

辐射化学基础教程

彭 静 ■ 主编 彭 静 郝 燕 魏根栓 ■ 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

辐射化学基础教程

彭 静 主编
彭 静 郝 燕 魏根栓 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

本书主要介绍了辐射化学的基本知识和基本研究方法。全书共 11 章。第 1 章概述辐射化学研究内容和学科的发展以及应用简介。第 2 章介绍辐射化学研究与辐射加工中常用的辐射源与辐照装置。第 3 章讲述电离辐射与物质的相互作用,重点介绍荷电粒子和电磁辐射与物质的相互作用。第 4 章介绍辐射剂量学(包括辐射剂量的测定)以及辐射防护的基本知识。第 5 章讲述辐射化学中瞬态产物(包括激发分子、离子、电子和自由基)的生成、性质和反应。第 6 章介绍脉冲辐解技术以及辐解动力学研究。第 7 章讲述液态水和稀水溶液的辐射化学,包括液态水、无机物稀水溶液和有机物稀水溶液的辐射化学。第 8 章讨论有机物的辐射化学研究进展。第 9 章讲述高分子辐射化学,包括辐射聚合和辐射接枝共聚、辐射交联、辐射降解。第 10 章介绍气体和固态无机物的辐射化学。第 11 章介绍辐射加工在材料改性、灭菌和保鲜以及纳米粒子合成等方面的应用现状和未来的发展方向。

本书侧重辐射化学的理论基础部分,同时兼顾了辐射加工应用的最新进展。可作为辐射化学与辐射工艺等大学本科生和研究生的教材,高等院校以及科研院所从事辐射化学和辐射工艺研究人员的参考书和培训教材。也可供从事放射化学、核燃料循环化学以及放射医学等方面的研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

辐射化学基础教程/彭静主编;彭静,郝燕,魏根栓编著. —北京:北京大学出版社,2015. 6
ISBN 978-7-301-25937-5

I. ①辐… II. ①彭…②郝…③魏… III. ①辐射化学—高等学校—教材 IV. ①O644. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 127959 号



书 名 辐射化学基础教程

著作责任者 彭 静 主编 彭 静 郝 燕 魏根栓 编著

责任编辑 郑月娥

标准书号 ISBN 978-7-301-25937-5

出版发行 北京大学出版社

地 址 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址 <http://www.pup.cn> 新浪官方微博: @北京大学出版社

电子信箱 zye@pup.pku.edu.cn

电 话 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62767347

印刷者 北京溢漾印刷有限公司

经 销 者 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 23.25 印张 580 千字

2015 年 6 月第 1 版 2015 年 6 月第 1 次印刷

定 价 59.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话:010-62752024 电子信箱:fd@pup.pku.edu.cn

图书如有印装质量问题,请与出版部联系,电话:010-62756370

前 言

电离辐射与物质相互作用可引起物理、化学和生物三种效应。辐射化学就是研究电离辐射与物质相互作用所产生的化学效应的一门学科,是伴随核反应堆和加速器技术发展而产生的交叉学科,涉及能源、材料、环境、农业等诸多领域,是核技术应用领域的重要组成部分。此外,辐射化学是连接辐射物理和辐射生物学之间的桥梁,也是研究辐射生物学的基础。利用辐射化学的方法可以很容易地获得所需自由基,方便研究自由基或离子自由基的反应。利用辐射化学中的脉冲辐解技术可以研究化学反应中的快反应,为瞬态物种的化学动力学研究提供可靠和直观的研究手段。

其中,高分子辐射化学是辐射化学和高分子学科的交叉领域,高分子辐射化学的研究推动了辐射加工工艺的产生和发展。由于辐射加工技术具有应用面广、能耗低、无污染、技术附加值高等优点,被誉为“绿色加工产业”。目前国际上辐射加工已形成一种重要的产业,高分子辐射加工已被用于制备高性能热缩材料、电线电缆、发泡材料、橡胶轮胎等,产生了巨大的经济效益和社会效益。近些年来,随着环境保护的迫切需要,医疗卫生用品的辐照灭菌和食品辐照保鲜,以及“三废”的辐照处理也被广泛应用。

由于电离辐射是自然界固有的特征之一,它来自宇宙空间,也来自人类居住的地球。同时核电、核试验、核武器、放射医疗等人为放射源也会给人类生命带来影响。为了合理地利用电离辐射,有效地保护人类和环境,并为人类造福,需要我们了解和掌握辐射化学的基本知识。

1960年北京大学在国内首次开设辐射化学课程,1993年北京大学的吴季兰和戚生初主编,由原子能出版社出版了国内第一本《辐射化学》教材。本书在该书的基础上进行了改编:主要在辐射剂量学部分增加了辐射防护基本知识,深入介绍了脉冲辐解研究的方法;精简了气体、固体无机物和有机物的辐射化学部分,增加了辐射化学应用部分;并对辐射化学的最新研究进展进行了简要介绍。同时,本书每一章中给出了一些例题,并在每一章后面增加了小结和思考题部分,有助于读者有重点地阅读、学习和加深理解。本书可作为高校辐射化学、辐射加工、辐射生物学、核农学、放射医疗等专业本科生和研究生的教材,也可作为相关专业的参考教材,以及从事辐射加工工艺研究和开发人员的培训教材。

本书侧重介绍辐射化学的基本概念、基础知识和基本研究方法。全书分为11章:绪论、辐射源与辐照装置、电离辐射与物质相互作用、辐射剂量学、电离辐射中的瞬态产物、脉冲辐解、液态水和稀水溶液的辐射化学、有机物的辐射化学、高分子辐射化学、气体和固态无机物的辐射化学,以及辐射化学的应用。在辐射化学应用部分,结合编者所从事的科研领域以及产业化实例进行了介绍。

本书由彭静主编。第1、3~8、10章由彭静编写;第2、9章由郝燕编写初稿,彭静修改;第11章由魏根栓编写。

本书撰写过程中得到了魏根栓教授、翟茂林教授、吴季兰教授、姚思德研究员和张利华研

究员的大力支持与帮助,他们为全书的提纲和内容的编写提供了很多宝贵的意见,在此表示深深的谢意。同时,敖银勇、王硕珏、徐敏、周瀚洋也参与了本书部分图表、附录等内容的绘制和录入,这里也一并表示感谢。

由于水平限制,本书还存在很多不足之处,恳请读者批评指正。

编 者

2014 年岁末于北大技物楼

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 辐射化学的内容和特点	(1)
1.2 辐射化学与其他学科的关系	(2)
1.2.1 与一般化学的区别	(2)
1.2.2 与放射化学的区别	(3)
1.2.3 与光化学的区别	(3)
1.3 辐射化学学科的发展	(6)
1.3.1 辐射化学发展历史	(6)
1.3.2 辐射化学现状与发展趋势	(9)
1.4 辐射化学的应用简介	(13)
1.4.1 辐射化学在高分子材料中的应用	(14)
1.4.2 辐射化学在食品加工中的应用	(15)
1.4.3 辐射化学在环境保护中的应用	(15)
1.5 学习辐射化学的意义和目的	(17)
1.6 小结	(18)
主要参考文献	(19)
思考题	(20)
第 2 章 辐射源与辐照装置	(21)
2.1 概述	(21)
2.1.1 基本概念	(21)
2.1.2 放射源的概况	(24)
2.1.3 机器源的概况	(25)
2.2 γ 源	(25)
2.2.1 ^{60}Co 源和钴源辐照装置	(25)
2.2.2 ^{137}Cs 源	(27)
2.2.3 放射源危险分类	(28)
2.3 电子加速器	(28)
2.3.1 电子束的基本工作原理	(28)
2.3.2 电子加速器的分类	(29)
2.3.3 电子加速器的组成	(30)
2.3.4 加速器的危险分类	(31)
2.4 ^{60}Co γ 辐照装置与电子加速器性能比较	(32)
2.5 其他辐照装置	(33)

2.5.1 脉冲辐解装置	(33)
2.5.2 反应堆	(34)
2.5.3 中子源	(35)
2.6 小结	(36)
主要参考文献	(36)
思考题	(37)
第3章 电离辐射与物质的相互作用	(38)
3.1 带电粒子与物质相互作用	(39)
3.1.1 电离和激发	(39)
3.1.2 非弹性碰撞中带电粒子的能量损失	(41)
3.1.3 带电粒子在物质中的吸收	(44)
3.2 中子与物质相互作用	(47)
3.3 电磁辐射与物质相互作用	(48)
3.3.1 电磁辐射与物质相互作用概述	(48)
3.3.2 电磁辐射的能量损失过程	(48)
3.3.3 电磁辐射在物质中的吸收	(53)
3.4 物质的能量吸收	(54)
3.4.1 能量传递系数与能量吸收系数	(54)
3.4.2 介质内部吸收能量与深度的关系	(55)
3.5 小结	(56)
主要参考文献	(57)
思考题	(58)
第4章 辐射剂量学	(59)
4.1 基本概念	(60)
4.1.1 照射量和照射量率	(60)
4.1.2 吸收剂量和吸收剂量率	(61)
4.1.3 比释动能和比释动能率	(65)
4.2 剂量测量	(66)
4.2.1 量热法	(66)
4.2.2 电离室法	(67)
4.2.3 化学剂量计	(70)
4.2.4 固体剂量计	(77)
4.2.5 电子束辐照的剂量测定	(82)
4.3 辐射防护基本知识	(84)
4.3.1 辐射防护中专用的量	(84)
4.3.2 辐射生物效应	(88)
4.3.3 辐射防护的基本原则和方法	(90)
4.3.4 常规的辐射防护监测仪器	(94)
4.4 小结	(95)

主要参考文献	(97)
思考题	(98)
第 5 章 电离辐射中的瞬态产物	(99)
5.1 激发分子	(99)
5.1.1 激发分子的形成	(99)
5.1.2 激发分子的性质和反应	(101)
5.1.3 激发分子的敏化和猝灭作用	(108)
5.2 离子	(111)
5.2.1 离子的生成	(111)
5.2.2 离子的反应	(112)
5.3 电子	(119)
5.3.1 基本概念	(119)
5.3.2 次级电子的生成及其能量分布	(120)
5.3.3 低能电子的反应	(121)
5.4 自由基	(129)
5.4.1 自由基的生成	(129)
5.4.2 自由基的性质与结构的关系	(131)
5.4.3 自由基的反应	(133)
5.4.4 自由基的检定	(142)
5.5 小结	(150)
主要参考文献	(151)
思考题	(151)
第 6 章 脉冲辐解	(153)
6.1 概述	(153)
6.2 脉冲辐解装置	(156)
6.2.1 脉冲辐射源	(156)
6.2.2 检测系统	(158)
6.2.3 控制系统	(158)
6.2.4 数据存储与处理系统	(158)
6.3 脉冲辐解检测技术	(158)
6.3.1 溶液中常规光谱检测	(158)
6.3.2 其他检测技术	(159)
6.4 脉冲辐解研究方法	(161)
6.4.1 样品准备和剂量测定	(161)
6.4.2 实验环境的建立	(161)
6.4.3 脉冲辐解研究中的注意事项	(163)
6.4.4 脉冲辐解研究中的溶剂影响	(164)
6.4.5 脉冲辐解研究中的气氛影响	(164)
6.4.6 信噪比低时采取的措施	(164)

6.5 脉冲辐解实验数据分析	(165)
6.5.1 瞬态吸收光谱解析	(165)
6.5.2 激发分子和自由基的物理化学性质	(167)
6.5.3 脉冲辐解反应动力学分析	(168)
6.6 小结	(181)
主要参考文献	(182)
思考题	(182)
第7章 液态水和稀水溶液的辐射化学	(184)
7.1 液态水的辐射化学	(185)
7.1.1 液态水的辐解机理	(185)
7.1.2 研究自由基产物的方法和水化电子的发现	(188)
7.1.3 原初产物产额的确定	(193)
7.1.4 原初产物的性质和反应	(197)
7.2 无机物稀水溶液的辐射化学	(205)
7.2.1 硫酸亚铁溶液的辐解	(205)
7.2.2 硫酸铈溶液的辐解	(209)
7.2.3 无机物稀水溶液中自由基产额和分子产额的测定	(210)
7.3 有机物稀水溶液的辐射化学	(211)
7.3.1 甲酸稀水溶液的辐解	(211)
7.3.2 醇稀水溶液的辐解	(213)
7.3.3 碳水化合物稀水溶液的辐解	(215)
7.3.4 苯稀水溶液的辐解	(217)
7.4 小结	(219)
主要参考文献	(220)
思考题	(220)
第8章 有机物的辐射化学	(222)
8.1 有机物辐解的一般过程	(222)
8.2 烷烃的辐解	(225)
8.2.1 烷烃激发分子和偕离子对的研究	(225)
8.2.2 正己烷的辐解	(231)
8.2.3 环己烷的辐解	(232)
8.3 芳香烃的辐解	(236)
8.4 有机物体系的辐射保护和敏化作用	(238)
8.5 小结	(240)
主要参考文献	(240)
思考题	(241)
第9章 高分子辐射化学	(242)
9.1 辐射聚合	(243)
9.1.1 辐射聚合的反应机理	(244)

9.1.2 辐射聚合的主要方法	(252)
9.2 辐射接枝共聚	(255)
9.2.1 辐射接枝共聚的反应机理和方法	(256)
9.2.2 辐射接枝共聚的表征方法	(261)
9.2.3 影响辐射接枝共聚物接枝率的因素	(262)
9.3 聚合物的辐照效应	(263)
9.3.1 辐射交联	(264)
9.3.2 辐射降解	(272)
9.4 小结	(275)
主要参考文献	(276)
思考题	(277)
第 10 章 气体和固态无机物的辐射化学	(278)
10.1 概述	(278)
10.2 气体辐射化学	(279)
10.2.1 气体辐射化学的特点	(279)
10.2.2 单组分气体的辐解	(280)
10.2.3 多组分气体混合物的辐解	(292)
10.3 固态无机物辐射化学	(295)
10.3.1 辐射对固体性质和光学特性的影响	(295)
10.3.2 辐射对固体化学过程的影响	(300)
10.4 小结	(305)
主要参考文献	(305)
思考题	(306)
第 11 章 辐射化学的应用	(307)
11.1 辐射交联电线电缆和热收缩材料	(308)
11.1.1 辐射交联电线电缆	(308)
11.1.2 辐射交联热收缩材料	(313)
11.2 粉末橡胶的辐射制备及其应用	(314)
11.2.1 粉末橡胶研究和应用的历史及现状	(314)
11.2.2 超细粉末橡胶的辐射制备	(315)
11.2.3 超细全硫化粉末橡胶的应用	(320)
11.3 辐射生物效应的应用	(325)
11.3.1 基本原理	(325)
11.3.2 医疗及卫生用品的辐射灭菌	(329)
11.3.3 辐射灭菌工艺问题	(330)
11.3.4 食品的辐照效应	(330)
11.3.5 食品的辐射加工	(331)
11.4 纳米粒子的辐射合成	(334)
11.4.1 基本原理	(335)

11.4.2 金属纳米负载催化剂的辐射合成及其应用	(339)
11.5 小结	(341)
主要参考文献	(341)
思考题	(342)
附录	(343)
附录 1 γ 照射率常数 Γ 值	(343)
附录 2 各向同性点源 γ 射线减弱所需的屏蔽层厚度	(346)
附录 3 水化电子(e_{aq}^-)和 H 原子的反应速率常数	(350)
附录 4 $\cdot OH$ 自由基和 O^- 离子的反应速率常数	(354)
附录 5 常见瞬态物种在水溶液中的瞬态吸收光谱	(357)
附录 6 某些物理常数和单位换算	(360)

第 1 章 绪 论

-
- 1.1 辐射化学的内容和特点
 - 1.2 辐射化学与其他学科的关系
 - 1.3 辐射化学学科的发展
 - 1.4 辐射化学的应用简介
 - 1.5 学习辐射化学的意义和目的
 - 1.6 小结
-

1.1 辐射化学的内容和特点

辐射化学(radiation chemistry)这个名称是 1942 年由美国伯顿(Burton M)提出的,在此之前,由于它和放射化学(radiochemistry)学科有着密切的关系,例如(n, γ)反应^①产生的反冲原子核具有较高的能量,它在介质中减速时使周围的分子(或原子)电离和激发产生辐射化学效应。在使用和储存放射性核素及其标记化合物时也常伴有辐射化学效应,因此人们把辐射化学作为放射化学的一个分支。实际上,辐射化学和放射化学两者无论在基础理论或在研究目标方面都是不同的。放射化学是研究放射性核素的化学行为的化学分支学科;辐射化学则是研究电离辐射与物质相互作用所产生的化学效应的化学分支学科。1961 年,美国辐射化学之父林德(Lind S C)对辐射化学进行了定义:“Radiation chemistry is the science of the chemical effects brought about by absorption of ionizing radiation.”因此,辐射化学是研究物质吸收电离(高能)辐射后所引起的化学效应的科学。这里电离辐射(ionizing radiation)指能导致中性物质分子或原子电离的辐射。在辐射化学研究中,常用的电离辐射有:①波长小于 30 nm(即能量相当于 41.3 eV)的电磁辐射^②;②高能荷电粒子(电子、质子、氦核、反冲核以及高能核分裂碎片等);③快中子;④放射性物质核衰变放出的 α 、 β 、 γ 射线。这些辐射具有的能量远大于原子(分子)的电离能(约 5~25 eV),它们作用于物质时,致使原子或分子电离和激发,所以电离辐射也称高能辐射。电离辐射在物质中产生的离子和激发分子在化学上是不稳定的,会迅速转变为自由基和中性分子,并引起复杂的化学变化。辐射化学的任务就是,研究体系中所发生的化学变化并把它们分类;研究这些变化与

① (n, γ)反应:指中子辐射俘获,即中子被靶核俘获,发射一个或数个 γ 光子的过程。

② 电磁辐射(electromagnetic radiation):是以电磁波或光子形式传递能量的方式。包括致电离的电磁辐射(如 X 和 γ 射线)和非电离辐射[如微波、可见光、无线电波、紫外线辐射(除非常短的波长以外)]。因此,电磁辐射与电离辐射含义有交叉,也有区别。

环境的关系以及了解为什么产生这类变化等等。目前已经知道的辐射诱导的化学变化主要有：辐射分解，辐射合成，辐射聚合，辐射降解、交联以及辐射氧化还原，氢化和异构化等，这些化学过程将在本书的其他章节中给予详细介绍。

辐射化学的特点如下：

(1) 辐射化学体系中，电离辐射给反应体系提供能量。因此，必须有辐射源或者辐射装置。第2章将具体介绍辐射化学中经常使用的辐射源和辐射装置。

目前跟电离辐射有关的仪器或设施通常采用三角三叶形警示标志[图1.1(a)]。2007年2月15日一个新的电离辐射警示标志出台，以作为传统的三角三叶形国际辐射标志的补充。该标志由辐射波、骷髅头加交叉的股骨图形，以及一个奔跑的人形组成[图1.1(b)]。国际原子能机构(IAEA)和国际标准化组织(ISO)启用上述新标志的目的是，帮助减少大型辐射源事故性照射造成的不必要死亡和严重伤害。新标志旨在警示任何地方的任何人注意靠近大型电离辐射源的潜在危险，这是在全世界11个国家实施的一个为期5年的项目所取得的成果，目的是确保其“危险-远离”的信息非常清晰，并为所有人所理解。



图 1.1 电离辐射的警示标志：(a) 常用标志；(b) 补充标志

(2) 高度的学科交叉性。由于辐射化学是研究电离辐射与物质的作用，因此不仅需要了解辐射物理、放射化学的相关知识，对于不同物质还需要了解物质的特征和反应，比如高分子科学、无机化学和有机化学等相关知识。此外，辐射化学是辐射生物学、辐射医学的基础，只是研究的观点、方法和直接研究的对象有所不同。辐射化学是生命力很强的边缘学科之一，它与辐射物理、放射化学、光化学、化学反应动力学、高分子化学、辐射生物学以及放射医学等领域都有着密切关系。

(3) 反应体系非常复杂。由于电离辐射的能量可以使中性物质发生电离和激发，选择性差，所以体系中的所有物质在电离辐射作用后都可以发生反应，导致辐照后产物种类繁多、复杂。

(4) 与光化学的关系更为密切。这一点将在1.2.3节中给予详细讨论。

1.2 辐射化学与其他学科的关系

1.2.1 与一般化学的区别

辐射化学必须有辐射源，比如放射性核素源和电子加速器等辐照装置，具体内容将在第2章进行详细介绍。而且研究辐射化学的初、次级过程，要求有许多新技术和设备，比如激光光解装置和脉冲辐解装置等，该设备的原理及其应用将在第6章进行详细介绍。此外，衡量辐射

化学变化的量,一般采用辐射化学产额或者 G 值表示。这里 G 值定义为物质每吸收 100 eV 能量在物质中所引起化学变化的分子数、离子数、自由基数或电子数等,单位为个数 $\cdot 100\text{ eV}^{-1}$ 。^① 辐射化学产额的国际(SI)单位为 $\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ 。辐射化学产额国际单位与 G 值定义单位的换算关系为 $1\text{ 个数} \cdot 100\text{ eV}^{-1} = 1.036 \times 10^{-7}\text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ 。

1.2.2 与放射化学的区别

放射化学(radiochemistry)是研究放射性元素及放射性同位素的化学变化,即研究与放射性核素性质变化有关的科学。所研究的物质都具有放射性。

辐射化学(radiation chemistry)是研究核外电子变化的科学,即研究物质与电离辐射相互作用后产生的化学效应的科学。辐射化学由于来源于放射化学学科,研究过程中也需要了解放射化学的知识,涉及剂量的探测和辐射防护。通常所研究的物质不具有放射性。

1.2.3 与光化学的区别

辐射化学的发展除了与放射化学有关外,与光化学有着更加密切的关系,辐射化学的许多理论都是建立在光化学研究的基础之上的。这两门学科之间存在着许多共同点,例如体系吸收能量后产生激发分子和自由基中间产物,有类似的次级反应等,因此辐射化学和光化学之间没有真正的界限,从某种意义上讲,可以把辐射化学看做是光化学的一个分支。但是,习惯上把光谱的紫外区和可见光区中波长较长(即能量较低)的电磁辐射与物质相互作用引起的化学变化称为光化学,而将能量大于约 40 eV 的电磁辐射产生的化学效应归入辐射化学。图 1.2 为电磁辐射波谱。对于光谱紫外区和可见光区中波长较长的电磁波,它们的能量与原子、分子的电子激发能是同一量级(表 1.1),因此它们被物质吸收时主要使物质的原子或分子激发:



式中, $*$ 表示原子或分子处于电子激发状态。由(1-1)反应式产生的激发分子引起的化学变化构成了光化学反应。由图 1.2 和表 1.1 可知,电磁辐射包括电离辐射和非电离辐射,电离辐射与物质的作用就涉及辐射化学,而 $150 \sim 800\text{ nm}$ 波长的电磁辐射与物质的作用就涉及光化学。

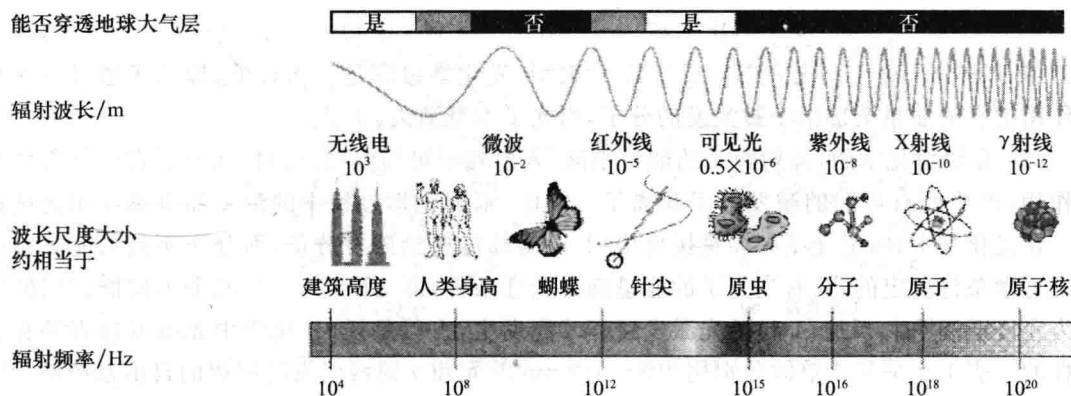


图 1.2 电磁辐射波谱

(摘自 <http://zh.wikipedia.org/wiki/>)

^① G 值的单位在早期书和文献中常被略去不写。本书中为了方便讨论,在描述 G 值时省去单位,仅以数字显示。

表 1.1 电磁辐射的能量

电磁辐射	波长/nm	频率/Hz	能量/eV	备 注
可见光区	760~400	$(3.95\sim7.50)\times10^{14}$	1.63~3.1	光化学范围
近紫外区	≈300	≈ 1.00×10^{15}	4.1	
远紫外区	≈200	≈ 1.50×10^{15}	6.2	
舒曼紫外区*	≈150	≈ 2.00×10^{15}	8.2	
极紫外线	121~10	≈ $(0.3\sim3)\times10^{16}$	10.2~124	辐射化学范围
长波 X 射线	≈30.0	1.00×10^{16}	41.3	
短波 X 射线	≈0.100	3.00×10^{18}	12 377	
γ 射线	≈ 1.00×10^{-3}	3.00×10^{20}	1 237 705.6	

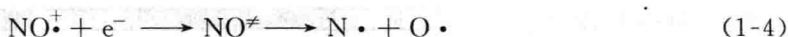
* 舒曼紫外区(120~200 nm):1893 年,德国物理学家维克托·舒曼发现,低于 200 nm 的紫外线辐射会被空气强烈地吸收,称之为真空紫外线(VUV)。因此,舒曼紫外区也称为真空紫外区。

由于辐射化学和光化学所用的能量不同,因此两者也存在很多差别。这些差别主要由于引发反应的辐射能不同,导致能量吸收的初级物理过程和化学过程不同,以及原初化学粒种的性质及其空间分布不同。差别主要表现在以下几方面:

(1) 辐射化学中常用入射粒子的能量很高(keV~MeV),其值远大于原子和分子的电离能(5~25 eV,如 H_2 , 15.4 eV; CH_4 , 13.07 eV; He, 24.58 eV)及化学键能(2~10 eV),因此它与物质相互作用时,不仅可使物质的分子激发,而且可使物质的分子电离,形成正离子和电子。一个入射粒子损失其全部能量,可使许多分子电离和激发,例如能量为 1 MeV 的电子在气体中损失它的全部能量,可产生约 3×10^4 离子和约两倍于此值的激发分子。显然,在辐射化学中,激发和电离过程是同等重要的。由于光化学中光子的能量接近于分子的电子激发能,因此能量吸收的初级物理过程主要为激发过程。在某些情况下,如双光子作用时,也伴有光电离过程,例如用汞弧光(183.2 nm)照射 NO 分子,主要为光激发解离。



但若用 123.0~140.0 nm 或小于 123.0 nm 的紫外线照射时,则可发生光电离过程。



NO^* 表示该分子处于高激发态。反应(1-1)表明,光化学过程是一次性的,即光子通过一次相互作用把它的能量全部给予被激发的分子,而光子本身消失。

(2) 在辐射化学中,入射粒子的能量很高,入射粒子可与路径上的任何分子在任何部位发生作用,产生所有可能的激发分子和离子。因此,辐射化学过程中的激发和电离作用无选择性。在光化学中,入射光子的能量按反应(1-1)全部传递给激发分子,而分子所处的能态是由量子力学条件决定的,只有当光子的能量满足跃迁条件(即 $\Delta E = h\nu$),且两个不同能态间的跃迁为允许跃迁^①时,反应(1-1)的光激发过程才能发生,也就是说,光化学中光激发过程是有选择性的。表 1.2 是某些单体分别用 303~313 nm 的光和 γ 射线引发时测得的自由基产额。辐射化学中测得的自由基产额用 G 值表示,而光化学中的自由基产额用光量子产额^② ϕ 来表示。

① 允许跃迁,跃迁概率大,吸收强度高;禁阻跃迁,跃迁概率小,吸收强度弱,甚至观察不到。

② 光量子产额:又称量子产率(quantum field),衡量一个光量子引发指定物理或化学过程的效率,即引发指定物理或化学过程的速率与吸收光子的速率之比。

比较表 1.2 中的自由基产额可以看出,用 γ 射线引发时,自由基产额受单体结构的影响远比用紫外光引发时小,即光化学过程中光吸收具有选择性。在表中所列的单体中,甲基丙烯酸甲酯对该范围的光选择性吸收最强。如果选用单色光,则在体系的某一组分上可产生单一的电子激发态,因此通过选择光的波长可得到所希望的激发态。

表 1.2 一些单体和光、 γ 射线作用后得到的自由基产额

单 体	G 值	相对值	ϕ	相对值
苯乙烯	0.6	1	0.001	1
甲基丙烯酸甲酯	4.0	7	0.12	120
乙酸乙烯酯	8.0	13	0.003	3
丁酸乙烯酯	4.8	8	—	—

* G 为辐射化学产额(个数 $\cdot 100 \text{ eV}^{-1}$); ϕ 为量子产额(自由基数 $\cdot$ 吸收单位光子 $^{-1}$)。

(3) 辐射化学过程和光化学过程产生的活性粒子种类及在空间的分布不同(图 1.3)。辐射化学过程中除入射粒子作用于物质引起分子激发和电离外,原初电离作用产生的次级电子往往具有足够的能量,它们在穿过物质时也可使物质分子激发和电离,所以辐射与物质相互作用的原初过程导致沿着入射粒子的径迹产生像一串葡萄似的、一组组紧挨在一起的激发分子和离子的群团,这些物种不稳定,会继续反应生成自由基等。因此,在辐射化学中产生的活性粒子包括离子、电子、激发分子和自由基,它们主要集中在入射粒子的径迹周围[图 1.3(a)],在体系中分布不均匀。而在光化学研究的体系中,主要生成激发分子,而且可与光量子发生作用的分子或原子在统计意义上是均匀分布的,因此光激发过程完全是一个随机过程,形成的激发分子基本上也是均匀分布的[图 1.3(b)],它的浓度很低,只能与周围正常的分子作用。

光化学中形成的激发分子的性质可从光谱研究得到。在辐射化学中,除了快电子可以产生光化学上允许的激发态以外,慢电子、离子的中和过程都可导致三重激发态,这些激发分子的性质还不是很清楚。辐照过程中还常常形成负离子,因此,辐射化学过程比光化学过程复杂得多。

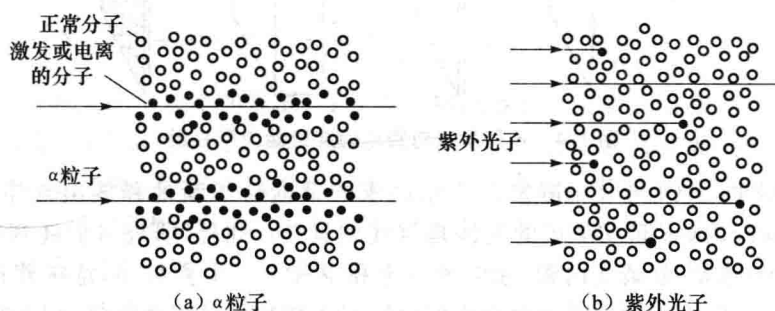


图 1.3 辐射化学过程和光化学过程产生的活性粒子在空间的分布

(4) 由于辐射化学过程中激发和电离作用是非选择性的,辐射能主要由溶剂分子吸收(当溶质浓度不太高时)。在光化学中光吸收是选择性的,因此通常是溶质分子吸收能量。

总之,辐射化学是生命力很强的边缘学科之一,它与辐射物理、放射化学、光化学、化学反应动力学、高分子化学、辐射生物学以及放射医学等领域都有密切的关系。

1.3 辐射化学学科的发展

1.3.1 辐射化学发展历史

由于辐射化学是从放射化学中发展出来的一门新学科,所以要了解辐射化学的发展历史,就离不开放射化学的发展史。

1. 早期阶段(1895—1942)

著名科学家居里夫妇(Curie M & Curie P)继德国科学家伦琴(Röntgen W C)于1895年发现了X射线和法国科学家贝克勒尔(Becquerel A H)发现放射性现象之后,从沥青铀矿中发现了钋Po和镭Ra,并分离得到了一定量的镭,为辐射化学研究提供了最早的辐射源。因此,早期工作主要集中在以镭为辐射源,对气体的辐射化学研究上,对水溶液研究得较少,且主要是现象观察和定性研究。

1899—1900年,英国科学家卢瑟福(Rutherford E)对铀进行研究,提出了两种类型的射线:一是 α 射线,当时不清楚其特性;二是 β 射线,表现为阴极射线电子。法国维拉德(Villard P V)同样对铀进行了研究,发现了与 α 、 β 射线不同,具有很强穿透能力的射线,命名为 γ 射线。至此,3种射线被发现,并成为辐射化学中主要的电离辐射源。目前这3种射线已经研究得比较清楚, α 射线是氦核流, β 射线是高速的电子流, γ 射线是穿透力极强的光子流。它们穿透物质的能力有所不同,如图1.4所示。对比3种射线, α 射线用一张纸就可以阻挡; β 射线可以穿透纸,但被铝板所阻挡; γ 射线穿透力最强,可以穿过混凝土墙,但可以用铅来阻挡。有关电离辐射与物质的相互作用过程将在第3章进行介绍。

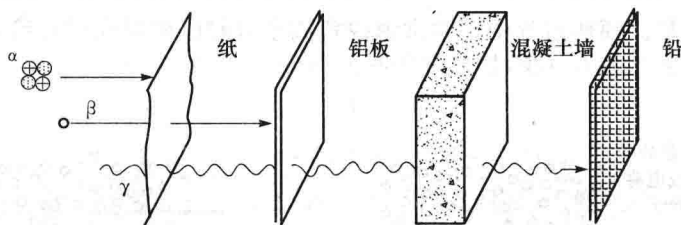


图 1.4 不同射线对物质的穿透能力示意图

在这段时期里,1901年Curie发现含结晶水的镭盐会不断地释放出气体,1902年英国Ramsay W S和Soddy F证实生成的气体是氢气和氧气。此外,研究者们还观察到辐照后玻璃变色、照相底板感光、红磷变白磷、水溶液冒泡和空气中产生臭氧等,意味着辐射化学在19世纪末已经诞生。但人们对这些现象产生的原因一无所知。美国林德(Lind S C)对早期辐射化学的研究作出了重要贡献,被认为是美国辐射化学之父。他广泛研究了 α 射线对气体的作用,1912年发现在 α 射线的辐照下,简单气体物质可转变为气体混合物。碳氢化合物辐照后转变成比母体化合物分子量^①大(或小)的碳氢化合物的混合物。他强调,这些变化与 α 粒子在气体中的电离作用有关。1910年,Lind通过研究 α 射线在气体中产生的离子对数目和发生

① 分子量:全称为相对分子质量。另外,本书亦将相对原子质量简称为原子量。