

На рис. 13.7 приведена фотография поверхности кристалла циркония, испещренной треками тяжелых ионов, возникающих при спонтанном делении ядра ${}_{92}\text{U}^{238}$.

Трековый метод датировки событий позволяет в принципе определять как короткие, так и длительные периоды времени и в этом смысле уникален (другой метод датировки исторических событий мы рассмотрим в § 6, п. 5).

Например, этим методом был подтвержден возраст ($\sim 2 \cdot 10^6$ лет) остатков ископаемого зинджантропа, обнаруженного в Танзании в 1959 г. Л. С. Лики, и определен возраст одного из типов цветных стекол в Китае, оказавшийся равным всего лишь 70 годам.

§ 3. Химическое действие ядерных излучений

1. Ядерные излучения могут вызывать в веществах различные химические реакции. Само открытие радиоактивности А. Беккерелем, положившее начало всей ядерной физике, было совершено при наблюдении восстановления бромистого серебра под действием α -излучения природного урана. Изучение и использование этих реакций выделилось в специальный раздел науки — радиационную химию *).

Механизм радиационно-химических реакций таков. Поток ядерных частиц вызывает в среде возбуждение, ионизацию, диссоциацию и диссоциативную ионизацию молекул. Возникшие при этом возбужденные молекулы и ионы вступают в химические реакции либо непосредственно, либо через промежуточное образование химически высокоактивных свободных радикалов. В последнем случае в реакции могут вовлекаться молекулы, не подвергавшиеся непосредственному облучению. Так как энергия ядерных излучений значительно превышает энергию любых химических связей, то облучение может разрывать и очень прочные связи. Это ведет к образованию таких химически высокоактивных ионов и радикалов, которые не удается получать традиционными химическими методами. Тем самым открываются возможности осуществления сильно эндотермических реакций и реакций, запрещенных высоким активационным барьером.

Интенсивность радиационно-химической реакции характеризуется ее выходом G , равным числу прореагировавших молекул на 100 эВ поглощенной энергии. Для большинства реакций характерны выходы $G = 4 - 10$. Для наиболее устойчивых к радиации молекул (о причинах устойчивости см. ниже в п. 3) радиационный выход снижается до 0,1. В цепных радиационно-химических процессах выход может достигать значений $10^5 - 10^6$.

*) Радиационную химию не следует путать с радиохимией, предметом которой является изучение химических свойств радиоактивных элементов.

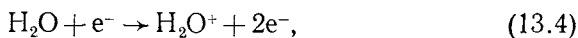
По величине выхода можно оценить относительную роль ионизации и возбуждения, если учесть, что на 100 эВ ионизационных потерь в веществе образуется в среднем 3—4 пары ионов (ср. гл. VIII, § 6, п. 2). Сравнивая это значение с величиной G , мы видим, что механизмы возбуждения и ионизации в среднем примерно в равной степени важны для осуществления радиационно-химических реакций.

Для реакций, идущих через ионизацию, почти всегда промежуточным этапом является возникновение электрона с энергией 10—1000 эВ. В этом случае выход G зависит только от поглощенной дозы в радах, но не от рода облучающих частиц.

В качестве примера неорганической реакции приведем несколько фактов, касающихся радиолиза воды — процесса, играющего фундаментальную роль для понимания любых реакций, проходящих в водных растворах. Главной трудностью опытного изучения механизма радиационно-химических процессов является то, что промежуточные ионы и свободные радикалы живут очень короткое время из-за высокой химической активности. Несколько дольше эти промежуточные продукты живут в парах низкого давления (10^{-3} — 10^{-5} мм рт. ст.), где столкновения более редки. Поэтому главным источником информации о природе ионов, образуемых излучениями, является масс-спектрографическое исследование облучаемых паров. Так, при облучении водяного пара электронами с энергией 50 эВ установлено, что различные положительные ионы образуются в следующих относительных количествах:

| | | | | | |
|------------------------|---------------|--------------|------------------------|--------------|----------------|
| H_2O^+ | OH^+ | H^+ | H_3O^+ | O^+ | H_2^+ |
| 1000 | 200 | 200 | 200 | 20 | 5 |

Уже этот перечень показывает, что общая картина радиолиза воды является очень сложной. Видно, что даже в разреженном паре энергично идут вторичные процессы, так как ион H_3O^+ в первичном процессе возникнуть не может. С другой стороны, эти данные подтверждают гипотезу о том, что основным первичным процессом воздействия излучения на воду (уже жидкую) является образование электронами нестойких ионов воды:



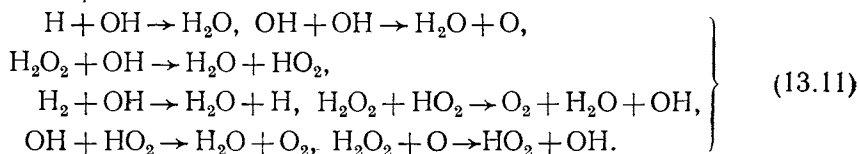
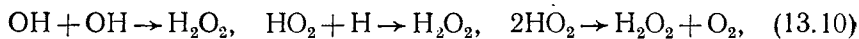
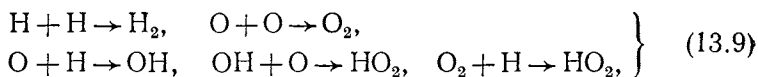
Эти ионы образуют свободные радикалы OH и H :



Параллельно (13.4), (13.5), конечно, идут и другие процессы, например, полный развал молекулы:



Далее возможно большое количество различных реакций, продуктами которых являются водород, кислород, перекись водорода и, наконец, снова вода за счет разнообразных рекомбинационных процессов:



Из этого перечня видно, что даже такой простейший радиационно-химический процесс, как действие излучения на мономолекулярное вещество довольно простого состава, представляет собой сложный клубок многоступенчатых переплетающихся реакций. Важно отметить, что конечными продуктами этих реакций являются не только кислород и водород, но и перекись водорода H_2O_2 . Уже отсюда видно, что радиационно-химическими методами можно осуществлять не только разложение облучаемых веществ, но и синтез новых химических соединений.

В различных условиях те или иные из реакций (13.9) — (13.11) являются доминирующими. Так, при облучении потоком α -частиц воды, тщательно очищенной от растворенного воздуха, довольно велик относительный и даже абсолютный выход перекиси водорода:

$$G = 0,9 \text{ для } \text{H}_2\text{O}_2, \quad 1,17 \text{ для } \text{H}_2 \text{ и } 0,4 \text{ для } \text{O}_2.$$

При облучении такой же воды γ -излучением перекись водорода практически не образуется, а разложение воды идет с очень малым выходом. Однако в присутствии растворенного в воде кислорода выход H_2O_2 под действием γ -излучения растет с ростом парциального давления кислорода и доходит до значений $G = 1 - 2$. Наблюдается очень высокая чувствительность радиолитического разложения воды и к другим примесям.

Все эти явления удовлетворительно объясняются (по крайней мере качественно) описанным нами механизмом радиолитического разложения. Альфа-излучение вызывает очень плотную ионизацию (см. гл. VIII, § 2, п. 5), образуя вдоль своей траектории большое количество ионов H_2O^+ , т. е. согласно (13.6) радикалов OH . Эти радикалы имеют большую вероятность оказаться близко друг к другу, что резко повышает выход первой из реакций (13.10) образования H_2O_2 . Возникающие при первичной ионизации электроны отбрасываются α -частицей в среднем на 150 \AA в сторону от ее траектории и там уже

поглощаются, создавая отрицательные ионы H_2O . Продуктом распада этих ионов согласно (13.7) является атомарный водород, тут же рекомбинирующий в молекулярный. Основная же для рекомбинации воды первая из реакций (13.11) практически не идет из-за того, что радикалы H и OH образуются в разных местах. Напротив, под действием γ -излучения ионы всех видов распределены по объему более однородно, что ведет к преобладанию наиболее выгодной энергетически реакции рекомбинации $H + OH$. При наличии же в воде кислорода O_2 становится существенной последняя из реакций (13.9). Возникающий в этой реакции радикал HO_2 создает перекись водорода в последних двух реакциях (13.10).

2. В радиационной химии изучаются реакции под действием электронов, γ -квантов, нейтронов, осколков деления. В качестве источников излучения применяются ускорители (обычно электронные), рентгеновские трубки, ядерные реакторы, радиоактивные изотопы, отработанные тепловыделяющие элементы ядерных реакторов. Наиболее распространены мощные источники из γ -активного кобальта ${}_{27}Co^{60}$ и электронные ускорители с током до 10 мА и энергиями до 20 МэВ.

Гамма-кванты вызывают химические превращения в основном через промежуточное образование комптон-электронов и фотоэлектронов. Поэтому облучение электронами и γ -квантами приводит к одним и тем же радиационно-химическим процессам с одинаковыми выходами.

Медленные нейтроны порождают γ -кванты путем радиационного захвата (n, γ), а эти кванты образуют комптон-электроны, инициирующие химические реакции. При облучении быстрыми нейтронами электроны и возбужденные молекулы образуются еще и ионизированными ядрами отдачи. Так, в среде из водородосодержащих молекул при облучении нейтронами с энергией 2 МэВ половина химических превращений происходит через протоны отдачи, а другая половина — через γ -кванты из реакции $n + p \rightarrow d + \gamma$.

Осколки деления обладают большой кинетической энергией (десятки МэВ) и колоссальной ионизационной способностью (из-за их большой массы, см. гл. VIII, § 2, п. 5). Поэтому такое излучение заманчиво для осуществления сильно эндотермических реакций.

3. Отдельного рассмотрения заслуживают радиационно-химические реакции для полимеров. Выходы для реакций с полимерами обычно примерно такие же, как и в низкомолекулярных соединениях сходного состава. Но при разных выходах у полимеров в реакциях затрагивается гораздо больший процент молекул. Поэтому даже небольшие химические изменения полимера могут сильно влиять на его физические свойства. Другая важная особенность реакций с полимерами состоит в том, что разрывы полимерных молекул и соответственно образование свободных радикалов происходят в одних и тех же местах, определяемых структурой моле-

кулы, а не тем, в каком месте происходит первичная ионизация или первичное возбуждение. Это означает, что в период между ионизацией (или возбуждением) и разрывом заряд и энергия успевают переместиться вдоль молекулы на заметное расстояние. При этом некоторые структуры способны поглощать энергию, не разваливаясь. Такой стойкостью к облучению обладает, в частности, бензольное кольцо. Так, при облучении газообразного бензола выход G реакции разрушения составляет всего 0,06, в то время как для сходного по составу, но не имеющего кольцевой структуры циклогексана выход больше на два порядка ($G = 6$). Ниже, в п. 4, мы увидим, что эта особенность механизма полимерных реакций может быть эффективно использована для радиационной защиты полимерных материалов.

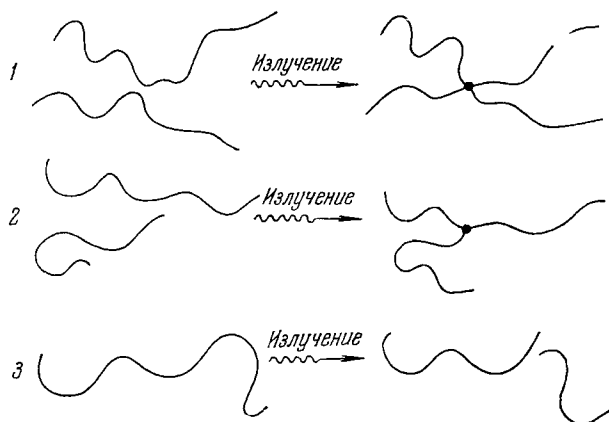


Рис. 13.8. Схема сшивания (1, 2) и деструкции (3) полимерных молекул при облучении.

К настоящему времени по радиационно-химическим реакциям с полимерами накоплено довольно большое количество опытных данных. Сколько-нибудь последовательное теоретическое истолкование этих данных, позволяющее предсказывать ход еще не изученных реакций, пока отсутствует.

Главными радиационно-химическими реакциями с полимерами являются *сшивание*, т. е. образование новых связей, и *деструкция*, т. е. обрыв существовавших связей (рис. 13.8). Другие процессы (например, выделение газообразного водорода), как правило, играют значительно меньшую роль. Выходы сшивания и деструкции обозначаются соответственно через G_c и G_d . У всех полимеров при облучении идут оба процесса, но с разными выходами. Так, для целлюлозы преобладает деструкция ($G_c \approx 0$, $G_d \approx 11$), а для полиэтилена, напротив, сшивание ($G_c = 3$, $G_d = 1$).

При деструкции растут растворимость и текучесть, падают прочность и разрывное удлинение. При достаточно полной деструкции полимер превращается в вязкую жидкость или хрупкий порошок. Поэтому склонные к деструкции материалы нельзя (по крайней мере без защиты) использовать в качестве конструктивных для работы в условиях облучения.

Сшивание уменьшает растворимость и текучесть, улучшает эластичные свойства. При достаточно большом количестве сшивков весь полимер становится как бы одной разветвленной молекулой, т. е. образует гель. Свойства геля сильно отличаются от свойств обычного несшитого полимера. Гель крайне эластичен, стоек к действию растворителей и высоких температур. Например, обычный полиэтилен «течет» уже при 100 °С. Сшитый же полиэтилен при 150 °С и давлении 200 атм выстаивает 10 000 часов и является прекрасным изоляционным материалом.

Направление радиационно-химических процессов, как правило, слабо зависит от вида излучения, фазового состояния и даже от температуры. При растворении полимера повышается относительная роль деструкции, так как сшивание становится затрудненным из-за увеличения среднего расстояния между молекулами.

4. Практические применения радиационной химии можно подразделить на «оборонительные» и «наступательные». На первом этапе развития ядерной промышленности в основном велись работы «оборонительного» плана по радиационно-химической защите материалов в реакторах и вообще в условиях высокой радиоактивности (в частности, в космосе). При сильном облучении металлы становятся склонными к коррозии, хрупкости, смазочные масла портятся, в изоляторах увеличивается электропроводность и т. д. Была проведена большая работа по изысканию материалов, стойких по отношению к облучению. Так, было найдено, что из металлов в условиях облучения хорошо сохраняют свои антикоррозийные и механические свойства цирконий и его сплавы. Хорошей радиационной стойкостью обладают и некоторые полимерные материалы, например, полистирол, для которого малы выходы как сшивания, так и деструкции ($G_c = 0,05$, $G_d = 0,01$). Стойкость полистирола объясняется тем, что возникшее в молекуле возбуждение обычно не приводит к ее разрыву, а рассасывается по играющим защитную роль фенильным группам молекулы без ее разрушения. Полимеры такого рода, содержащие радиационно-стабильные (обычно ароматические, см. п. 3) группы, не только сами устойчивы по отношению к излучению, но могут «защищать» от разрушения и другие полимерные молекулы, «отсасывая» от них энергию (так называемая защита типа губки). Применяется также защита типа «жертвы». В этом случае защищающие молекулы, например, могут захватывать образующийся в радиационно-химическом процессе атомарный водород, препятствуя последнему реагировать с другими молекулами.

Шестидесятые годы можно назвать переломными в отношении радиационно-химических исследований «наступательного» плана по разработке методов получения новых ценных материалов и по созданию высокоэффективных и экономически выгодных методов получения уже известных веществ. Здесь прежде всего следует отметить освоение производства сшитого полиэтилена (см. выше п. 3) и радиационной вулканизации каучука, увеличивающей срок службы автопокрышек на десятки процентов. Большое количество ценных радиационно-химических процессов получено в лабораторных установках и находится в стадии промышленного освоения. Большинство этих работ относится к полимерам (увеличение прочности дерева в несколько раз, получение термостойких эпоксидных смол и т. д.). Достаточно мощное развитие радиационной химии позволило бы «попутно» решить важную задачу об использовании радиоактивных отходов от работы ядерных реакторов.

Принципиальное значение для химической промышленности имела бы разработка метода фиксации атмосферного азота, у которого нестабильны все пять окислов.

Отдельным направлением радиационной химии является исследование хемоядерных реакций, т. е. реакций, вызываемых осколками деления. В лабораторных условиях хемоядерными методами удается синтезировать такие вещества, как синильная кислота и гидразин, получение которых обычными методами является энергоемким, сложным и дорогим процессом. Основные трудности промышленного освоения хемоядерных реакций связаны с малыми пробегами осколков (реагирующие вещества приходится располагать очень тонкими слоями, что в условиях сильного облучения сложно) и главным образом с тем, что конечные продукты оказываются засоренными разнообразными по химическому составу и к тому же радиоактивными осколками. Технология хемоядерных процессов находится в стадии поисков и разработок.

§ 4. Биологическое действие излучений

1. Ядерные излучения оказывают сильное поражающее действие на все живые существа от бактерий и вирусов до млекопитающих. Характер и интенсивность повреждений зависят от дозы излучения и от вида частиц. Одно и то же облучение по-разному действует на разные органы, на разные организмы.

При достаточно большой дозе облучения гибнет любой организм. Минимальная смертельная доза (точнее, доза, при облучении которой гибнет 50% особей данного вида) варьируется от 50 Р для яиц известного по домашним аквариумам аксолотля до 300 000 Р для некоторых бактерий. Дозы ниже смертельной вызывают различные заболевания, объединяемые термином «лучевая болезнь». Степень