наконец, имеется много случаев, когда радиационный процесс нельзя сопоставить с «обычным». Примером этого может служить модификация полиэтилена под действием излучения.

В первом из упомянутых случаев изучение «обычных» процессов может дать отправные данные для проектирования радиационно-химического производства. Когда аналогия с обычными методами менее отчетлива, потребуется больше выдумки и размышлений. Не исключено, что придется столкнуться с совсем новыми требованиями к чистоте исходных веществ и даже к их физическому состоянию. Могут оказаться различными и побочные продукты реакции и методы обработки конечного целевого продукта.

6. 12. Сравнение относительных преимуществ и недостатков радиационных и обычных процессов

Синтез веществ, которые не могут быть получены иными способами. Примером могут служить новые типы графт-сополимеров, получаемых в результате радиационной прививки, например

нейлона к стиролу, а также новые типы смол, образующиеся при интенсивном облучении некоторых веществ, например бензола (Manion and Burton).

Модификация свойств, которая не может быть достигнута с помощью других средств. В качестве примера можно указать на радиационное поперечное сшивание полиэтилена (Charlesby). В такого рода случаях целесообразно ставить вопрос: оправдывается ли приобретением новых свойств стоимость радиационной обработки?

Радиационное воздействие, как альтернатива обработки иным путем. Примерами такого рода процессов могут служить: а) стерилизация хирургических инструментов под действием радиации или нагреванием; б) сохранение скоропортящихся веществ, например пищи, с помощью радиационной обработки или обычным методом хранения в холодильниках или путем комбинации обоих этих методов.

Синтез веществ, которые могут быть также получены обычными методами. Сюда относится большинство радиационно-химических процессов, которые до сих пор были предложены для промышленного использования. В этих случаях при оценке целесообразности выбора того или иного пути необходимо принимать в расчет ряд соображений. Некоторые из них рассмотрены ниже.

Чистота продукта. Так как использование радиации часто позволяет отказаться от применения катализаторов, то, таким образом, отпадает необходимость в удалении остатков катализатора из конечного продукта. Напомним, что при получении полиэтилена по методу Циглера главной проблемой оказывается именно удаление катализатора. Эта проблема не возникла бы при радиационном методе получения полиэтилена.

Однако следует иметь в виду, что действие излучения неспецифично. Наряду с полезными эффектами могут возникать и нежелательные побочные явления, связанные с изменением конечного целевого продукта. Например, ацетальдегид, полученный с помощью радиационного окисления этилена, может содержать также продукты более глубокого окисления, например уксусную кислоту (Henley and Schwartz).

Воспроизводимость. При сопоставлении радиационно-химических и каталитических реакций в первом случае можно ожидать лучшей стабильности результатов. Действительно, на протяжении времени осуществления реакции интенсивность источника остается достаточно постоянной, в то время как катализатор может изменить свою активность в результате отравления; кроме того, его эффективность может изменяться при переходе от одной партии катализатора к другой.

Простота управления процессом. В обычных химических процессах при переходе к новой технологической стадии часто возникает необходимость предварительно остановить реакцию путем введения химических средств или путем охлаждения. При

радиационнохимическом производстве химическая реакция остановится, как только продукт покинет зону облучений¹.

Уменьшение числа технологических операций. Существенное преимущество возникает в том случае, когда процесс, обычно состоящий из нескольких отдельных технологических стадий, с помощью радиации проводится за одну операцию. В качестве примера может служить получение наполненных силиконовых резин. Обычно производство их состоит из двух стадий: синтеза каучука (смолы) и смешения его с наполнителем. С помощью радиации этот процесс осуществляется за одну операцию: наполнитель во взвешенном состоянии вносится в силиконовую жидкость, и смесь облучается, в результате чего образуется наполненная резина.

Модификация свойств, которая может также осуществляться и обычными методами. Примерами таких процессов является радиационная вулканизация резины или обработка поверхности полиэтилена для улучшения его адгезионных свойств.

6.13. Экономические соображения

При рассмотрении относительной экономичности использования радиации и обычных химических методов следует учитывать целый ряд факторов, которые, однако, в ряде случаев трудно надежно оценить. Сюда относятся, например, стоимость радиационного оборудования (капитальные затраты, амортизация, эксплуатационные расходы, ремонт и т. д.). В равной степени важны такие факторы, как сокращение числа технологических операций, простота перехода от одного процесса к другому и потенциальная возможность использовать оборудование как многоцелевое. Несмотря на сложность экономических расчетов, попытки таких оценок были сделаны. Они оказались (Manowitz, Wright) неблагоприятными для использования радиации, за исключением случаев цепных процессов, таких, как полимеризация. Однако при более пристальном рассмотрении проблемы в такого рода оценках обнаруживается очень существенный, но неопределенный фактор, связанный с тем, что неизвестны оптимальные условия осуществления радиационнохимического процесса.

Рассмотрим следующий характерный пример. Одним из наиболее привлекательных радиационных процессов является радиационная полимеризация стирола с образованием полистирола. Основываясь на данных Баллантини (Ballantini) о радиационной полимеризации чистого жидкого стирола, стоимость радиационной обработки оценили в США приблизительно в 22 цента за 1 кг. Оценки, сделанные той же организацией позднее, показали, что стоимость радиационного процесса снизилась до 4,5 цента за 1 кг. Однако

¹ Это справедливо, если процесс не является цепным и отсутствует последствие. — *Прим. ред.*

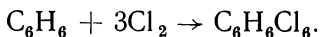
критическое изучение экспериментальных данных дает возможность химику-полимерщику уверенно предсказать, что с помощью простой регулировки отношения стирол/вода и концентрации эмульсии выход полистирола при той же дозе может быть увеличен по крайней мере в десять раз. Это понижает стоимость радиационной обработки до десятых долей цента за 1 кг вместо существующих оценок в 22 и 4,5 цента за 1 кг. К сожалению, экономические оценки делались до сих пор технологами, не имеющими пока достаточного опыта в конструировании радиационнохимических установок, и, кроме того, основывались на скудных химических данных, до некоторой степени случайно полученных инженерами или физиками.

6.2. РАДИАЦИОННОЕ ПРОИЗВОДСТВО γ -ГЕКСАХЛОРАНА (γ -ИЗОМЕР ГЕКСАХЛОРБЕНЗОЛА)

6.21. Введение

По производству γ -гексахлорана было опубликовано сравнительно много работ. Мы ограничимся поэтому рассмотрением только немногих вопросов, которые важны для инженера-проектировщика.

Гексахлоран (γ -эксан, или «666» - γ -гексахлорбензол $C_6H_6Cl_6$) представляет собой одно из шести стереоизомерных веществ, имеющих один и тот же химический состав и получаемых присоединением хлора к бензолу:



Только γ -изомер является активным по своему действию на насекомых, однако вследствие трудностей разделения и из-за отсутствия рынка сбыта для побочных продуктов обычно продается непосредственно получаемая смесь изомеров, содержащая около 12% γ -формы. Вещество бесцветно, кристаллично, обладает неприятным запахом плесени, который может быть обусловлен побочными продуктами.

Гексахлоран производится в больших масштабах, например в США только в 1951 г. произведено более 50 000 т этого вещества.

6.22. Современные методы получения

Хотя для осуществления реакции между хлором и бензолом было предложено много различных химических катализаторов, промышленные методы производства основываются на замене катализатора действием света различных длин волн, чаще всего светом ртутных ламп. Следовательно, в современном производстве необходимо использовать стеклянные сосуды; наряду с недостатками (хрупкость, неспособность выдерживать большое давление и т. д.) стеклянные реакторы имеют и преимущества, связанные с тем, что в них уменьшается скорость нежелательных побочных реакций, для которых металлы являются катализаторами (хотя,

без сомнения, эти затруднения могут быть преодолены надлежащим выбором материала стенок сосуда).

В производстве используются как циклические (в статических условиях), так и непрерывные методы получения гексахлорана. В первом случае хлор пропускается через бензол, который находится в сосуде с водяной рубашкой. На определенной стадии процесса, когда достигается 10—20 %-ное превращение (конверсия), продукт кристаллизуется в виде шлама. Реакция продолжается до тех пор, пока этот шлам не теряет свою текучесть, что наблюдается вблизи 60 %-ной конверсии, если процесс подается при температуре кипения бензола (80°C). Затем подача хлора прекращается, продукт промывается водой для удаления соляной кислоты, образованной в побочных реакциях. Остатки бензола отгоняются и сплавленная масса изомеров извлекается из реактора. После затвердевания ее размалывают.

В непрерывных процессах хлор и бензол, количество которых все время замеряется, протекают через облучаемую зону, и образующийся раствор промывается и непрерывно обрабатывается. Наряду с целым рядом преимуществ этот метод имеет и существенные недостатки, а именно: чтобы устранить возможность кристаллизации в трубопроводах, конверсия должна составлять лишь 15 % за один проход через зону реакции. Проточные трубы обычно делаются из фторосиликатного стекла со стеклянными жакетами для водяного охлаждения.

По поводу недостатков непрерывного процесса в стеклянных проточных линиях в замечаниях к американскому патенту № 2662186 сказано следующее:

1. Низкие температуры благоприятны для увеличения выхода γ -изомера: выход увеличивается приблизительно на 1 % (от общей продукции) с уменьшением температуры на 1°C . Однако низкие температуры крайне трудно получить из-за малой теплопроводности стекла, так как реакция сильно экзотермична.

2. Пропускная способность системы ограничена из-за недостаточного теплообмена по тем же самым соображениям.

3. Внешнее освещение обуславливает локальное высокое выделение энергии, а следовательно, и перегрев.

4. При работе со стеклянным оборудованием всегда существует вероятность разбить его, а это очень опасно, так как горячая смесь $\text{C}_6\text{H}_6\text{—Cl}_2$ в присутствии кислорода взрывается.

В том же патенте указываются направления желательного улучшения производственного процесса получения гексахлорана:

- а) сделать интенсивность активирующей радиации однородной по объему;

- б) создать эффективный теплообменник (охладитель);

- в) обеспечить большую безопасность в случае поломок или утечек.

Как будет показано далее, использование ядерной радиации наиболее перспективно с точки зрения выполнения этих требований.

6.23. Лабораторное исследование реакции, индуцируемой γ -излучением

Исследование радиационного синтеза гексахлорана проводилось в Мичиганском университете. Были получены следующие результаты:

1. При использовании излучения Co^{60} доля γ -изомера в конечном продукте была такая же, как и при получении его с помощью других актиничных средств, т. е. около 12%.

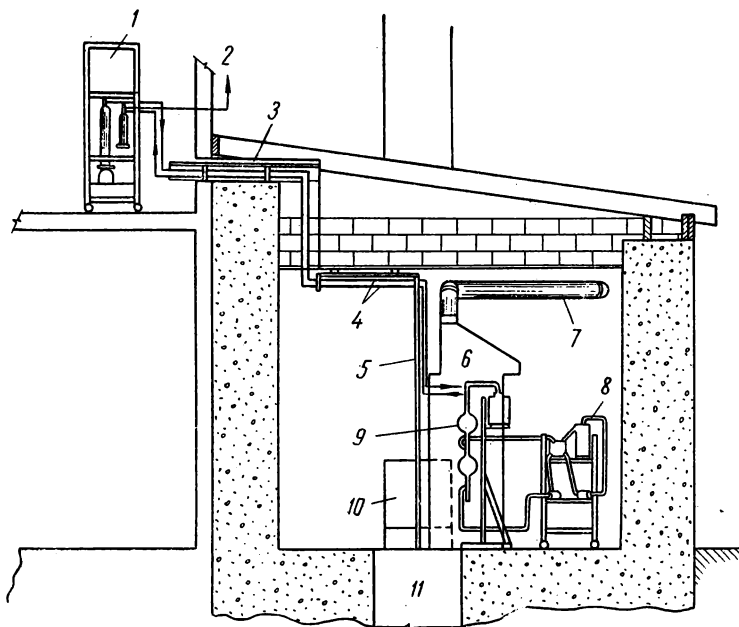


Рис. 6. 1. Схема размещения аппаратуры при эксплуатации установки с источником Co^{60} мощностью 10 кюри:

1 — стеллаж с контрольными приборами; 2 — вытяжная труба над крышей; 3, 5 — крепление трубок; 4 — стеклянные трубки; 6 — вытяжной колак; 7 — вытяжная труба; 8 — холодильная установка; 9 — реактор; 10 — источник Co^{60} (10 кюри); 11 — колодез для источника.

2. Реакция протекает очень быстро, со значительным подъемом температуры (использовался стационарный реактор из стекла, содержащий бензол, через который пропусклся хлор; рис. 6. 1). Величины G (т. е. выход молекул на 100 эв) лежат в пределах от 10 000 до 100 000. Точных кинетических измерений сделать не удалось, однако были получены приблизительные оценки констант скоростей.

6. 24. Проектирование реактора на основе использования ионизирующего излучения

При обсуждении работы реактора с непрерывным потоком для радиационного производства гексахлорбензола было предло-

жено оборудование, состоящее из трехдюймовых (внешний диаметр) труб (нержавеющая сталь или никель), по которым протекает смесь бензола с хлором при 15 атм. Концентрические пятидюймовые (внешний диаметр) стальные трубы служат в качестве рубашки теплообменника, причем по кольцевому зазору протекает вода. Предусматривалась рабочая температура 35° С и выход 450 кг смеси изомеров в день. Скорость протока предполагалась 70 л/ч и полная длина трубы 30 м (объем около 140 л); при этом время пребывания в реакторе смеси составляло бы свыше 2 ч. Требуемая интенсивность радиации — около 100 000 р/ч.

Очевидным достоинством такого реактора является его простота. Особую важность, однако, имеет то обстоятельство, что конструкция дает возможность удовлетворить требованиям, перечисленным в конце п. 6. 22. Это в основном обусловлено использованием γ -излучения, так как оно обладает большой проникающей способностью. В связи с этим, во-первых, обеспечивается однородность поля излучения в проточной трубе, если труба расположена надлежащим образом относительно источника излучения (например, если она выполнена в виде петель, образующих кольцо, или в виде цилиндрической спирали, расположенной вокруг источника). Во-вторых, замена стекла металлом значительно улучшает теплообмен и в то же время обеспечивает безопасность работы. Кроме того, использование металла позволяет работать при более высоких давлениях хлора, а выход продукта должен быть прямо пропорционален концентрации хлора.

6.25. Экономические соображения

В отчете Комиссии по атомной энергии США приведено подробное обсуждение экономических сторон получения гексахлорана с помощью радиации и дано заключение, что использование радиации привело бы к значительной экономии по сравнению с современными методами. Расчет основывается на радиационных выходах, полученных в лабораторных экспериментах.

Здесь важно снова подчеркнуть, как уже делалось выше, что экономическая выгодность использования радиации часто недооценивается. Предполагают, что радиационные выходы, полученные в ограниченном диапазоне условий лабораторных экспериментов, являются оптимальными, т. е. лучшими из всего того, что может быть достигнуто. В действительности это часто далеко от истины. В рассматриваемом случае синтеза гексахлорана согласно расчетам, приведенным в докладе Комиссии по атомной энергии, предполагается утилизация только части всей радиации, на что указывают авторы доклада. Это представляет особую важность в данном случае, так как скорость реакции изменяется лишь как квадратный корень из интенсивности радиации. Если источник компактный, то заметные скорости реакций будут отмечаться и на значительном расстоянии от источника. Если источник состоит

из ряда отдельных элементов, распределенных в некотором пространстве, то можно обрабатывать большой объем вещества более низкой средней дозой. Если данный полный поток γ -излучения распределен в объеме V , то в случае реакций, скорости которых пропорциональны интенсивности в степени $1/2$, радиационный выход пропорционален $V \times (\text{полный поток}/V)^{1/2}$, т. е. пропорционален $V^{1/2}$.

6.26. Родственные реакции

Многие, если не все, реакции хлора с ароматическими углеводородами чувствительны к ультрафиолетовому свету, и по крайней мере еще в одном случае (толуол) было показано, что ионизирующая радиация оказывает очень высокое каталитическое действие. Следовательно, будущий потребитель радиационного оборудования для производства гексахлорана имеет гарантию, что если этот продукт с течением времени будет заменен другими новыми и более активными хлорированными инсектофунгицидами, то оборудование будет пригодным для производства и этого нового вещества.

6.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАДИАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

6.31. Введение

Доступность в настоящее время дешевых источников γ -радиации побуждает заняться рассмотрением возможных приложений техники, связанной с облучением, к некоторым крупномасштабным химическим процессам. При этом необходимо учитывать ряд обстоятельств: стоимость первоначальных фундаментальных исследований; возможность обеспечения крупномасштабного производства достаточным количеством радиационной энергии; целесообразность и экономическую выгодность такого изменения технологии. Нередки, впрочем, случаи, когда экономичность процесса не имеет решающего значения, если применение излучения обеспечивает выполнение новых либо специфических требований. При радиационном производстве серной кислоты уменьшился бы объем завода и сократились бы расходы на транспортировку конечного продукта, обладающего коррозионными свойствами; при радиационном получении гидразина оказывается возможным использование излучения атомного реактора.

Если исходить из стоимости конечного продукта и современных сведений о радиационнохимических процессах, то разбираемые ниже два процесса (синтез серной кислоты и гидразина) не являются в настоящее время практически экономически целесообразными. Однако рассмотрение этих процессов все же представляет интерес, так как иллюстрирует те проблемы, которые встречаются на практике в такого рода случаях.

В настоящее время серная кислота является одним из наиболее жизненно необходимых, а также одним из наиболее дешевых продуктов основной химии. Последнее обстоятельство заставляет ожидать, что, для того чтобы использование радиации в производстве серной кислоты стало экономически оправданным, должны быть осуществлены значительные усовершенствования в технологии, основанной на применении радиации. Здесь не имеется в виду сопоставление стоимости радиационных и обычных методов. Радиационный метод, как будет показано ниже, имеет, по-видимому, некоторые присущие ему преимущества, такие, как, например, меньшие требования к чистоте реагентов. Тем не менее приводимое рассмотрение является скорее иллюстрацией возможности использования радиации в чисто неорганической системе, чем сводкой конкретных рекомендаций к применению радиации в промышленности. Следует отметить, что обсуждается только прямое использование радиации как действующего агента. Возможно, кроме того, что действие радиации повышает каталитическую эффективность обычно применяемых контактных катализаторов, но этот вопрос исследован еще недостаточно, и поэтому соответствующие выводы были бы преждевременными.

Намереваясь применять радиацию для производства серной кислоты, можно исходить из того, что:

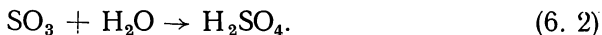
1) при облучении водного раствора сернистого ангидрида будет осуществляться синтез серной кислоты (хотя требуемые дозы неизвестны);

2) серная кислота достаточно радиационноустойчива (об этом свидетельствуют многочисленные лабораторные радиационно-химические исследования, в которых разбавленная серная кислота используется в дозиметрических целях).

Все методы, используемые для получения серной кислоты, включают в себя окисление сернистого ангидрида в серный:



За этим процессом следует растворение SO_3 в воде:



Известно два различных процесса получения H_2SO_4 :

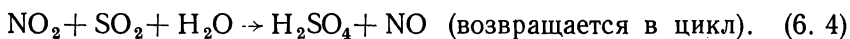
а) камерный процесс, осуществляющийся в свинцовой камере, в которой идет реакция (6.1) при умеренных температурах в присутствии гомогенного химического катализатора (азотная кислота) и воды, и б) контактный процесс, в котором реакция (6.1) ускоряется с помощью гетерогенного катализатора, например активной поверхностью пятиокси ванадия или платины.

В дальнейшем будут рассматриваться два пути использования радиации для осуществления реакции (6.1). Эти пути представляют собой некоторую (в значительной степени формальную) аналогию двум обычным процессам. С одной стороны, будет

рассматриваться окисление SO_2 в водных растворах при обычных температурах, когда излучение вследствие своего действия на воду выступает в роли «химического» катализатора. С другой стороны, будет рассмотрен вариант проведения реакции (6.1) при повышенной температуре с использованием радиации как «физического» катализатора вместо активной поверхности.

6.32. Современные методы производства

Процесс, осуществляемый в свинцовой камере. Сернистый ангидрид, получаемый при сжигании пиритов или других сульфидов, смешивается с окисью азота, кислородом и водой. При этом в итоге образуется серная кислота, а окисленная до NO_2 окись азота восстанавливается. Механизм данного процесса многократно обсуждался. Суммарный процесс может быть представлен так:

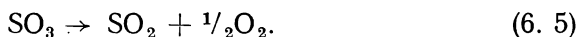


Таким образом, окись азота действует как переносчик кислорода, т. е. химический активатор.

Завод, на котором осуществляется этот процесс получения серной кислоты, состоит из башни Гловера, свинцовых камер и башни Гей-Люссака. Первый и последний элементы представляют собой облицованные свинцом газо-жидкостные контактные колонны; свинцовые камеры — пустые емкости, облицованные свинцом и снабженные разбрызгивателями воды.

Реакция в основном идет в свинцовых камерах при температуре около 80°C , хотя некоторая часть серной кислоты также образуется в башне Гловера. Получаемая кислота имеет концентрацию 65—78%, при дальнейшей обработке концентрация может быть увеличена.

Контактный процесс. Реакция (6.1) на самом деле обратима, так как наряду с окислением сернистого ангидрида идет также разложение серного на сернистый ангидрид и кислород:



Реакция (6.1) экзотермична ($22,5 \text{ кал/моль}$) и, следовательно, склонна к самопроизвольному осуществлению. Тем не менее ее скорость при обычной температуре мала, поскольку, подобно всем химическим реакциям, она имеет «потенциальный барьер», или «энергию активации», которая в данном случае довольно велика.

Если температура увеличивается, то реакция (6.1) становится более быстрой, но обратная реакция (6.5) также ускоряется, причем относительное увеличение скорости в этом случае даже еще больше, чем для прямой реакции.

Таким образом:

а) при низких температурах брутто-реакция протекает очень медленно, но после завершения процесса продукт почти целиком состоит из SO_3 , что и требуется;

б) при высоких температурах реакция протекает быстро, но, когда процесс завершается, прореагировавшая смесь содержит заметную «равновесную концентрацию» неизменного SO_2 за счет обратной реакции (6. 5), которая при таких температурах протекает достаточно быстро. Поэтому существенной частью контактного процесса является применение катализатора, который заставляет протекать реакцию (6. 1) с приемлемой скоростью при таких температурах, когда реакция (6. 5) не осуществляется с заметной вероятностью, и таким образом, конечная смесь почти целиком состоит из SO_3 .

На практике сернистый ангидрид с высокой степенью чистоты (для предупреждения отравления катализатора) высушивается, и в смеси с кислородом проходит над катализатором (например, над платиной или пятиокисью ванадия), который находится при температуре около 450°C . Так как реакция экзотермична, необходимо охлаждение. Полученный SO_3 поглощается в крепкой серной кислоте и, реагируя в ней с водой, дает по существу 100%-ную серную кислоту, которая может быть по желанию разбавлена.

Оборудование заводов, работающих по контактному методу, выполняется в основном из стали или чугуна.

Относительные достоинства процессов. К недостаткам процесса в свинцовых камерах можно отнести: а) очень высокие капитальные затраты и б) недостаточную концентрацию кислоты (65—78%), которая для многих применений непригодна.

По контактному процессу получается кислота любой концентрации, но требуется более строгая очистка (для предохранения от отравления катализатора), чем в процессе со свинцовыми камерами.

Никакого определенного решения об относительной экономичности этих двух процессов достигнуто не было. В США за последние 25 лет начал преобладать контактный процесс; с другой стороны, в ряде европейских стран доминирует процесс в свинцовых камерах.

6.33. Проектирование радиационной пилотной установки для производства серной кислоты в водном растворе

Введение. Окислительное действие γ -лучей и других ионизирующих излучений на водные растворы многих веществ как неорганических (например, сульфат железа), так и органических (например, бензол) хорошо известно.

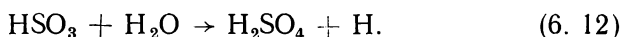
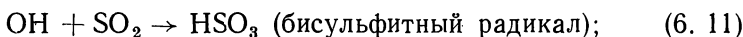
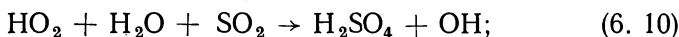
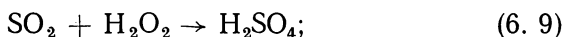
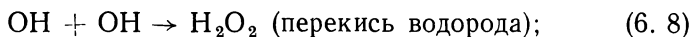
В первичном акте образуются два свободных радикала:



Свободный гидроксил (ОН) усиленно изучается при осуществлении соответствующих реакций и без участия излучения: хорошо известно, что он обладает окислительными свойствами. Меньше известно о поведении атома водорода. Было показано, что он взаимодействует с кислородом

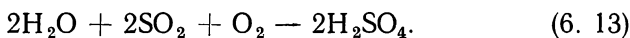


с образованием свободного радикала HO_2 , также обладающего окислительными свойствами. Однако любая попытка составить точный перечень элементарных реакций, которые протекают при облучении водного раствора SO_2 и кислорода, была бы в высшей степени спекулятивной. В качестве примера можно написать следующие реакции:

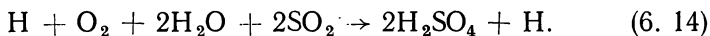


Этот перечень не исчерпывает всех возможностей.

Некоторые комбинации элементарных реакций, например в такой последовательности: (6. 6), (6. 7), (6. 10), (6. 8) и (6. 9),— не приводят к возникновению цепного процесса. Если произвести сложение этих уравнений, то можно видеть, что брутто-эффект сводится к реакции



Другие комбинации элементарных реакций приведут, однако, к цепному процессу. Так, суммарный результат реакций (6. 7), (6. 10), (6. 11) и (6. 12) выглядит следующим образом:



В этом случае атом водорода снова восстанавливается в конце цепочки, и, следовательно, на каждый атом водорода, возникший в результате действия радиации [реакция (6. 6)], может быть образовано много молекул серной кислоты.

В литературе не имеется никаких сообщений, которые указывали бы на то, какую роль играют цепные реакции в рассматриваемой реагирующей системе. Поэтому при расчете потребности в радиации мы будем придерживаться наиболее пессимистической точки зрения, т. е. будем исходить из того, что водородные атомы,

возникающие по реакции (6. 6), расходуются бесполезно в результате рекомбинации, образуя молекулярный водород:



Радикалы ОН, образуемые по реакции (6. 6), также рекомбинируют между собой, давая перекись водорода, которая затем окисляет сернистый ангидрид до серной кислоты. Эти процессы хорошо известны [реакции (6. 8) и (6. 9)] в обычной химии. В данном случае радиационный выход серной кислоты был бы равен половине выхода ОН-радикалов при облучении чистой воды. Величина G этой последней реакции равна приблизительно четырем радикалам на 100 эв. 1 г·моль $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98 \text{ г} = 6 \cdot 10^{23}$ молекул. Для получения 1 г·моль/л·ч, что эквивалентно производству 9,8% водного раствора серной кислоты в 1 ч, требуется, таким образом,

$$\begin{aligned} \frac{6 \cdot 10^{23} \cdot 100 \cdot 2}{4} \text{ эв/л} \cdot \text{ч} &= 3 \cdot 10^{25} \text{ эв/л} \cdot \text{ч} = \\ &= 4,8 \cdot 10^{13} \text{ эрг/л} \cdot \text{ч} = \frac{4,8 \cdot 10^{13}}{93 \cdot 10^3} \text{ р/ч} = 5 \cdot 10^8 \text{ р/ч}. \end{aligned}$$

Данная величина представляется фантастически высокой, но надо еще раз подчеркнуть, что этот результат основан на наиболее пессимистических предположениях (в отсутствие определенных сведений о выходе). Возможно, что в действительности будет протекать цепная реакция, при которой требуемая радиационная доза может оказаться на несколько порядков меньше.

Требования к проектированию. Так как производимая серная кислота будет разбавленной, то свинец — единственный подходящий материал для самого реакционного сосуда. Серная кислота с концентрацией меньше 65% инертна по отношению к свинцу, но корродирует железо и чугун. Однако свинец сильно ослабляет излучение. Имеются сведения, что цирконий стоек по отношению к данной химической системе, но это следует проверить на опыте. Стекло не реагирует с серной кислотой, но, возможно, оно может оказаться нестойким при действии радиации с высокой интенсивностью.

Исходя из рассмотрения различных реакций, которые возможны (п. 6. 33), следует ожидать, что наилучший выход будет достигаться при работе с высокими концентрациями сернистого ангидрида и кислорода в растворе и, следовательно, при высоком давлении газов над раствором. Растворимости этих газов в воде при нормальных условиях следующие: SO_2 18,5 вес.%, кислород 0,007 вес.%; растворимость кислорода в жидком SO_2 приблизительно равна 12%. Хотя нет никаких данных о растворимости кислорода в водных растворах SO_2 , но, исходя из простой пропорциональности, можно считать, что растворимость кислорода в растворе, насыщенном SO_2 при 3 атм парциального давления,

будет составлять 6%. Следовательно, нет необходимости увеличивать рабочее давление сернистого ангидрида выше, например, 3 атм, что соответствует 50% смеси SO_2 и воды. С другой стороны, максимальное рабочее давление кислорода должно быть таким высоким, какое только допускает конструкция установки.

Так как выход серной кислоты может быть довольно низким и продукт стоек к радиационному разрушению, очевидно, лучше всего использовать на первой стадии установку, работающую в статических условиях. Она должна состоять из облицованного свинцом сосуда, поддерживающего высокое давление, подводящей линии для сернистого ангидрида (сталь, поддерживающая давление 3 атм), кислородной подводящей линии (давление как можно более высокое), водяной подводящей линии и приспособления для удаления продукта (из свинца или со свинцовой облицовкой). Желательно перемешивание раствора, чтобы обеспечить равновесие между газами и раствором. Должны быть предусмотрены приборы для отбора проб или для непрерывного анализа составов как газовой, так и жидкой фазы. Неоднородность интенсивности радиации, вероятно, не будет играть большой роли, поскольку конечный продукт достаточно стабилен к радиационному разрушению. Целесообразно укреплять источники на приспособлении для перемешивания.

Так как реакция заметно экзотермична, то реакционный сосуд должен иметь либо внутреннее, либо внешнее охлаждение.

Возможным источником трудностей будет являться образование во время реакции газообразного водорода, что может потребовать либо повышения прочности реакционного сосуда соответственно высокому давлению, либо организации циркуляции газов с охлаждением жидким азотом; при этом кислород и серный ангидрид конденсируются (и могут быть возвращены в реактор), а водород удаляется в виде газа.

Программа исследования. В первую очередь должно быть исследовано влияние изменения концентрации SO_2 и кислорода в воде (т. е. изменения давления этих двух газов в реакторе) на выход серной кислоты.

Следующим важным моментом будет исследование скорости реакции как функции времени, в частности определение изменения скорости реакции по мере накопления серной кислоты в растворе. Если будет наблюдаться уменьшение скорости, то это может дать сведения для оценки оптимальной концентрации, которую желательно получать в реакторе. С экономической точки зрения дальнейшее увеличение концентрации (даже если оно возможно) может оказаться нерентабельным. Возможно, что скорость реакции, наоборот, будет возрастать со временем; в этом случае представляли бы интерес эксперименты с растворами SO_2 и кислорода не в воде, а в разбавленной серной кислоте.

Должно быть исследовано действие следов металлов, например железа или меди, на реакцию. Известно, что ряд радиационнохи-

мических реакций, протекающих в водных растворах, чувствителен к такому влиянию.

Вероятно, температура не оказывает заметного влияния на скорость реакции окисления сернистого ангидрида под действием радиации, тем не менее изменение температуры опытов от 0 до 100° С может быть желательным. При проектировании таких экспериментов надо иметь в виду быстрое уменьшение растворимости газа с ростом температуры.

Для исследования скорости реакции желательно определять состав как жидкой, так и газообразной фазы в зависимости от времени облучения. Состав жидкой фазы характеризует выход целевого продукта, состав газовой фазы — скорость расходования кислорода.

Корректируя автоматическую подачу добавочного газа по результатам анализа, можно поддерживать концентрацию газов практически постоянной. Вместе с тем анализ газов и воды позволяет определить, образуется или не образуется водород. Необходимость периодического извлечения образцов из реактора для анализа может быть устранена путем применения методов непрерывной автоматической регистрации (например, концентрацию серной кислоты можно определять по электропроводности жидкой фазы). Состав газов регистрируется спектроскопически.

Сравнение рассматриваемого радиационнохимического процесса с современными методами. Ввиду неопределенности требований к дозе невозможно сейчас сделать никаких экономических оценок процесса.

Так как в методе, рассмотренном выше, во-первых, можно использовать сернистый ангидрид умеренной чистоты, и во-вторых, по этому методу будет получаться кислота только умеренной концентрации, то сравнение с процессом в свинцовой камере более уместно, чем сравнение с контактным процессом (см. п. 6. 32).

Набросок проекта, который мы рассмотрели, имеет определенный недостаток, так как относится к циклическому статическому варианту.

В данном конкретном случае статический метод кажется гораздо более подходящим для исследовательских целей: так, например, при таком методе можно сохранять постоянные концентрации кислорода и SO_2 в реагирующей смеси путем поддержания постоянных парциальных давлений этих газов, в то время как в проточной системе происходило бы некоторое истощение реагентов и это делало бы интерпретацию результатов исследования более затруднительной. Однако если предложенная исследовательская установка позволила бы найти оптимальные условия, то было бы целесообразным сконструировать реактор с непрерывным протоком, который будет менее гибким, но более подходящим для реального производства.

6. 34. Проектирование пилотной радиационной установки для производства серной кислоты за счет реакции между SO_2 и O_2 в газовой фазе

Введение. Известно, что реакция (6. 1), которая в промышленных условиях обычно проводится с применением контактного катализатора, может быть осуществлена с использованием различных форм радиационной и электрической энергии. Показано также, что подводимая энергия любого вида служит не для того, чтобы энергетически обеспечить эту реакцию окисления, которая сама экзотермична, а для того, чтобы перевести SO_2 в возбужденное состояние, в котором SO_2 легко реагирует с кислородом.

Радиация или электрический разряд, таким образом, действуют по существу как катализаторы.

Еще в 1909 г. был зарегистрирован патент на производство серной кислоты с помощью облучения SO_2 , кислорода и паров воды радием или другими подобными источниками. К сожалению, тогда не были измерены радиационные выходы и не имеется никаких более поздних публикаций, содержащих количественные данные.

Имеются сообщения о каталитическом действии ультрафиолетового света на реакцию (6. 1). Известно также, что свет каталитически действует на обратную реакцию, т. е. вызывает распад SO_3 . Это доказывается, во-первых, уменьшением полного квантового выхода с накоплением SO_3 в реагирующей смеси и, во-вторых, в результате независимых фотохимических исследований с SO_3 . Подобные явления радиационного разрушения продукта следует ожидать и в случае применения ионизирующего излучения; необходимо поэтому в исследовательской установке стремиться к уменьшению этого эффекта, принимая меры к быстрому удалению продукта из зоны реакции.

Конструктивные требования. Предполагается циркуляция SO_2 и кислорода через зону радиации, а затем через уже приготовленную серную кислоту, которая растворяет образованный SO_3 ; остатки SO_2 и кислорода отделяются и направляются обратно в реакционную зону.

Олеум, т. е. раствор SO_3 в серной кислоте, удаляется, разбавляется водой для превращения SO_3 в серную кислоту или используется, если надо, в первоначальном виде. Растворенный SO_2 может быть удален из кислоты посредством отгонки, например, с кислородом.

Аппаратура может быть изготовлена из стали или чугуна. Она включает в себя проточную систему высокого давления, содержащую источник излучения, например устройство в виде полого цилиндра, в котором создается равномерная интенсивность радиации. Для изыскания оптимальных условий желательно изменять как полную дозу, так и интенсивность.

Для проточной системы необходима линия питания сернистым газом и кислородом и система очистки и возврата газов, которые покидают зону радиации, не прореагировав. Эти элементы установки могут иметь значительные размеры и располагаться отдельно от радиационной установки.

Следует ожидать, исходя из общих соображений, что выход SO_3 будет возрастать с увеличением давления реагентов (SO_2 и кислорода).

Таким образом, исследовательская установка должна выдерживать максимальное давление, которое может оказаться целесообразным с экономической точки зрения.

Какие-либо определенные соображения относительно оптимальных рабочих температур высказать трудно, хотя маловероятно, что высокие температуры будут благотворно сказываться на выходе, так как реакция заметно экзотермична. Во всяком случае реакторные трубы следует снабдить приспособлениями для нагревания или охлаждения, в особенности в зоне радиации.

Исследовательская программа. Необходимо будет исследовать следующие факторы, влияющие на выход SO_3 :

- а) парциальные давления SO_2 и кислорода;
- б) скорость потока;
- в) интенсивность радиации;
- г) рабочую температуру.

Сопоставление процесса с современными методами. Никаких экономических оценок сделать нельзя из-за недостатка сведений о величине выхода. Можно, однако, утверждать, что выходы не могут быть очень низкими, так как заметную конверсию удалось зарегистрировать уже при использовании источников, доступных в 1909 г.

Если исходить из разумного значения выхода, то радиационный процесс должен иметь все преимущества контактного процесса: непрерывность, компактность оборудования и возможность получения кислоты любой концентрации. Вдобавок радиационный процесс будет иметь специфические преимущества, связанные с возможностью использовать газовую смесь с меньшей степенью очистки и большей влажностью, чем в случае обычного контактного процесса.

6.4. ПРИМЕНЕНИЕ РАДИАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРАЗИНА ИЗ АММИАКА

6.41. Введение

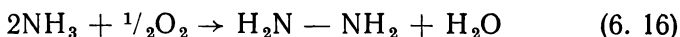
Гидразин $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ является бесцветной жидкостью, с удельным весом $1,01 \text{ г/см}^3$ при 15°C . Он кипит при $113,5^\circ \text{C}$ и плавится при 2°C . Хотя различные вещества, химически родственные гидразину, известны давно и используются в течение длительного

времени, сам гидразин не находил значительного практического применения до тех пор, пока его не начали использовать в качестве ракетного топлива в сочетании с сильным окислительным агентом, например с перекисью водорода.

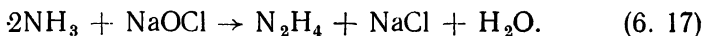
Гидразин, подобно аммиаку, является основанием, т. е. реагирует с кислотами с образованием солей. Существенно, что сульфат гидразина очень плохо растворим в холодной воде, тогда как сульфат аммония легко растворим; эта особенность делает возможным разделение гидразина и аммиака химическими методами.

6.42. Современные методы производства

Гидразин получается путем окисления аммиака. Окисление непосредственно с помощью кислорода



на практике трудноосуществимо, и приходится прибегать к помощи других окислительных агентов. Обычно используется хлорноватистокислый натрий NaOCl :

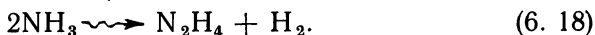


Процесс Рашига, который основывается на этой реакции, является основным промышленным процессом получения гидразина. При осуществлении данного процесса идут и побочные реакции, в результате которых аммиак окисляется до азота (вместо гидразина). Побочные реакции катализируются ионами металлов, в особенности меди, поэтому весьма важны добавки веществ, подобных клею или желатине, чтобы дезактивировать такие металлические примеси.

Процесс Рашига осуществляется при различных концентрациях и в широком диапазоне температур вплоть до 150°C .

6.43. Обзор данных о радиационных эффектах в аммиаке и гидразине

До сих пор не было публикаций, касающихся воздействия γ -лучей на аммиак в жидком, газообразном состоянии или в виде раствора. По аналогии со многими окислительными реакциями, индуцированными γ -лучами, вполне реально предположение о том, что гидразин может быть получен при γ -облучении аммиака:



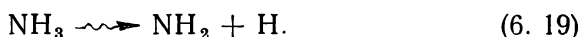
Это можно утверждать в связи с тем, что такая реакция осуществляется фотохимически, в результате электронной бомбардировки и с помощью электрического разряда.

Для предсказания воздействия γ -излучения на аммиак полезно обратиться к работе Бэртона о химическом действии разряда постоянного тока в газообразном аммиаке. Было показано, что, помимо водорода [см. реакцию (6. 18)] и азота (при полном разложении аммиака), получается также гидразин. Особо важны следующие полученные в этой работе результаты:

1. Гидразин легко разрушается при тех же самых условиях, при которых он образуется из аммиака. Следовательно, наибольший выход может быть получен в проточной системе, при быстром протекании аммиака через зону разряда, причем выход увеличивается с увеличением скорости проточка.

2. Выход зависит от давления газа. В данном случае (проток аммиака через разряд) интерпретация наблюдаемых эффектов затруднительна, но, вообще говоря, с увеличением давления выход гидразина растет.

3. Выход значительно увеличивается (более чем в пять раз), если стенки сосуда покрываются платиной. Этот эффект до некоторой степени упрощенно объясняется следующим образом. Первичное воздействие электронов на аммиак приводит к образованию радикалов NH_2 и атомов водорода:



Радикалы рекомбинируют между собой, давая гидразин:



Однако атомы водорода могут либо взаимодействовать с N_2H_4 , либо вызывать реакцию, обратную реакции (6. 19), причем оба этих процесса приводят к уменьшению выхода гидразина. Наконец, атомы водорода могут рекомбинировать:



Для этой реакции, как известно, поверхность платины служит катализатором. Очевидно, что чем больше атомов водорода принимает участие в реакции (6. 21), тем меньше роль побочных реакций, которые являются помехами при получении гидразина.

При обосновании аналогии между действием сравнительно низкоэнергетичного разряда постоянного тока и γ -радиации следует иметь в виду, что в обоих этих случаях, а также при фотохимическом разложении аммиака промежуточные продукты, вероятно, одни и те же: атомы водорода, радикалы NH_2 и, возможно, также радикалы NH .

Опубликованы результаты экспериментов (Rigg T. a. o.) по облучению рентгеновыми лучами водных разбавленных растворов аммиака. Установлено, что конечными продуктами являются только азот и водород. Работа проводилась в статических условиях, и если принимать во внимание высокую радиационную

чувствительность самого гидразина (см. ниже), неудивительно, что были обнаружены только радиационноустойчивые продукты N_2 и H_2 .

Изучен радиолиз водных растворов гидразина (Dewhurst H. A. and Burton M.) и определены выходы трех продуктов — аммиака, водорода и азота. Особенно важно то, что добавление десятикратного избытка аммиака над гидразином в одном из экспериментов не оказало никакого влияния на скорость деструкции гидразина. Очевидно, в водных растворах радиолитическая деструкция гидразина — более эффективный процесс, чем радиационноиндуцируемое образование гидразина из аммиака. Следует, однако иметь в виду, что эксперименты проводились в статических условиях.

6.44. Проектирование радиационной исследовательской установки

Введение. Исходя из вышеизложенного, можно считать, что проточная газовая система является наиболее многообещающей для достижения приемлемого выхода гидразина. В этом случае отношение аммиак/гидразин может поддерживаться высоким и гидразин будет удаляться из зоны облучения вскоре после своего образования. Кроме того, такая система обладает целым рядом преимуществ конструктивного характера (по сравнению с обычными жидкостными системами). Так, например, здесь не возникает вопрос о перемешивании, допустима гораздо меньшая степень чистоты от металлических примесей, параметры реакции легче видоизменять и т. д. Далее, при газовых реакциях получается безводный гидразин, что существенно, так как водные растворы гидразина трудно концентрировать и дегидратировать.

Основные черты конструкции. Проточная система должна состоять в основном из стальной трубы, покрытой платиной в области реакционной зоны и вблизи от нее. Платиновое покрытие время от времени необходимо обновлять, если это требуется.

Конструкция источника радиации должна обеспечивать как можно более однородную интенсивность облучения. Ввиду неустойчивости гидразина не должно быть локальных высоких интенсивностей радиации. Вероятно, будет доказано, что лучше работать скорее с довольно большими реакционными объемами, но с низкими средними интенсивностями, чем с очень большими интенсивностями в малой зоне. Возможность изменения в процессе эксперимента интенсивности радиации (например, на основе телескопической конструкции источника) очень желательна.

С точки зрения представлений, обсуждавшихся в п. 6. 43, для достижения большей рентабельности процесса нужно будет расположить дополнительные платиновые поверхности в зоне реакции с целью облегчения рекомбинации атомов водорода.

Этого можно достигнуть, например, путем внесения платиновой сетки с концентрическим расположением ее относительно оси цилиндра, образуемого источниками, хотя возможны и другие конструкции. Каталитические поверхности должны легко удаляться с целью замены их новыми и для реплатинизации.

Имеются некоторые доказательства тому, что выход гидразина может увеличиваться с температурой, и поэтому будет желательным иметь устройства для контроля температуры вплоть до 300°C . При температурах выше 300°C становится значительной термическая деструкция гидразина. Разложение аммиака либо до гидразина, либо до азота эндотермично. В данном случае, однако, энергия, необходимая для реакции, будет обеспечиваться за счет радиации (см. п. 6. 46), а часть энергии радиации будет превращаться в тепло. Суммарный эффект поэтому будет связан с выделением тепла, и должно быть предусмотрено охлаждение. Однако максимальный отвод тепла, который необходим в этом случае, определяется энергией источника радиации, т. е. будет, вероятно, довольно малым.

Что касается давления, то нет никаких причин для предположения, что при данном поглощении радиации выход будет сильно зависеть от давления. (Вполне ясно, что трудно экстраполировать результаты, полученные при давлении 10 мм рт. ст. или меньше, для условий атмосферного давления или больше). Однако давление, очевидно, будет оказывать заметное влияние на степень поглощения излучения, а отсюда и на выход (см. п. 6. 43). Для обеспечения наиболее благоприятных условий необходимо, чтобы оборудование работало в интервале давлений вплоть до 10 атм. Однако следует подчеркнуть, что если высокая степень поглощения γ -излучения может быть достигнута и другими средствами (например, увеличением реакционного объема с центрально расположенными источниками, так что только небольшая часть радиации ускользает наружу), то тогда, вероятно, не нужно оборудование, рассчитанное на работу с давлениями выше атмосферного.

Возможная схема установки (рис. 6. 2). Чистый газообразный аммиак поступает из правого отделения двойного резервуара, содержащего жидкий аммиак; если желательно, то рабочее давление может грубо контролироваться по температуре аммиака в резервуаре. Аммиак прокачивается через зону облучения. Выходящая смесь гидразина, аммиака, азота и водорода проходит очистку в левом отделении резервуара для аммиака. Гидразин и аммиак остаются, а азот и водород выводятся из системы. Общее количество аммиака в резервуаре поддерживается постоянным за счет подпитки свежим аммиаком, чтобы компенсировать образование азота и водорода. За счет очень большой разницы в летучести гидразина и аммиака (точка кипения гидразина $113,5^{\circ}\text{C}$, аммиака — $33,3^{\circ}\text{C}$) система может работать до тех пор, пока смесь в резервуаре не будет значительно обогащена гидразином, и даже тогда газ, который берется из резервуара, будет

практически чистым аммиаком. Такая система должна быть эффективной, даже если превращение за один проход (цикл) через зону радиации очень мало.

Время от времени смесь аммиак — гидразин удаляют из резервуара в соответствующую разделительную ячейку. Там аммиак

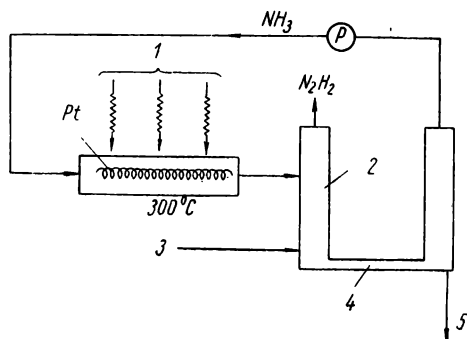


Рис. 6. 2. Проточная установка для получения гидразина:

1 — γ -радиация; 2 — газочиститель; 3 — ввод аммиака; 4 — резервуар для жидкого NH_3 и N_2H_4 ; 5 — выгрузка продукта; р — насос.

отделяется и возвращается в цикл, и получается безводный гидразин.

Если потребуется увеличить производительность, то, очевидно, можно разместить ряд проточных труб с источниками радиации параллельно одна другой, не изменяя все остальные элементы схемы. Тогда необходимо отбирать гидразино-аммиачную смесь из резервуара более часто.

6.45. Программа исследования

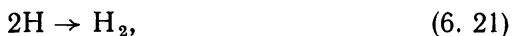
Суть программы необходимых исследований очевидна из предыдущих параграфов и сводится к следующему перечню:

1. Влияние интенсивности радиации.
2. Зависимость выхода от скорости протока газов.
3. Роль поверхности платины или других подобных ей металлов в увеличении рекомбинации атомов водорода (см. п. 6. 43).
4. Эффективная рабочая температура.
5. Оптимальное рабочее давление.

6.46. Потребность в радиации (расчетная оценка)

Максимальная величина G (т. е. число полученных молекул гидразина на 100 эв), по данным Девинса и Бэртона (Devins and Burton), равна 3,6, что соответствует расходу энергии 27 эв на молекулу.

Полагая, что реакция идет согласно рассмотренной выше схеме:



находим, что минимальный расход радиационной энергии на одну молекулу гидразина в два раза больше поглощенной энергии в реакции (6.19): $2 \cdot 4,65 \text{ эв} = 9,3 \text{ эв}$. Хотя последующие реакции (6.20) и (6.21) экзотермичны, невероятно, чтобы освобождающаяся в этих процессах энергия могла вызывать дальнейшую деструкцию. Эта энергия почти определенно рассеивается в виде тепла. Тепловые эффекты реакций (6.20) и (6.21) равны приблизительно 1,1 и 4,5 эв соответственно. В оптимальном случае потребность в радиационной энергии составляла бы 9,3 эв на одну молекулу гидразина, из которых 5,6 эв, т. е. немного более половины, рассеивается в виде тепла.

Будем исходить из того, что требуемый расход радиационной энергии приблизительно равен 10 эв на одну молекулу образованного гидразина. Предположим, что реакционная зона представляет собой цилиндр диаметром 20 см и длиной 31,5 см, т. е. объем его 10 л. Давление газа равно 10 атм, рабочая температура 50° С. При этих условиях 10 л аммиака весят 70 г. Тогда дозе 1 фэр соответствует $70 \cdot 93 \text{ эрг} = 70 \cdot 93 \cdot 6,3 \cdot 10^{11} = 4 \cdot 10^{15} \text{ эв}$. Это соответствует получению $4 \cdot 10^{14}$ молекул гидразина $= \frac{4 \cdot 10^{14}}{6 \cdot 10^{23}} \cdot 32 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ г}$ гидразина (молекулярный вес гидразина 32). Для получения 10 г гидразина за 1 ч потребуется $5 \cdot 10^8 \text{ фэр/ч}$.

6. 47. Сопоставление радиационного и обычного методов

Правильность экономических оценок, очевидно, в значительной степени зависит от фактической стоимости радиации, так как требуемые дозы в этом случае очень значительны. С других точек зрения радиационный процесс обладает рядом преимуществ.

1. Единственным исходным сырьем, которое требуется в этом случае, является очень дешевый аммиак. В современном процессе Рашига требуются аммиак, окислительные агенты (гипохлорит), защитный коллоид и химический дегидратирующий агент для получения 100 %-ного гидразина.

2. Процесс Рашига — многоступенчатый циклический, протекающий в статических условиях. Поэтому он меньше подходит для оптимального использования оборудования, чем предложенный радиационный метод, который непрерывен.

3. Предложенный радиационный процесс в особенности подходит для производства безводного гидразина, используемого в качестве ракетного топлива. В обычном процессе Рашига концентрирование и дегидратирование первоначально получаемых

разбавленных растворов гидразина являются наиболее трудоемкими и, вероятно, наиболее дорогими стадиями процесса.

Однако радиационный процесс для своего осуществления нуждается в оборудовании, рассчитанном на повышенное давление, которое не нужно, по крайней мере в некоторых вариантах, для процесса Рашига.

Когда необходимо получать безводный гидразин, проектируемый радиационный процесс заслуживает самого серьезного рассмотрения. С другой стороны, когда требуются только разбавленные водные растворы гидразина, существующие методы окажутся выгоднее, так как в этом случае продукция будет дешевле.

6.5. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛПИРОЛИДОНА

6. 51. Введение

Поливинилпиролidon — растворимый в воде полимер, который приобрел в течение последней войны важное значение в качестве заменителя плазмы крови.

Дальнейшие исследования этого вещества выявили его новые возможности. Оно начало использоваться в значительных масштабах как вспомогательное средство в красильной промышленности, особенно для получения бледных оттенков частичным удалением краски (включая такие стойкие вещества, как кубовые красители) из нитей. Другие, меньшего масштаба, применения поливинилпиролidона связаны с использованием его в технологии вяжущих агентов, клеев, в косметике. Расширилось использование этого вещества и в медицине. Теперь поливинилпиролidon, помимо своего прежнего (пока еще доминирующего) применения в качестве заменителя плазмы крови, используется при лечении отеков, а также как сывороточная и тканевая промывка. Этот новый терапевтический метод основан на том, что определенные токсины (которые, вообще говоря, неэффективно выделяются почками) превращаются в легковыделяемые формы, образуя сложные комплексы с поливинилпиролidоном. Данный метод применим, например, при лечении дифтерии, дизентерии, столбняка.

Кроме того, поливинилпиролidon используется как абсорбент или закрепитель для лекарств и наркотиков, с тем чтобы препятствовать их быстрому распространению в теле (например, при местной анестезии) или выведению из организма.

6. 52. Требования к K -величине

Средний молекулярный вес поливинилпиролidона имеет важное значение в медицинской практике и поэтому требует тщательного контроля. Он обычно определяется K -величиной — фактором, который связан с вязкостью полимера в растворе и увеличивается с повышением молекулярного веса. Как и следует

ожидать, низкие K -величины поливинилпиролидона благоприятствуют быстрому выведению вещества, и наоборот, высокие K -величины способствуют его удержанию. Наиболее благоприятные K -величины для заменителей плазмы крови равны 30 или немного меньше; вещество, выпускаемое в настоящее время для этой цели в Германии, имеет K -величину, равную 26, средний молекулярный вес 28 000 и практически не содержит компонентов с молекулярным весом более 60 000. Для лечения отеков и промывки тканей необходимо быстрое выведение, а поэтому рекомендуется K -величина порядка 16 (средний молекулярный вес 10 000). С другой стороны, использование поливинилпиролидона в качестве закрепителя для фармакологических целей требует очень высоких K -величин — до 90 (средний молекулярный вес около 750 000).

Требования к K -величинам для немедицинских целей, очевидно, менее критичны и не определены строго. Можно ожидать, что низкие молекулярные веса, т. е. невязкие растворы, будут больше подходить для красильной технологии, тогда как высокие молекулярные веса более желательны для клеев, вяжущих агентов, косметики и т. д.

Ниже мы рассмотрим производство поливинилпиролидона для целей замены плазмы крови; в этой области применение радиации имеет потенциальные преимущества.

6. 53. Современные методы производства поливинилпиролидона

Основные особенности полимеризации. Поливинилпиридон готовится путем полимеризации мономера винилпирилона — похожей на воду белой жидкости с температурой кипения от 94 до 96° С при давлении 13 *мм рт. ст.* Синтез винилпирилона описан Реппе (Reppe).

Перед второй мировой войной полимеризация винилпирилона осуществлялась в массе, т. е. без использования какого-либо растворителя мономера. Реакцию было трудно контролировать, и конечный продукт оказывался неоднородным и загрязненным. Поэтому Финкенчер и Херрле (Finkentscher and Herrle) развили метод полимеризации в водном растворе, который позволил получать продукт лучшего качества. К сожалению, этот метод испытал судьбу многих важных открытий военного времени: его описание было очень неясным, а патентная заявка полностью не была опубликована из-за соображений секретности.

Согласно Финкенчеру и Херрле, полимеризация винилпирилона в водных растворах при использовании перекиси водорода в качестве катализатора имеет следующие особенности.

1. Полимеризация должна проводиться в буферных, нейтральных или слегка щелочных растворах, с тем чтобы препятствовать гидролизу винилпирилона, в результате которого образуется ацетальдегид и, в конце концов, уксусная кислота.

2. Скорость реакции сильно увеличивается при добавлении аммиака или аминов; при этом K -величина существенно не меняется.

3. Рост температуры увеличивает скорость реакции, но сравнительно мало влияет на K -величину, которая уменьшается только на 20 % при возрастании температуры на 60° С.

4. Скорость реакции увеличивается примерно как квадратный корень из концентрации перекиси. При этом K -величина уменьшается, но довольно медленно (например, для 2%-ной перекиси $K = 33$, для 0,25%-ной перекиси $K = 65$).

5. Скорость реакции увеличивается с ростом начальной концентрации мономера винилпиролидона вплоть до максимальной величины при концентрации 35 %, далее практически постоянна в диапазоне концентраций от 35 до 60 % и уменьшается снова при дальнейшем увеличении концентрации. В пределах 20—80 % K -величина практически не зависит от концентрации мономера.

6. Реакция ингибируется кислородом.

Технология производства поливинилпиролидона. В конце второй мировой войны поливинилпиролидон производился в промышленности с помощью циклического процесса полимеризации 30 %-ного раствора мономера при 80° С, причем половина раствора бралась в начале процесса, а остаток добавлялся постепенно в течение реакции, которая продолжалась 2 или 3 ч. Применялись в качестве активаторов 0,05—2 %-ная перекись водорода и аммиак в небольших количествах.

Согласно американской технологической энциклопедии, коммерческое производство полимера ведется при 50° С в растворе мономера с 30—60 %-ной концентрацией и использованием 0,1—2,5 %-ной перекиси водорода.

Согласно Реппе, немецкие исследователи недавно разработали новую технологию полимеризации, которая приводит к значительному уменьшению разброса молекулярных весов в конечном продукте. Данное обстоятельство весьма важно, когда поливинилпиролидон применяют в качестве заменителя плазмы крови: достигается медленное однородное выведение вещества, поскольку не имеется значительных по объему фракций, которые либо очень быстро выводятся из организма, либо, наоборот, накапливаются в нем. Методы улучшения продукта не раскрыты, однако можно сделать некоторые предположения. Уже Финкенчер и Херрле установили, что при постепенном добавлении мономера в полимеризующийся винилпиролидон достигаются более высокие K -величины, чем в случае, если весь мономер был взят вначале. Они приписывали это частичной деструкции перекисного катализатора за более длительный период реакции. (Как было установлено раньше, понижение концентрации перекиси увеличивает K -величину.) Кажется вполне возможным, что однородность конечного продукта достигается с помощью постепенного

добавления перекиси водорода, а также, вероятно, и мономера в течение реакции.

Выделение полимера. Выделение продукта достигается высушиванием путем разбрызгивания или с помощью барабанной сушки. Из-за присутствия остатков катализатора, аммиака и, возможно, также мономера раствор полимера, полученного таким образом, не может быть непосредственно использован в качестве составной части заменителя плазмы. Высушенный полимер экстрагируется для удаления остатков мономера и низкомолекулярных фракций, затем растворяется в надлежащем солевом растворе и стерилизуется.

6. 54. Основные особенности радиационной полимеризации винилпиролидона

Радиационная полимеризация винилпиролидона активно изучалась в Брукхавенской национальной лаборатории. Синтез поливинилпиролидона представляет весьма редкий случай, когда по радиационной полимеризации опубликовано больше работ, чем по обычным методам получения. Были установлены следующие особенности радиационного процесса:

1. В исследованном диапазоне (до 20 % мономера в воде) скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера, поэтому в процентном выражении скорость превращения не зависит от концентрации мономера.

2. С увеличением концентрации мономера до 5 % K -величина быстро возрастает, но при дальнейшем повышении концентрации этот процесс замедляется.

3. Скорость полимеризации возрастает, как корень квадратный из интенсивности излучения.

4. K -величина медленно уменьшается с увеличением интенсивности облучения; например, при 33 000 фэр/ч $K = 55$, а при 594 000 фэр/ч $K = 36$ (концентрация мономера 2 %, температура 25° С).

5. Повышение температуры приводит к увеличению скорости реакции. K -величина при этом уменьшается, но очень медленно (если вообще уменьшается). Оба эффекта значительно слабее выражены, чем в обычном процессе при катализе перекисью.

6. Продукты, полученные по радиационному методу и по обычной технологической схеме, обладающие сравнимыми средними значениями K -величины, имеют очень сходные распределения K -величин.

7. Полимеризация ингибируется кислородом.

8. При очень высоких дозах (в десять или более раз больше тех доз, которые требуются для полной полимеризации) наблюдается деструкция полимера с уменьшением K -величины. Никаких данных о распределении молекулярных весов в частично деструктированном полимере не приводится.

К сожалению, не имеется никакой информации о радиационной полимеризации в присутствии аммиака или обычной полимеризации в отсутствие аммиака. Поэтому точное сравнение результатов, которые рассматривались в этом и предыдущем параграфах, невозможно. Однако если используемые диапазоны концентрации монмера одинаковы, то для обоих случаев имеется далеко идущая аналогия: достаточно только вместо «концентрация перекиси» читать «интенсивность радиации». Это вполне понятно, так как полимеризация, вероятно, инициируется ОН-радикалами, а хорошо известно, что скорость сбраования этих радикалов пропорциональна концентрации перекиси или интенсивности излучения соответственно.

6.55. Практическое использование радиационного процесса

Цели использования. *Стерилизация.* На основании данных Балантини (Ballantini) можно было надеяться, что при облучении водного раствора винилпиролидона непосредственно можно будет получать стерилизованный полимер, который к тому же, будучи свободным от перекиси и аммиака, мог бы прямо использоваться по назначению. Имелась также надежда получить более узкое распределение молекулярных весов, чем при обычных методах.

Первая надежда, т. е. достижение стерилизации одновременно с полимеризацией, не сбылась, так как было установлено, что полимеризация завершается задолго до достижения доз, которые применяются для стерилизации. Эксперименты проводились при интенсивностях вплоть до 60 000 $p/ч$. В принципе временные масштабы для полимеризации и стерилизации можно бы совместить путем увеличения интенсивности радиации. При этом скорость полимеризации увеличится только, как корень квадратный из интенсивности радиации, а скорость стерилизации — как первая степень интенсивности. На практике это привело бы, конечно, к относительно низкой эффективности использования излучения. Данное предложение поэтому едва ли требует дальнейшего исследования. Можно утверждать, однако, что достижение стерилизации в процессе полимеризации не нужно и стремление к этому ошибочно. Еще первые немецкие исследователи показали, что полимеризацию желательно проводить в присутствии аммиака, так как, увеличивая скорость полимеризации, аммиак еще и подавляет гидролиз винилпиролидона (в результате которого появляются нежелательные побочные продукты). Следовательно, приходится выбирать: либо удалять аммиак из конечного продукта, либо в его отсутствие удалять побочные продукты (помимо малых количеств остаточного мономера) после окончания реакции и перед составлением заменителя плазмы.

Таким образом, выделение и очистка полимера кажутся в любом случае неизбежными, и стерилизация в процессе полимеризации не давала бы никакого выигрыша.

Контроль за распределением K-величины. Реальное преимущество радиационного способа заключается в получении вещества с более узким распределением молекулярных весов и в то же время в создании простого непрерывного процесса. Ниже приводятся факты, имеющие существенное значение.

1. Среднее значение *K*-величины продукта зависит от скорости инициирования полимеризации, т. е. от концентрации перекиси водорода или интенсивности радиации соответственно. Как уже показано в п. 6. 53, частичный расход перекиси водорода в течение обычного процесса производства поливинилпиролидона приводит к расширению распределения молекулярных весов в конечном продукте. Однако при использовании радиации и при наличии однородного поля интенсивности скорость инициирования может поддерживаться практически постоянной (если источник излучения имеет достаточно длинный период полураспада или вовремя заменяется или реактивируется).

2. *K*-величина конечного продукта, вообще говоря, является функцией концентрации мономера, и для получения более узкого распределения желательно свести к минимуму изменения в концентрации мономера в течение реакции.

Подходящим методом является непрерывная подача свежего мономера в реагирующую смесь по мере полимеризации. Сохранение постоянной концентрации мономера при полимеризации в массе, проводимой обычными методами, очевидно, затруднительно.

Основные вопросы проектирования. *Общие соображения.* Основанный на предыдущих рассуждениях схематичный проект реактора для полимеризации винилпиролидона с использованием радиации должен быть следующим.

Относительно разбавленного раствора винилпиролидона, например 2%-ный, подается в трубчатый реактор, состоящий, например, из 20 петель, соединенных последовательно и размещенных вокруг источника в области одинаковой интенсивности радиации. Скорость потока регулируется таким образом, чтобы после прохождения одной секции технологической линии концентрация мономера падала до определенной величины, скажем до 1,4%. После прохождения секции в поток вводится избыточное количество мономера, чтобы восстановить первоначальную концентрацию (т. е. 2%-ную). Такая же процедура повторяется после прохождения каждой петли. Реакция завершается в результате повторного, более длительного прохода реагирующей смеси через то же самое поле радиации, возможно через область более высокой интенсивности.

В данном примере конечная концентрация полимера будет $2 \cdot 20 \cdot 0,6 = 24\%$. Из этого количества 12% образуется при условиях, когда концентрация мономера в смеси варьирует только в диапазоне от 1,4 до 2%. Конечный продукт будет иметь, следовательно, необычайно узкое распределение молекулярных весов.

Вообще говоря, подобный метод сужения распределения молекулярных весов применим и в обычном технологическом процессе без участия радиации. Правда, при этом потребовалось бы (как указывалось раньше) поддерживать постоянную концентрацию перекиси водорода все время, пока идет реакция. Более существенно то, что в радиационном процессе полимеризация происходит при нормальной температуре и надо осуществлять лишь небольшой теплосбмен, в то время как обычный процесс должен проходить при повышенной температуре. В связи с высокой температурой усложняется конструкция реактора, но, конечно, проектирование радиационного оборудования в свою очередь также имеет конструктивные трудности. Хотя непосредственное сравнение невозможно, но, по-видимому, при использовании излучения (даже с теми источниками, которые доступны на сегодняшний день) могут быть достигнуты гораздо более высокие скорости реакции (в процентном выражении), чем с использованием перекиси водорода в качестве катализатора. Естественно, это важно в целях уменьшения размеров (длины) проточной системы. (Хотя скорость обычной реакции может быть увеличена за счет повышения концентрации перекиси водорода, полезный диапазон концентраций ограничен тем, что одновременно начинается уменьшение K -величины.)

Конкретный проект. Из данных Балантини следует, что при средней концентрации мономера 1,7% (как это предполагалось выше) необходимая интенсивность радиации для получения продукта с $K = 30$ составляет примерно 0,5—1,0 $Mr/ч$. (При одинаковых значениях K -величины более низким концентрациям мономера соответствуют более низкие интенсивности радиации.) В этих условиях время, необходимое для того, чтобы концентрация мономера упала от 2 до 1,4% при 25° С, равно приблизительно 5 мин. Целесообразно, чтобы это время и было временем пребывания раствора в каждой секции — петле реактора. Согласно данным Финкенчера и Херрле, скорость реакции (а отсюда и допустимая скорость потока) в присутствии аммиака может быть во много раз больше.

Можно, несомненно, использовать различные конструкции источника излучения для реализации обсуждаемого процесса. Мы остановимся на одном из типов источника, описанном выше, который создает малую внутреннюю зону с однородной высокой интенсивностью и большую внешнюю зону с более низкой интенсивностью, уменьшающейся от центра по радиусу. В этом случае петли реактора могли бы располагаться по поверхности цилиндра вокруг оси источника в его внешней зоне, а последняя, конечная, секция трубы должна проходить через внутреннюю зону, возможно несколько раз, с тем чтобы реакция завершалась полностью. Необходимо будет принять особые меры предосторожности и надежно обеспечить места ввода добавок свежего мономера защитой от излучения (можно даже их

расположить вне зоны облучения), чтобы препятствовать осуществлению реакции, прежде чем мономер будет распределен в реагирующей среде.

Экономические оценки. Как и в других случаях, которые мы обсуждали, пока невозможно надежно определить стоимость и сопоставить со стоимостью обычного процесса. Но в этом конкретном примере более вероятно, что стоимость радиационной реакции будет выше, так как нормальный процесс относительно прост. Оправдается ли стоимость радиационного процесса — целиком зависит от того, насколько велико будет улучшение качества продукта в смысле распределения молекулярных весов. Если улучшение окажется существенным, то, несомненно, более высокая цена будет оправдана ввиду особой жизненной важности рассматриваемого вещества.

6.6. ПРИМЕНЕНИЕ РАДИАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ

В полимерной технологии излучение применяется для следующих целей:

- а) вызывать полимеризацию мономера;
- б) модифицировать готовый полимер;
- в) вызывать прививку друг к другу веществ, которые обычно не сополимеризуются (два различных полимера, полимер и поверхностное покрытие и т. д.).

Ниже будут рассматриваться для каждого направления случаи двух типов: во-первых, когда применение радиации преследует те же самые цели, которые могут быть достигнуты и обычными средствами, но радиация обеспечивает некоторые особые преимущества, и, во-вторых, когда с помощью радиации достигаются уникальные, не получаемые с помощью других способов эффекты.

6.61. Полимеризация мономеров

Введение. Полимеризационные процессы обусловлены цепными реакциями, в результате которых большое количество химически ненасыщенных молекул мономера, например стирола, соединяются, образуя большую, химически насыщенную полимерную молекулу. Существуют три главных типа полимеризационных процессов.

1. Процессы, в которых активное промежуточное звено — свободный радикал, т. е. частица со свободной валентностью.

2. Процессы, в которых активным промежуточным элементом является либо положительный (катионная полимеризация), либо отрицательный ион (анионная полимеризация).

3. Процессы, которые происходят на гетерогенном катализаторе, активирующем, как полагают, часть молекул, адсорбиро-

ванных на нем и тем самым облегчающим им вступление в реакции с мономерами.

Наибольшее число промышленных полимеризационных процессов относится к первому типу. Второй тип встречается редко. Единственным случаем, представляющим промышленный интерес в настоящее время, является получение полиизобутилена. Третий тип характерен для новых процессов «низкого давления», например для полимеризации этилена.

Радиационная полимеризация имеет свободнорадикальный характер. С этим связана возможность усовершенствования обычных полимеризационных процессов применением радиации. Вместе с тем применение ядерной радиации открывает возможность осуществления новых специфичных процессов. Недавно было показано, что радиационным путем можно также вызвать и ионную полимеризацию.

Преимущества и недостатки использования ядерной радиации в полимеризационных целях. При радиационной полимеризации излучение играет роль химических агентов, порождающих свободные радикалы при обычных полимеризационных процессах. (Таким агентом может быть одно вещество, например перекись, или комбинация веществ, например окислительно-восстановительные системы.) С использованием радиации связаны следующие преимущества:

1. Каталитический эффект, или эффект «инициирования», остается постоянным в ходе реакции, тогда как химический катализатор может с течением времени разрушаться, что приведет к уменьшению скорости реакции.

2. Действие радиации возможно в широких пределах изменения температуры, в то время как действие химических агентов в сильной степени зависит от температуры и часто они могут применяться только в пределах узкого интервала температур.

3. Не имеется никаких примесей в продукте в виде остатков катализатора.

4. Метод применим при полимеризации в газообразной, жидкой или твердой фазах, в то время как применение обычных химических методов в значительной степени ограничено жидкофазными реакциями.

5. Радиация может вызывать полимеризацию химически неактивных мономеров, которые невосприимчивы к действию более мягких химических агентов.

Нельзя, однако, не учитывать и недостатков использования радиации:

1. Сложность конструирования радиационного оборудования.

2. Затруднения в создании однородного по интенсивности поля радиации в большом реакционном объеме (эта трудность может быть в значительной степени устранена при использовании проточной системы).

3. Опасность появления одновременно с полимеризацией нежелательных вторичных эффектов (требуется тщательный выбор физических условий в ходе реакции).

Некоторые примеры. *Полимеризация в жидкой фазе.* Во многих случаях полимеризации, например при полимеризации стирола, оказывается необходимым поднимать температуру смеси на последней стадии, чтобы обеспечить полноту полимеризации. Эта необходимость в основном вызвана деструкцией катализатора в процессе реакции. Использование радиации устранил, как уже отмечалось, эту трудность.

При полимеризации акрилонитрила в эмульсии (обычный метод) очень трудно заставить реакцию идти до конца. Использование радиации снимает эту трудность.

Известно, что поливинилацетат, обычно производимый путем полимеризации (в массе или в эмульсии) при повышенной температуре, имеет сильно разветвленную структуру. Известно также, что если бы полимеризацию можно было проводить при низкой температуре, то молекулы полимера были бы более линейны, и это способствовало бы улучшению свойств продукта. Осуществление радиационной полимеризации при низких температурах очень ценно с этой точки зрения.

Важным случаем, когда применение радиации может обусловить несомненно определенные преимущества, является отверждение полиэфиров. Развитие технологии ненасыщенных полиэфиров ограничивается, во-первых, отсутствием достаточно хороших непрерывных производственных процессов литья и проката и, во-вторых, сложностью получения больших отливок без внутреннего перегрева. Использование радиации позволит преодолеть эти трудности. Прежде всего радиация может быть использована для очень быстрого отверждения тонких слоев полиэфиров (тонкие листы и пленки). Кроме того, склонность реакции к «разгону» в случае больших отливок может быть сведена к минимуму при использовании радиации вместо обычного, например перекисного, катализатора. Когда температура смеси растет, катализатор разлагается быстрее, вызывая тем самым дальнейшее увеличение скорости реакции и выделение тепла, которое в свою очередь разлагает катализатор еще больше и т. д. При применении излучения скорость инициирования полимеризации является функцией интенсивности радиации, но не зависит существенно от температуры. Максимальная температура («экзотермический пик»), которая развивается в течение полимеризации, при использовании радиации значительно уменьшается, так как в этом случае процесс можно проводить вначале при более низкой температуре, причем без существенного сокращения скорости реакции; это показано экспериментально.

Полиэфиры используются для получения слоистых пластиков, в то время как такие мономеры, как стирол или метилметакрилат, не могут быть использованы в этих целях. Это отчасти объясняется

трудностью достижения полноты полимеризации данных мономеров, частично изменением объема в ходе полимеризации, которое больше, чем для полиэфиров. Использование радиации для этого процесса привлекательно и потому, что полиэферы в настоящее время приблизительно вдвое дороже, чем обычные мономеры.

Методы применения излучения. С точки зрения радиационного выхода для использования радиации наиболее перспективна эмульсионная полимеризация, которая благоприятствует образованию длинных кинетических цепей (кинетическая длина цепи равна числу молекул мономера, полимеризованных на один генерированный радикал). Действительно, в опытах по эмульсионной полимеризации стирола под действием излучения при весьма умеренных дозах (60 000 *р/ч*) получена высокая скорость конверсии — до 54% за 1 ч; несомненно, это не предел. На основании общих сведений о полимеризации можно предсказать, что радиационные выходы при эмульсионной полимеризации других обычных мономеров, например акрилонитрила, или при эмульсионной сополимеризации, например системы стирол—бутадиен, будут в общем того же порядка. Практически маловероятно, чтобы имелись случаи, когда дозы, требуемые для 100%-ной конверсии, достигали бы 1 *Мрад*.

Случай отверждения полиэфиров отличается тем, что реакция должна осуществляться при облучении неразведенной жидкой смолы, содержащей, как правило, некоторый армирующий наполнитель, например стеклянное волокно. Известные в настоящее время данные относятся только к одному виду полиэфирной смолы. Результаты опытов свидетельствуют об уменьшении чувствительности системы к температуре (как указывалось ранее). Однако скорость отверждения была довольно малой: требовалось около 30 *мин* при мощности дозы 800 000 *р/ч* (от Co^{60}). Очевидно, что скорость процесса будет несколько изменяться от одного типа смолы к другому. Для изготовления отливок 30-минутная экспозиция не является слишком длительной, так как при более быстром отверждении в отливке возникнут значительные внутренние напряжения. С другой стороны, более быстрое отверждение было бы желательно в случае тонких слоистых структур и подобных им формаций. В этом случае лучше всего было бы использовать β -частицы вместо γ -лучей. Несмотря на низкую проникающую способность, β -частицы обеспечили бы надлежащую однородную интенсивность радиации в относительно тонких листах, обычно подвергаемых обработке, а вследствие высокого коэффициента поглощения этот тип излучения обеспечил бы желаемую высокую скорость реакции.

Следует также иметь в виду, что в то время как большинство обсуждавшихся выше полимеризационных процессов обычно осуществляется (подобно другим процессам химического производства) в основном механизированным способом с небольшим применением ручного труда, полимеризация полиэфиров пока тесно связана

с ручными или полумеханизированными операциями. Поэтому значительное уменьшение защиты и обеспечение более легкого доступа в зону облучения (что возможно при использовании β -источников) представляется существенным преимуществом. Кроме того, нужно учитывать то, что, в то время как производство полистирола или полиакрилонитрила сосредоточено на малом числе заводов с большой производительностью, производство полиэфирных слоистых пластиков и аналогичных материалов имеет значительно более скромные масштабы и осуществляется на целом ряде мелких предприятий. С этой точки зрения уменьшение стоимости оборудования в связи с заменой γ -источников β -источниками, облегчение защиты и упрощение дистанционного управления может явиться решающим преимуществом для стимуляции использования ядерной радиации в данной области.

Полимеризация в газовой фазе. Выполнено уже значительное количество работ по радиационной полимеризации этилена в газовой фазе. Она осуществляется при относительно низких температурах и давлении. Было получено множество продуктов различных молекулярных весов и степеней кристалличности, отчасти поперечно сшитых. Одна из наиболее интересных особенностей этого процесса заключается в том, что многие продукты имеют более высокую степень кристалличности, чем обычный полиэтилен «высокого давления» (хотя и не такую высокую, как у полиэтилена, полученного по методу Циглера и Филипса).

Экономические оценки и сравнение радиационного процесса с существующими процессами полимеризации этилена в настоящее время все еще очень ненадежны. Прежде всего неясно, можно ли достичь оптимальных условий, используя γ - или β -радиацию. При оценках следует иметь в виду, что по сравнению с процессом «высокого давления» можно будет достичь значительной экономии в капитальных и эксплуатационных затратах; по сравнению с новым процессом «низкого давления» использование радиации устраняет необходимость специальной очистки от остатков катализатора. Может быть, наиболее существенно то, что полимеризация этилена в газовой фазе при низком давлении под воздействием радиации могла бы быть технологически оформлена в виде непрерывного проточного процесса. Ввиду очень большой и все растущей потребности в полиэтилене в мировой экономике потенциальное значение производственных непрерывных процессов едва ли может быть переоценено.

Значительный интерес могут представлять и другие полимеризационные процессы в газовой фазе. До недавнего времени казалось, что пропилен невозможно полимеризовать обычными химическими средствами, но специальный катализатор, открытый Натта, позволяет получать полипропилен с регулярной молекулярной структурой («изотактический») и с исключительно высокими физическими свойствами. В литературе кратко обсуждается возможность использования радиации для полимеризации

пропилена, хотя еще ничего неизвестно о свойствах полученного таким путем продукта.

Полимеризация в твердой фазе. До сих пор интерес к полимеризации мономеров в твердом состоянии носил чисто академический характер. Этот процесс не представлял интереса с промышленной точки зрения; так как методы инициирования твердофазной полимеризации были ограничены использованием интенсивной ультрафиолетовой радиации, которая обладает малой проникающей способностью. Недавно была показана возможность полимеризовать акриламид в твердом состоянии с помощью γ -излучения. Это не может не привлечь внимания, хотя еще не найдены какие-либо имеющие промышленное значение процессы, в которых может применяться этот тип полимеризации. Однако полимеризацию в твердом состоянии нужно рассматривать как часть потенциального «вооружения» полимерной промышленности.

6. 62. Модификация полимеров

Радиационное сшивание полимеров в настоящее время является наиболее хорошо известным примером применения ядерных излучений в химической технологии и единственным примером применения радиации, которое практически достигло промышленного уровня производства. Мы уже рассматривали в общих чертах это явление и приводили в качестве примера полиэтилен (где эффект не может быть достигнут с помощью обычных химических средств) и каучук (где радиационная обработка может иметь преимущества по сравнению с обычной технологией вулканизации).

Оба эти примера относятся к таким случаям, когда улучшение физических свойств полимера достигается путем облучения конечного, уже изготовленного продукта. Однако не исключены случаи, когда обработка должна проводиться перед получением конечного продукта. В качестве примера могут служить нейлон и другие полиамиды. Эти вещества трудно формовать из-за высокой кристалличности и относительно низкого (для полимеров) молекулярного веса. Они плавятся в небольшом температурном интервале. Расплавленное вещество обладает низкой вязкостью, что затрудняет процесс экструзии. Облучение небольшими дозами может уменьшить кристалличность и увеличить молекулярный вес полиамида и, таким образом, в необходимой степени улучшить формовочные характеристики без существенного изменения свойств продукта.

По сравнению с полимеризационными процессами оборудование для радиационной модификации полимеров будет проще; здесь предъявляется единственное требование — организация транспортировки объекта при обработке в поле радиации из или через него. Процесс практически может проводиться при температуре окружающей среды. Так, оборудование, необходимое для радиационной обработки нейлона, представляет собой металлическую трубу,

проходящую через радиационное поле, по которой с соответствующей скоростью падают гранулы нейлона. Требования к дозе зависят, конечно, от необходимой степени сшивания, которая определяется характером использования продукта.

6.63. Привитая сополимеризация

Реакции графт-сополимеризации принадлежат к относительно новой области полимерной химии (даже если они осуществляются с помощью обычных химических методов). Реакции такого типа могут идти между двумя предварительно смешанными полимерами. В патентах описываются методы получения сополимера из полистирола и каучука путем нагревания смеси этих полимеров с перекисными катализаторами. В других случаях процесс заключается в нагревании уже готового полимера с мономером; таким путем осуществляется графт-сополимеризация каучука и метилметакрилата, усиленно изучаемая в последние годы.

Эта область исследована в настоящее время еще недостаточно и было бы рискованным утверждать, что применение радиации может привести к реализации новых типов реакций привитой полимеризации, недостижимых с помощью обычных химических методов. Однако можно с определенностью утверждать, что радиация обладает редкой способностью вызывать такие реакции при смягченных физических условиях, например при комнатной температуре. При попытках осуществить процесс прививки с помощью, например, перекисных катализаторов часто могут оказаться необходимыми повышенные температуры, что в свою очередь может вызвать невыгодные изменения физических свойств или побочные химические реакции.

В качестве примера рассмотрим текстильное волокно из акрилонитрила, покрытого тонкой полимерной пленкой, скажем, из поливинилацетата. Прививку пленки к волокну можно осуществить с помощью радиации, вызвав сшивание двух полимеров друг с другом (а также и каждого полимера в отдельности). Любая попытка осуществить графт-процесс в случае тех же двух полимеров с помощью обычных химических катализаторов (например, веществ, которые генерируют активные свободные радикалы) потребовала бы таких температур, при которых нарушится ориентация молекул в волокне, будут развиваться многочисленные побочные реакции и нельзя будет осуществлять эффективный контроль над процессом.

Баллантини с сотрудниками и Шапиро осуществили прививку мономеров, например акрилонитрила или стирола, на полиэтиленовую фольгу под действием γ -излучения. Достаточно ясно, что такая реакция едва ли была бы осуществлена обычными средствами без деструкции фольги.

Можно упомянуть еще два специфичных примера применения графт-сополимеризации. Одним из них является обработка поверх-

ности гидрофобного вещества с помощью прививки на нее тонкой пленки гидрофильного вещества. Этот процесс может представить определенный интерес, например в связи с поисками путей улучшения восприимчивости полимеров к окраске или уменьшения накопления статического электричества, и, наоборот, может оказаться желательным сделать материал типа, например, нейлона менее влагочувствительным и, таким образом, более устойчивым с помощью прививки на его поверхность слоя гидрофобного вещества.

Другой пример специфического применения привитой полимеризации связан со слоистыми пластиками. Одним из наиболее важных факторов, определяющих свойства такого рода пластиков, является адгезия смолы к армирующему материалу. Если этот материал имеет органическую природу ¹ (например, текстиль или, может быть, даже бумага), то с помощью радиации может быть осуществлена графт-сополимеризация этих двух компонентов.

Маловероятно, что радиационные дозы, необходимые для осуществления обсуждавшихся выше процессов, будут очень велики. Для прививки одного полимера к другому необходимо образовать только небольшое количество связей на молекулу, может быть меньше, чем требуется для получения существенного изменения в физических свойствах отдельного полимера. В случае прививки мономера на полимер было показано, что радиационный выход в некоторых случаях оказывается выше, чем при самостоятельной полимеризации того же самого мономера.

Как и при модификации полимера, требования, предъявляемые к оборудованию, в основном к элементу облучения, при радиационной прививке несложны. Следует иметь в виду, что в случае прививки на поверхность предпочтительнее использовать β -источники, так как при этом достигается меньшее изменение более глуболежащих слоев. Использование β -источников вместо γ -источников связано также, как уже упоминалось выше, и с существенным упрощением в конструкции радиационной установки ².

6.7. РАДИАЦИОННЫЕ УСТАНОВКИ

6.71. Общие соображения

Назначение исследовательской радиационной установки:

а) изучение закономерностей радиационнохимического процесса;

б) исследование возможности использования излучений для реализации химических процессов в промышленном масштабе.

¹ Возможна также сшивка и с неорганическими материалами. — *Прим. ред.*

² В этих целях, а также для сшивки полимеров между собой и с другими материалами с успехом может применяться локализованное с помощью бор-содержащих слоев действие тепловых нейтронов (искусственный α -источник). — *Прим. ред.*

В комплекте оборудования исследовательской радиационной установки, помимо устройств, предназначенных для регулирования интенсивности и дозы излучения, необходимо иметь приспособления для регулирования обычных параметров химических процессов, т. е. температуры реакции, давления, концентраций реагентов, скорости потока в непрерывных процессах и скорости перемешивания в статических условиях.

Величины радиационных эффектов, будут ли они по своему характеру чисто химическими или в основном физическими, в общем случае зависят не только от полной радиационной дозы, но и от мощности дозы, иными словами, длительность периода облучения и интенсивность радиации неэквивалентны.

При облучении твердых веществ с целью изменения физических свойств образец может быть расположен в различных положениях относительно источника, а если необходимо, он может вращаться, чтобы компенсировать неоднородность интенсивности в поле радиации. Для химического реакционного сосуда, к которому подведены линии питания, нагреватели и т. д., такой простой метод практически невозможен.

При использовании проточных систем полезным приспособлением для независимого изменения интенсивности и дозы может быть телескопическое кольцевое расположение источников вокруг проточной трубы. При данной конфигурации источника и при постоянной интенсивности полную дозу можно варьировать, изменяя скорость потока вещества. При раздвижении или сжатии телескопического устройства интенсивность радиации может варьироваться при сохранении постоянной дозы.

Помимо других целей, облучательные устройства предназначены для изучения зависимости радиационного воздействия от времени облучения. Поэтому важно предусмотреть возможность отбора проб. Если, например, облучается одновременно ряд образцов из полиэтилена, то должно быть сконструировано специальное устройство для выведения определенных образцов в требуемое время из зоны радиации, для того чтобы можно было оценить изменения в их физических свойствах как функцию дозы. В химических системах, когда реакционная смесь циркулирует через зону радиации, часть проточной системы может располагаться вне поля радиации и отбор проб будет облегчен. В статических системах желательно иметь некоторые автоматические приборы, позволяющие проследивать ход реакции во времени.

Для многих процессов, будь то чисто химические, физико-химические или биохимические процессы, которые осуществляются с помощью радиационных установок, существует опасность радиационного повреждения целевого продукта.

Для химических систем положение осложняется тем, что радиационночувствительный конечный продукт уже присутствует в смеси тогда, когда сохраняется еще большое количество

исходного неизменного вещества, которое должно претерпевать соответствующее превращение.

В связи с этим будет желательным разработать методы отделения продукта от исходного вещества, причем предпочтительно, чтобы процесс был непрерывным. Характер этого процесса будет зависеть в значительной степени от физического состояния вещества. В качестве примера рассмотрим случай, когда все вещества жидкие. Тогда смесь может непрерывно подвергаться фракционированной дистилляции в течение периода облучения с отбором продукта и возвращением непрореагировавшего вещества обратно в зону облучения.

Очевидно, что для химических процессов, протекающих под действием облучения, проточная система имеет много преимуществ. В этом случае, в частности, можно работать с различными веществами, достигается экономия рабочего пространства, не нужны какие-либо приспособления для перемешивания.

Когда по каким-либо соображениям необходимо проводить циклический процесс в статических условиях, то должно быть сконструировано специальное приспособление для перемешивания (в жидкой среде), с тем чтобы оно не мешало размещению источников.

Для достижения этой цели имеются различные возможности, а именно:

а) конструирование мешалки таким образом, чтобы источники, распределенные по всему объему сосуда, обмывались жидкостью;

б) размещение источников на стенках сосуда или в самой мешалке (это связано с опасностью местного переоблучения);

в) перемешивание с помощью тока газа повышенного давления, поступающего из сопла, расположенного в дне сосуда;

г) расположение источников вне сосуда (но тогда, конечно, приходится жертвовать какой-то долей радиации, которая потенциально может быть использована).

6.72. Спецификация радиационной установки

В соответствии с высказанными выше соображениями общие требования к исследовательской облучательской установке, предназначенной для радиационнохимических процессов, могут быть суммированы вкратце следующим образом:

1. К определенному объему вещества должна быть приложена однородная доза радиации.

2. Скорость, с которой эта доза прикладывается, т. е. интенсивность, должна варьироваться по желанию.

3. Необходимо обеспечить, чтобы облучаемое вещество могло, кроме того, подвергаться действию других факторов, таких, как температура, давление, среда и т. д., изменяющихся в широких пределах.

4. Оборудование должно быть безопасным в эксплуатации, а также должна быть обеспечена необходимая защита от радиации обслуживающего персонала.

При использовании электростатического генератора как точечного источника электронов весьма затруднительно выполнение первого и третьего требований. Использование радиоактивных веществ, испускающих заряженные частицы (α -, β - и т. д.), ограничено почти исключительно случаем газовых систем.

Имея в виду все вышесказанное, можно утверждать, что наиболее гибкой с точки зрения применения в радиационной химии облучательной установкой была бы такая, в которой используются радиоактивные изотопы, излучающие γ -радиацию высокой энергии¹.

Ниже рассматриваются основные элементы радиационной γ -установки.

Камера облучения. 1. Для обеспечения возможно большей вариации рабочих условий при эксплуатации камера облучения должна иметь большой рабочий объем, представляя собой лабораторное помещение, доступ в которое осуществляется через вход типа лабиринта с дверью на его внешнем конце.

2. Стены помещения, которое должно находиться на первом этаже, выполняются из бетона или других плотных материалов такой толщины, чтобы находящийся в помещении радиоактивный источник Co^{60} мощностью порядка 10 000 *кюри* (или ему эквивалентный) не создавал на внешней стороне стен мощность дозы, больше допустимой по санитарным нормам.

3. Свободная рабочая площадь в помещении должна составлять не менее 5×5 м, не считая пространства, занимаемого лабиринтом.

4. Вход в лабиринт должен быть сконструирован таким образом, чтобы рассеянное излучение не достигало входной двери в лабиринт.

5. Камера облучения должна быть только частью здания. В помещении, прилегающем к стене В (рис. 6. 3), располагается пульт управления установкой, а также контрольно-измерительные приборы.

6. Внешняя стена D должна быть сконструирована из разборных блоков, чтобы иметь возможность проводить демонтаж и удаление части или всей стены либо с целью расширения рабочего пространства, либо для замены или введения в камеру большого по объему тяжелого оборудования.

7. Должны быть предусмотрены рельсы, по которым производится транспортировка тяжелого оборудования в камеру и обратно.

¹ Эту точку зрения трудно разделять безоговорочно. — *Прим. ред.*

8. Под потолком необходимо предусмотреть монорельсы вдоль стен *С* и *Е*, по которым перемещаются тельферы или электротали.

9. Для подведения различных коммуникаций от пульта дистанционного управления к облучательной установке в рабочем помещении необходимо предусмотреть специальную трубу (в стене или в полу).

По этим коммуникациям будут подаваться: электроэнергия, вода, пар, газ, сжатый воздух и т. д. Мощность дозы на конце трубы, выходящей из камеры облучения, не должна превышать предельно допустимого уровня.

10. Рабочее помещение должно быть обеспечено соответствующим освещением и вентиляцией с целью создания нормальных лабораторных условий.

Механизм управления.

1. Стена *В* должна быть смонтирована из отдельных блоков, которые при желании могут удаляться и заменяться другими. Каждый блок может содержать до десяти радиоактивных источников.

2. Не используемые при данном опыте радиоактивные источники будут храниться в центральной части блоков, из которых состоит стена *В*.

3. Каждый радиоактивный препарат заключен в некорродируемую капсулу. Капсула крепится к гибкому тросу.

4. Внутри капсулы на тыльной стороне каждого источника крепится пластинка из магнитного материала.

5. Каждый блок стены *В* содержит десять труб, проходящих через его центр. Размеры труб должны обеспечивать возможность протягивать через них капсулы, содержащие отдельные источники, с помощью прикрепленных к капсулам тросов.

6. Длина, расположение и форма каждой трубы должны быть таковы, чтобы соблюдалось следующее условие: когда источник (Co^{60} , 100 кюри) находится в центре блока, интенсивность

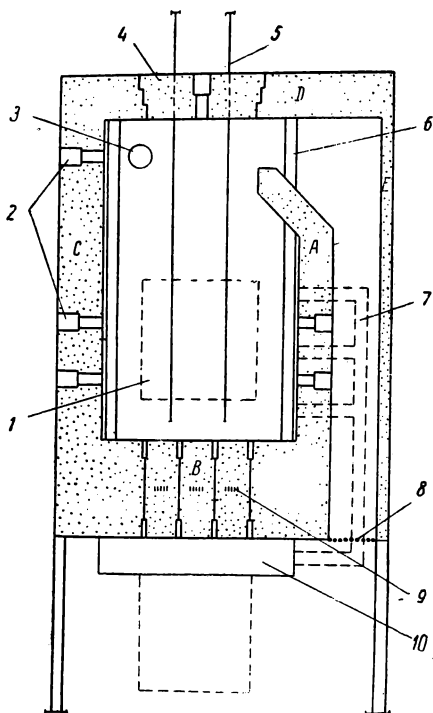


Рис. 6. 3. Схема помещения для облучения:

1 — камера облучения; 2 — съемные пробки; 3 — аварийное хранилище; 4 — разбираемая часть стены; 5 — рельсы; 6 — рельсы portalного крана; 7 — трубы в полу для подвода электропитания, воды и т. д.; 8 — герметичная дверь; 9 — положения хранения источников; 10 — пульт управления.

радиации на любой (внешней или внутренней) поверхности блока не должна превышать предельно допустимых норм.

7. На выходе каждой трубы, на внутренней поверхности блока, должно быть специальное соединительное устройство для прикрепления жестких или гибких направляющих труб с замкнутыми концами.

8. В каждый соединительный зажим направляющих труб включен электромагнитный затвор, который подключается в блокировочную цепь (рис. 6. 4.)

9. Прикрепленная к выходу (на внешнюю поверхность стены) каждой содержащей источник трубы гибкая металлическая оболочка («рукав») соединена с механическим редуктором. Длина этой оболочки соответствует длине рабочего троса (в рукаве помещается рабочий трос).

10. Оболочки для перемещения тросов размещаются под полом в определенном порядке.

11. Каждый источник должен быть снабжен тросом достаточной длины для обеспечения установки источника в любом месте облучаемой зоны (см. рис. 6. 3).

12. Механизмы для протаскивания тросов, соответствующие отдельным блокам, должны размещаться в надлежащем порядке в пределах панели пульта дистанционного управления.

13. Конструкция панели пульта дистанционного управления источниками должна быть такова, что при добавлении еще одного блока, содержащего источник радиации, добавляется соответствующая секция на этой панели.

14. Должен быть обеспечен доступ к мотору механизма перемещения, чтобы в случае аварии или чрезвычайного происшествия, например при выключении электропитания, поломке редуктора и т. д., каждый источник мог быть возвращен в безопасное место с помощью ручного управления.

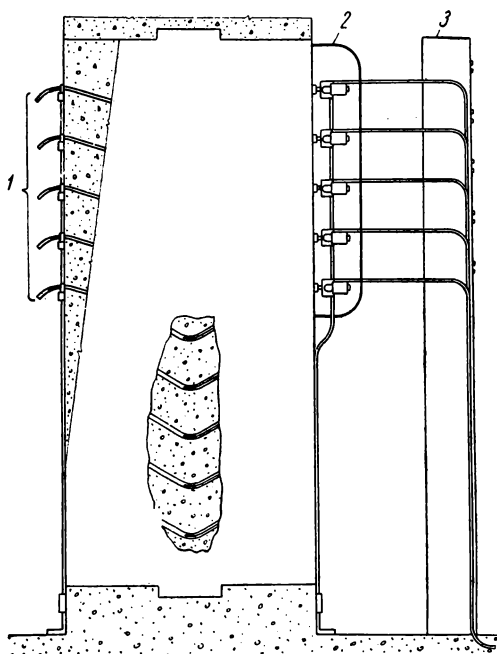


Рис. 6. 4. Схема размещения оборудования для облучения:

1 — направляющие трубы для источников (гибкие или жесткие); 2 — звуковая передача; 3 — щит управления.

Пульт дистанционного управления. 1. Пульт должен иметь панель, прикрепленную подобно распределительной доске к секционной панели стены, позади которой смонтирована система моторов и редукторов источников.

2. Каждому источнику на панели должны соответствовать три разноцветные индикаторные лампочки, двухпозиционный селекторный выключатель, индикатор перемещений, кодовый номер и идентификатор перемещения.

Индикаторные лампы. Зеленая: источник в положении хранения. Желтая: источник между рабочим положением и положением хранения. Красная: источник в рабочем положении.

Позиции выключателя: неподвижен — подвижен.

3. В дополнение к индивидуальным секциям панель должна также содержать: контрольный ключевой выключатель; главный рабочий переключатель (три положения: облучение, втягивание, выключено); автоматический прибор, регистрирующий продолжительность облучения; выключатель к нему на два положения (включен — выключен); звуковое предупреждение; аварийную кнопку выключения; монитор излучения; индикаторы блокировки; сетевой и аварийный световые индикаторы; выключатель света в камере.

4. Вспомогательные панели должны содержать регистрирующие самопишущие приборы экспозиции и индикаторные и контрольные приборы регистрации мощности, температуры, давления газа, вакуума, нагревания и т. д.

Порядок работы на установке. 1. Устанавливается оборудование, в котором должно быть размещено нужное число источников.

2. Устанавливаются жесткие или гибкие трубы в зажимном приспособлении так, чтобы их замкнутые концы располагались в тех точках, где желательно разместить источники для облучения.

3. Открытые концы направляющих труб прикрепляются к соответствующим концам труб на внутренней стороне стены, как это описывалось выше.

4. Посредством электромеханических запоров, вделанных в торцы труб, такой монтаж направляющих труб уже предопределяет выбор источников для данного облучения. До окончания монтажа направляющих труб выдвинуть источник из положения хранения невозможно.

5. Осветительные лампы в камере облучения выключаются контрольным ключом, который затем используется для запирания входа в лабиринт. Это приводит в действие электрическую блокировку, индикаторы которой находятся на панели управления.

6. Затем ключ вставляется в контрольную доску и используется для включения системы контроля. При повороте контрольного ключа на включение автоматически срабатывает электро-

механическая блокировка на двери лабиринта как дополнительная мера предосторожности против случайного облучения персонала.

7. Включаются соответствующие переключатели тех источников, которые должны быть выдвинуты в положение облучения.

8. Главный рабочий переключатель переводится в положение «облучение» и затем источники выдвигаются к концу соответствующих направляющих труб. В положении на конце трубы источник замыкает контакт реле, которое выключает мотор подачи источника.

9. При установке главного рабочего выключателя в положение «вытягивание» все источники, селекторные выключатели которых поставлены в положение «двигается», будут из положения облучения возвращаться в положение хранения.

Если необходимо оставить определенное число источников в положении облучения, их соответствующие выключатели устанавливаются в положение «неподвижен»; манипуляции с главным выключателем тогда не оказывают действия на них. Их можно вытянуть из положения облучения, когда требуется, просто устанавливая выключатель снова в положение «двигается» и используя главный выключатель.

10. При ручном управлении реле времени (таймер) облучения ставится в положение «выключено».

11. При автоматической регистрации времени облучения выключатель реле времени облучения ставится в положение «включено». Тогда при включении главного выключателя начинает работать временной механизм. Сразу же начинают «работать» избранные источники, таймер в конце заданного периода сработает и источники, выключатели которых были поставлены в положение «двигается», будут вытягиваться из зоны радиации при условии, что главный рабочий выключатель был поставлен в положение «вытягивание».

12. В то время, когда источник находится в положении между облучением и хранением, горит его желтая индикаторная лампочка.

13. Если по некоторым причинам желательно переместить все источники быстро в положение хранения, то какое бы ни было положение выключателей различного вида блокировки и управления, это можно осуществить с помощью замыкания аварийной кнопки. Кнопка дублируется на внутренней стороне двери лабиринта.

14. Индивидуальный источник может перемещаться с использованием его индикатора перемещения следующим образом. Селекторный выключатель этого источника ставится в положение «двигается», а все другие — в положение «неподвижен». Теперь источник можно переместить либо вперед, либо назад, используя главный рабочий выключатель и наблюдая за показанием соответствующего индикатора перемещения.

Обеспечение безопасности. Многие из необходимых мер предосторожности были уже рассмотрены выше, однако имеется еще ряд факторов, которые должны быть учтены.

1. Может случиться, что вследствие непредвиденных обстоятельств капсула источника отделится от соответствующего троса и останется в положении облучения. Тогда возвращают источник в его положение хранения следующим образом. Трос извлекают из соответствующей трубы. Туда вводится маленький электромагнит через направляющую трубу до тех пор, пока он не соприкоснется с магнитом, вставленным в заднюю часть капсулы, которая затем может быть вытащена обратно. Если произойдет перелом троса, то сломанная его часть вместе с капсулой извлекается также с помощью электромагнита.

2. Чтобы иметь временное хранилище для таких случайно поврежденных источников или источников, отсоединенных от троса, должна быть предусмотрена бетонная шахта, расположенная в подходящем месте в камере облучения, снабженная защитной пробкой, которая может быть поднята дистанционно с помощью электротельфера.

3. Для того чтобы можно было оперировать дистанционно с оборудованием, находящимся в зоне радиации, должны быть предусмотрены отверстия в стенах *A*, *B*, *C* и *D*, через которые вводятся внутрь манипуляторы, зеркала и другие оптические приборы. Эти отверстия плотно закрываются с помощью многоступенчатых пробок. Каждая такая пробка фиксируется с помощью простого электрического контакта, который включен в контрольную (блокировочную) цепь установки для того, чтобы препятствовать случайному выдвигению источников, когда пробка удалена.

4. Если какой-либо источник не находится в положении хранения, когда дверь лабиринта не заперта, звучит сигнал тревоги. Монитор радиации, включенный параллельно с запором двери лабиринта, также включает звуковой аварийный сигнал тревоги, если дверь лабиринта не закрыта, когда источники выдвинуты.

5. Должно быть предусмотрено реле, которое срабатывает при получении аварийного сигнала от ряда вспомогательных приборов, не являющихся частью самой установки облучения (например, чувствительные тепловые датчики).

6. Должна быть предусмотрена аварийная электрическая батарея аккумуляторов, которая включается в действие и обеспечивает работу световых индикаторов, освещения помещения, систему блокировки и сигнальные устройства, когда отключается по какой-либо причине сетевое электропитание.

7. В камере облучения должно быть предусмотрено размещение автоматических противопожарных устройств, которые срабатывают, если получают сигнал, превышающий заданный (пороговый), от аппаратуры, чувствительной к возрастанию температуры или изменению состава атмосферы.

8. Необходимо предусматривать блокировку всех отверстий, ведущих в камеру облучения, а также возвращение всех источников в положение хранения в случае, если любое отверстие окажется незакрытым (например, удалена пробка).

9. Если источник не возвращается в свое правильное положение хранения, индикатор перемещения дает возможность определить фактическое положение источника.

ЛИТЕРАТУРА

К п. 6. 1

- Ballantine D. S. BNL-229, March 1953; BNL-294, T-50, Dec. 1953.
Charlesby A. Proc. Roy. Soc., **A215**, 187 (1952).
Henley E. J. and Schwartz S. P. J. Am. Chem. Soc., **77**, 3167 (1955).
Lawton E. J. et al. Science, **113**, 330 (1951).
Manion and Burton H. J. Phys. Chem., **56**, 560 (1952).
Manowitz B. Nucleonics, **11**, No. 10, 18 (1953).
Wright J. Chem. and Ind., 1026 (1955).

К п. 6. 2

- Harmer D. E., Anderson L. C. and Martin J. J. Chlorination of Some Aromatic Compounds Under the Influence of Gamma Radiation. Chem. Eng. Progr. Symp. Series, **50**, 11, 253 (1954).
Kirk R. E. and Othmer D. F. Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 3, P. 808ff. New York, 1949.
U. S. A. E. C. Rep. COO-124, COO-196, COO-198, AECU-2981.

К п. 6. 3

- Hallock W. U. S. Pat. 930471 (10 Aug., 1909).
Kirk R. E. and Othmer D. F. Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 13, P. 458ff. New York, 1949.
Kornfeld G. Trans. Faraday Soc., **33**, 614 (1936).
Kornfeld G. and Weegman E. Z. Electrochem., **36**, 789 (1930).
Martin J. J. Chem. Eng. News, **33**, 1424 (1955).
Mellor J. W. Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. 7, P. 115.
Radiation Chemistry. Disc. Faraday Soc., No. 12 (1955).
Seidell A. Solubility of Inorganic Compounds, Vol. 1, P. 1352ff; Vol. 10, P. 204.

К п. 6. 4

- Devins J. C. and Burton M. J. Am. Chem. Soc., **76**, 2618, 2625 (1954).
Dewhurst H. A. and Burton M. J. Am. Chem. Soc., **77**, 578 (1955).
Kirk R. E. and Othmer D. F. Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 7, P. 573, New York, 1949.
Rigg T., Scholes G. and Weiss J. J. Chem. Soc., 3034 (1952).
Rice O. R. Electronic Structure and Chemical Binding. New York, 1940, P. 190.

К п. 6. 5

- Ballantine D. S. U. S. A. E. C. Rep. BNL-294 and BNL-389.
Fikentscher H. and Herrle R. B. I. O. S. Final Rep. 354.
Reppé W. Polyvinylpyrrolidon. Weinheim, 1945.

К п. 6. 6

- Ballantine D. et al. J. Polymer Sci., 19, 219 (1956).
Ballantine D. S. and Manowitz B. U. S. A. E. C. Rep. BNL-294 (1954); U. S. A. E. C. Rep. BNL-389 (T-73) (1956).
Chapiro A. Industrie des Plastiques Modernes, November 1956, January and February 1957.
Hayward J. C. and Bretton R. H. Yale Univ. Progr. Rep., No. 5 (1954).
Martin J. J. and Anderson L. C. U. S. A. E. C. Rep. AECU-2981 (Dec. 1954).
Seed L. in Symposium on Utilisation of Radiation from Fission Products. Harwell, February 1953.
-

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА КО ВСЕЙ КНИГЕ

- Аглинцев К. К. Дозиметрия ионизирующих излучений. М., Гостехиздат, 1957.
- Баранов В. Н. Справочник по радиометрии. М., Изд-во АН СССР, 1957.
- Бовей Ф. Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. М., Изд-во иностр. лит., 1959.
- Бугаенко Л., Никитина Т., Праведников А., Малинский Ю. Химическое действие ионизирующих излучений. М., ВИНТИ, 1958.
- Гейзенберг В. Физика атомного ядра. М.—Л., Гостехиздат, 1947.
- Гусев Н., Машкович В., Обвинцев Г. Гамма-излучение радиоактивных изотопов и продуктов деления. М., Физматгиз, 1958.
- Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. М., Изд-во АН СССР, 1958.
- Динс Дж., Виньярд Дж. Радиационные эффекты в твердых телах. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
- Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. Доклады иностранных ученых. Дозиметрия ионизирующих излучений. М., Гостехиздат, 1956.
- Мурин А. Н., Нефедов В. Д., Шведов В. П. Радиохимия и химия ядерных процессов. М.—Л., Госхимиздат, 1960.
- Никитина Т., Журавская Е., Кузьминский А. Действие ионизирующих излучений на полимеры. М., Госхимиздат, 1959.
- Пшежецкий С. Я. Механизм радиационнохимических реакций. М.—Л., Госхимиздат, 1962.
- Поллард Э., Дэвидсон В. Прикладная ядерная физика. Л., Гостехиздат, 1947.
- Радиационная химия. М., Изд-во иностр. лит., 1953.
- Радиоактивные изотопы и ядерные излучения в народном хозяйстве СССР (Труды Рижской конференции). М., Гостоптехиздат, 1961.
- Радиобиология. М., Изд-во иностр. лит., 1955.
- Радиолиз углеводов. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений. М., Госатомиздат, 1960.
- Стефенсон Р. Введение в ядерную технику. М., Гостехиздат, 1956.
- Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых, т. 5. Химия радиоэлементов и радиационных превращений; Доклады советских ученых, т. 4. Химия радиоэлементов и радиационных превращений. М., Атомиздат, 1959.
- Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1958.

Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Труды Ташкентской конференции по мирному использованию атомной энергии. Ташкент, Изд-во АН УзССР, 1960.

Ф р и д л е н д е р Г., К е н н е д и Дж. Введение в радиохимию. М., Изд-во иностр. лит., 1952.

Х а й н Дж., Б р а у н е л л Г. Радиационная дозиметрия. М., Изд-во иностр. лит., 1958.

Ш п о л ь с к и й Э. В. Атомная физика, т. 1, 2. М., Гостехиздат, 1960.

Экспериментальная ядерная физика, т. 1, 2. Под ред. Э. Сегре. М., Изд-во иностр. лит., 1955.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	3
Из предисловия	5
Введение	7
Глава I. Взаимодействие излучения высокой энергии с веществом. <i>Г. Молер</i>	9
1. 1. Масса и энергия	—
1. 2. Энергетические соотношения в электронной оболочке атома	13
1. 3. Передача энергии при электронном ударе	16
1. 4. Энергетические соотношения в ядре атома	21
1. 5. Три компонента энергии ядра	24
1. 6. Радиоактивный распад	26
1. 7. Прохождение частиц высокой энергии через вещество	36
1. 8. Измерение излучения	46
1. 9. Примеры радиационнохимического действия	49
Глава II. Источники излучения. <i>Г. Молер, Дж. Молл, С. Штейн</i>	68
2. 1. Общие сведения	—
2. 2. Электростатический генератор Ван-де-Граафа	72
2. 3. Линейный ускоритель	86
2. 4. Реакторы и радиоактивные источники	91
Глава III. Дозиметрия. <i>В. Миндер</i>	107
3. 1. Общие принципы дозиметрии	—
3. 2. Вычисления величин доз	118
3. 3. Химическая дозиметрия	147
3. 4. Калориметрические методы дозиметрии	162
3. 5. Другие методы дозиметрии	163
Глава IV. Основы химического действия излучения. <i>В. Миндер</i>	167
4. 1. Взаимодействие излучения с веществом	—
4. 2. Радиационнохимические реакции	183
Глава V. Воздействие ядерной радиации на полимеры. <i>А. Чарлзби</i>	225
5. 1. Полимеризация	—
5. 2. Гraft-сополимеризация и отверждение полиэфиров	226
5. 3. Модификация полимеров	229
5. 4. Полиэтилен	231
5. 5. Другие сшиваемые полимеры	236
5. 6. Деструктурируемые полимеры	238
5. 7. Оценка стоимости радиационной обработки	239

<i>Глава VI. Радиационнохимические реакции, имеющие потенциальное промышленное значение. С. Штейн</i>	242
6. 1. Постановка вопроса	—
6. 2. Радиационное производство γ -гексахлорана (γ -изомер гексахлорбензола)	246
6. 3. Использование радиации в производстве серной кислоты	250
6. 4. Применение радиации для получения гидразина из аммиака	259
6. 5. Полимеризация винилпирролидона	266
6. 6. Применение радиации в технологии полимеров	273
6. 7. Радиационные установки	280
Дополнительная литература ко всей книге	291

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Редактор *А. Ф. Алябьев*
Переплет художника *В. В. Гарбузова*
Техн. редактор *С. М. Попова*
Корректор *Л. Г. Девятова*

Сдано в набор 26/IX 1962 г.
Подписано в печать 20/III 1963 г.
Бумага 60 × 90¹/₁₆. Печ. л. 18,5. Уч.-изд. л. 18,35
Заказ изд. 732. Тираж 7100 экз.
Цена 1 р. 48 к. Заказ тип. 1163.
Госатомиздат. Москва, Центр, ул. Кирова, 18

Типография № 6 УЦБ и ПП Ленсовнархоза,
Ленинград, ул. Монсеенко, 10