

The background of the cover is a textured, brownish-orange color. Scattered across this background are several faint, stylized atomic symbols, each consisting of a central nucleus with three elliptical orbits around it. These symbols are positioned in the corners and between the main text blocks.

高等学校试用教材

辐射化学

(初 版)

吴季兰 戚生初 主编

原子能出版社

高等学校试用教材

辐 射 化 学

(初 版)

吴季兰 戚生初 主编
盛怀禹 审校

原 子 能 出 版 社

京新登字077号

内 容 简 介

本书介绍了电离辐射在介质中引起的物理化学变化及动力学过程。全书共十章。第一章概述辐射化学发展史、目前进展及应用。第二、三章讲述辐射源、射线与物质的相互作用、辐射剂量及其测定。第四章介绍短寿命中间产物——电子、离子、激发分子和自由基的生成、性质和反应。第五章讨论辐射分解动力学。后五章分别介绍固态无机物的辐射效应，气体、水和水溶液、有机物和高分子的辐射化学。

本书兼顾了理论基础与实际应用，可作为辐射化学和辐射工艺等研究生和本科大学生的教材，高等院校有关专业师生的参考书，并可供辐射化学及辐射工艺研究人员参考。

☆ ☆ ☆

本书由盛怀禹主审，经放射化学与核化工教材委员会于1990年5月由汪忠明主持召开的审稿会审定，同意作为高等学校试用教材。

高等学校试用教材

辐 射 化 学

(初版)

吴季兰 戚生初 主编

盛怀禹 审校

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

国防科工委印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本 787×1092 1/16 ·印张 18·字数 432 千字

1993年 6 月北京第一版·1993年 6 月北京第一次印刷

印数 1—1000

ISBN7-5022-0728-7

TL·456(课)定价: 8.40元

前 言

1960年在北京大学首次开设辐射化学课程，在全国教师和科技工作者进修班讲授，后来，辐射化学被列为北京大学放射化学专业专门化课程，并开始培养研究生。目前全国已有8所高等学校及研究生院为大学生或研究生开设辐射化学课程，并为此设有3个博士点。改革开放以来，我国辐射加工工艺产业发展较快，全国有100余个单位从事与辐射化学、辐射加工工艺有关的生产和研究。为了在高等学校培养这方面的人才，1984年决定编写《辐射化学》教材，并于当年6月，由原核工业部教育司组织审定了其编写提纲，本书就是根据此提纲和我们近30年的教学和科研经验编写而成的。本书可作为辐射化学、高分子辐射化学等研究生和本科大学生的必修课教材，也可作为有关专业大学生选修课教材和有关辐射加工工艺人员的培训教材。全书共分十章，作为大学生教材时，可选用其中绪论，射线与物质相互作用，辐射剂量学，短寿命中间产物——电子、离子、激发分子和自由基，水和水溶液的辐射化学五章。本书还可作为选修其它交叉学科如光化学、化学动力学、辐射生物学等课程的大学生的参考书。

本教材侧重于基本概念和辐射化学反应的一般内容的讨论，对某些重点章节则作了较深入的理论探讨，如“热”电子的慢化过程、溶剂化电子、辐解动力学等。在辐射加工工艺方面，适当介绍了一些实际应用的内容。

讲授本教材前，学生需学习过无机化学、分析化学、有机化学、物理化学和原子核物理导论等课程。作为大学生教材时，约需40学时；作为研究生教材时，约需72学时，均应采用重点讲授的方法。

本书由吴季兰、戚生初主编，由中国科学院上海有机化学研究所盛怀禹审校。第一、二、三、四章由吴季兰、戚生初合作编写，第五章由吴季兰、魏根栓合作编写，第六、七、八章由戚生初编写，第九章由吴季兰编写，第十章由哈鸿飞编写。

本书承蒙北京师范大学陈文琇教授，中国原子能科学研究院童天真副研究员，中国计量科学研究院李承华副研究员审阅并提出宝贵意见；在编写过程中，曾立民对本书稿进行了核对，作者在此一并表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

1991年3月

目 录

第一章 绪 论

第一节 辐射化学及其研究对象	(1)
第二节 辐射化学与其它学科的关系	(1)
第三节 辐射化学发展简史	(3)
第四节 研究辐射化学的意义	(6)
第五节 辐射化学进展现状	(7)
一、短寿命中间产物的研究及其现状	(7)
二、与生物相关物质的辐射化学研究	(9)
三、应用辐射化学的研究	(10)
参考文献	(12)

第二章 射线与物质相互作用

第一节 辐射源	(13)
一、放射性核素源	(13)
二、机器源	(15)
三、脉冲辐解装置	(16)
四、反应堆和中子源	(17)
第二节 射线与物质相互作用的一般过程	(17)
一、热力学过程	(17)
二、电离和激发过程	(18)
第三节 荷电粒子与物质相互作用	(20)
一、非弹性碰撞中荷电粒子的能量损失	(21)
二、径迹形状和活性粒种分布与辐射化学效应	(22)
第四节 电磁辐射与物质相互作用	(25)
一、能量损失过程	(25)
二、指数衰减规则与吸收系数	(29)
第五节 介质吸收能量	(30)
一、能量传递系数与能量吸收系数	(30)
二、介质内部吸收能量与深度的关系	(32)
第六节 中子与物质相互作用	(32)
参考文献	(33)

第三章 辐射剂量学

第一节 基本概念和单位	(34)
一、吸收剂量和吸收剂量率	(34)

二、X或 γ 射线的照射量和照射量率	(35)
第二节 剂量的测定方法	(38)
一、量热计	(38)
二、用电离室测量介质中X或 γ 射线的吸收剂量	(39)
三、化学剂量计	(41)
第三节 测量辐射剂量的其它方法	(46)
参考文献	(52)

第四章 短寿命中间产物——电子、离子、激发分子和自由基

第一节 电子	(53)
一、次级电子的生成及其能量分布	(53)
二、低能电子的性质和反应	(54)
第二节 离子	(66)
一、离子的生成	(66)
二、离子的反应	(66)
第三节 激发分子	(74)
一、激发分子的形成	(74)
二、激发分子的性质和反应	(75)
三、敏化和猝灭作用	(81)
第四节 自由基	(84)
一、自由基的生成	(84)
二、自由基的性质与结构的关系	(87)
三、自由基反应的特性和影响自由基反应的因素	(89)
四、自由基反应	(90)
五、自由基的检定	(98)
参考文献	(100)

第五章 辐射分解动力学

第一节 单分子和准一级双分子反应	(101)
一、单分子反应	(101)
二、准一级反应	(105)
第二节 脉冲辐解的动力学方程	(106)
一、一级和准一级反应	(106)
二、双分子二级反应	(107)
三、并发的一级及二级反应	(108)
第三节 竞争反应动力学	(109)
第四节 稳态近似处理	(112)
第五节 化学法研究辐射化学过程机理	(117)
参考文献	(121)

第六章 固态无机物的辐射效应

第一节 结构缺陷及其对固体性质的影响	(122)
第二节 光学特性变化	(125)
第三节 辐射对固体化学过程的影响	(127)
一、化学分解	(127)
二、固-固相反应	(129)
三、辐射对固体催化活性的影响	(129)
参考文献	(131)

第七章 气体的辐射化学

第一节 气体辐射化学的特点	(132)
第二节 单组分气体的辐解	(133)
一、氢	(133)
二、氧	(135)
三、水蒸气	(136)
四、氮化合物	(138)
五、二氧化碳	(140)
六、甲烷	(142)
七、乙烯	(144)
第三节 多组分气体混合物的辐解	(146)
一、CO-H ₂ 气体混合物	(146)
二、含 NO _x 和 SO ₂ 的烟道气	(149)
三、CH ₄ , NH ₃ , H ₂ O 等气体混合物的辐解	(151)
第四节 电子在气体分子上的附着反应	(152)
一、O ₂	(152)
二、N ₂ O	(153)
三、H ₂ S 体系中的电子附着过程	(154)
参考文献	(155)

第八章 水和水溶液的辐射化学

第一节 液态水的辐射化学	(156)
一、液态水的辐解机理	(156)
二、研究中间自由基产物的方法和水化电子的发现	(160)
三、中间产物的产额	(164)
四、中间产物的性质和反应	(167)
第二节 无机化合物稀水溶液的辐射化学	(174)
一、硫酸亚铁溶液的辐解	(175)
二、硫酸铈溶液的辐解	(178)
三、稀水溶液中自由基产额和分子产额的测定	(179)
第三节 有机物稀水溶液的辐射化学	(181)

一、甲酸稀水溶液的辐解	(182)
二、醇稀水溶液的辐解	(183)
三、醛、酮稀水溶液的辐解	(185)
四、碳水化合物(或糖类)稀水溶液的辐解	(187)
五、氨基酸稀水溶液的辐解	(189)
六、苯稀水溶液的辐解	(195)
第四节 浓水溶液的辐射化学	(196)
一、一般特征	(196)
二、溶质对液态水辐解基本过程的影响	(197)
参考文献	(198)

第九章 有机物的辐射化学

第一节 有机体系辐解的一般过程	(199)
第二节 脂肪烃的辐解	(202)
一、饱和烃的辐解	(202)
二、烷烃激发分子和离子对的研究	(204)
三、环己烷的辐解	(208)
四、烯烃的辐解	(212)
第三节 芳香烃的辐射稳定性和能量转移	(214)
一、芳香烃的辐射稳定性	(214)
二、能量转移和辐射保护作用	(216)
第四节 醇和醚的辐解	(217)
一、醇	(217)
二、醚	(222)
第五节 有机卤代物	(223)
一、脂肪族卤代物的辐射稳定性	(223)
二、多卤代烷烃的辐解	(225)
第六节 羰基化合物, 羧酸及酯的辐解	(229)
一、酮	(229)
二、酸与酯	(232)
参考文献	(234)

第十章 高分子辐射化学

第一节 辐射聚合	(235)
一、辐射聚合梗概	(235)
二、辐射聚合机理	(235)
三、辐射聚合的基本方法	(243)
第二节 辐射接枝共聚	(249)
一、辐射接枝共聚梗概	(249)
二、辐射接枝的基本方法	(249)
三、辐射接枝技术的应用	(255)

第三节 聚合物的辐射交联与降解..... (256)
一、聚合物的辐照效应 (256)
二、辐射交联的表征方法 (258)
三、辐射交联的若干规律 (259)
四、辐射交联的反应机理 (261)
五、影响辐射交联的因素 (263)
六、辐射交联的工业应用实例 (266)
七、辐射降解 (268)
参考文献..... (270)
附录 (271)

第一章 绪 论

第一节 辐射化学及其研究对象

辐射化学这个名称是1942年由M. Burton 提出的,在此之前,由于它和放射化学学科有着密切的关系,例如 (n, γ) 反应产生的反冲原子核常具有较高的能量,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。在辐射化学研究中,常用的电离辐射有:(1)波长小于30nm(即能量相当于41.3eV)的电磁辐射;(2)高能荷电粒子(电子,质子,氘核,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5~25eV),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,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,辐射降解以及辐射氧化还原,氢化和异构化等,这些化学过程将在以后的章节中介绍。

第二节 辐射化学与其它学科的关系

辐射化学的发展除了与放射化学有关外,与光化学也有着密切的关系,辐射化学的许多理论是建立在光化学的研究基础上的。这两门学科之间存在着许多的共同点,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,可以把辐射化学看作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40eV的电磁辐射产生的化学效应归入辐射化学。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(见表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



*表示原子或分子处于电子激发状态。由(1-1)反应式产生的激发粒子引起的化学变化构成了光化学反应。

由于辐射化学和光化学选用的能量不同,因此两者也存在着某些基本的差别,这些差别主要起因于引发反应的辐射能不同,从而引起能量吸收的一级物理过程和化学过程不同,以

表1-1 电 磁 辐 射 的 能 量

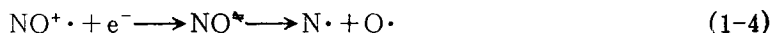
电 磁 辐 射	波长(nm)	频 率(c/λ)	能 量(eV)	备 注
可见光谱区	760~400	$3.95\sim7.50\times10^{14}$	1.63~3.1	光化学 范 围
近 紫 外 区	≈ 300	$\approx 1.00\times10^{15}$	4.1	
远 紫 外 区	≈ 200	$\approx 1.50\times10^{15}$	6.2	
舒曼紫外区	≈ 150	$\approx 2.00\times10^{15}$	8.2	
长波 X射线	≈ 30.0	1.00×10^{16}	41.3	辐射化 学范围
短波 X射线	≈ 0.100	3.00×10^{18}	12377	
γ 射 线	$\approx 1.00\times10^{-3}$	3.00×10^{20}	1237705.6	

及原初化学粒种的性质及其空间分布的不同。这些差别主要表现在以下几个方面：

1. 辐射化学中常用的入射粒子的能量很高 (keV~MeV 量级)，其值远大于原子和分子的电离能 (5~25eV，如 H_2 ，15.4eV； CH_4 ，13.07eV；He，24.58eV) 和化学键能 (2~10eV)，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 1MeV 的电子在气体中损失它的全部能量，可产生 $\approx 3\times10^4$ 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，因此能量吸收的一级物理过程主要为激发过程。在某些情况下，也伴有光电离过程，例如用汞弧光 (183.2nm) 照射 NO 分子，主要为光激发解离



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



NO^* 表示该分子处于高度激发态。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是无选择性的。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 ($\Delta E = h\nu$) 且两个不同能态间的跃迁为允许跃迁时，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 是某些单体用 303~313nm 的光和 γ 射线引发时测得的自由基产额。比较表 1-2 中的自由基产额可以看出，自由基产额受单体结构的影响用 γ 射线引发时，远比用紫外光引发时小，也就是说光化学过程中光吸收是有选择性的。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 某些单体在光和 γ 射线作用下得到的自由基产额

单 体	G	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 酯	4.8	8	—	—

G ——辐射化学产额 (自由基数/100eV); ϕ ——光量子产额 (自由基数/吸收单位光子)。

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是不同的 (见图 1-1)。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, 这些离子和激发分子的群团称为刺迹 (spur) 或云团 (blob)。因此

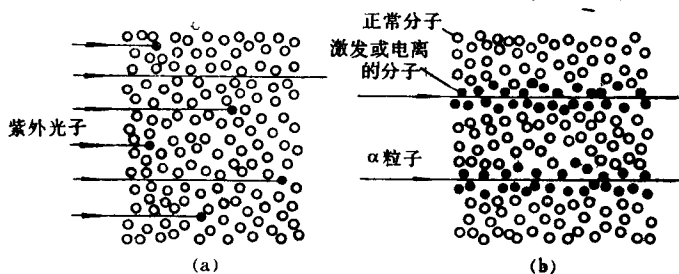


图 1-1 辐射化学过程和光化学过程产生的活性粒子在空间的分布
(a) ——紫外光子; (b) —— α 粒子。

在辐射化学中活性粒子 (包括离子, 激发分子和自由基) 集中在入射粒子的径迹周围 (见图 1-1b)。在光化学研究的体系中, 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 1-1a), 它的浓度很低, 只能与周围正常的分子作用。

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。

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通常是不很清楚的。辐照过程还常常形成负离子, 因此, 辐射化学过程比光化学过程复杂得多。

由于电离辐射常使稳定分子转变为自由基, 而自由基反应常用动力学的基本概念来描述。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关系。

第三节 辐射化学发展简史

要了解辐射化学的发展历史, 就必须追溯到居里夫人的杰出工作, 她继 Röntgen 发现 X 射线和 Becquerel 发现放射性现象之后, 从沥青铀矿中发现了 Po 和 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。

辐射化学的早期阶段，镭是主要的辐射源，因此早期工作主要集中在气体研究上，对水溶液研究得较少，且主要是现象观察和定性研究。

Lind 对早期辐射化学的研究作出了重要贡献。他广泛研究了 α 射线对气体的作用，发现在 α 射线的影响下，简单气体物质可转变为气体混合物；碳氢化合物可被转变成比母体化合物分子量大（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化学变化的分子数之间的关系，首先用离子对产额定量表示气体中引起的辐射化学效应。离子对产额定义为 M/N ，其中 M 是体系中变化（消失或生成）的气体分子数， N 为形成的离子对数目。

随着研究进入定量阶段，辐射化学的早期理论得到了发展，其中有 Lind 和 Mund 的离子群理论、早期的激发分子和自由基理论等。离子群理论认为体系中产生的离子可借极化力与周围的一些中性分子作用形成离子群，当它被另一个带相反电荷的离子或离子群中和时，中和能在离子群中的分子之间平均分配，这样离子群中所有分子都将能参加化学反应，因此变化的分子数与离子群的大小有关。

离子群理论可满意地解释许多体系的离子对产额为什么大于 1。离子群理论认为，化学反应是由体系中形成的离子引起的，但是后来的工作对此提出了异议。Eyring, Hirschfelder 和 Taylor 认为，形成较大的离子群在理论上是不可能的，他们注意到了气体中形成一对离子对所需的平均能量 (W) 比质谱计测得的气体的第一电离势 (I) 大 (W 约为 I 的两倍，见表 1-3)，因此他们提出，过剩的能量 ($W-I$) 用于激发分子，激发分子的分解及离子的中和过程可以生成自由基或原子，它们在某些体系中可以引起链反应而导致较高的产额。Essex 的工作直接证明了激发分子和自由基存在，他和其同事研究了电场对 α 射线诱发的气体反应的影响。根据离子群理论，在电场存在时，离子中和过程将会消失或减弱，这样看来，电场对化学产额有较大的影响。但事实上，电场对化学产额没有显著影响。这意味着离子（或离子群）不是引起化学变化的唯一活性粒子，反应也可由激发分子和自由基引起。

表 1-3 一些气体的平均电离功和第一电离势

物 质	平均电离功 W (eV)	第一电离势 I (eV)
He	44.4	24.6
Kr	24.1	14.0
H ₂	36.7	15.2
CO ₂	34.4	13.8
C ₂ H ₄	28.0	10.5
N ₂	34.4	13.8

20 世纪 20 年代，医用 X 射线机的研制成功为辐射化学研究提供了穿透能力较强，更适于液体和固体研究的辐射源。随着 X 射线用于医疗，X 射线的生物效应的研究工作得到发展，从而促进了水和水溶液辐射化学的研究。这阶段，Fricke 的工作对水和水溶液辐射化学的发展起着重要的作用，他研究了许多无机和简单有机水溶液体系，发现照射过程中存在着氧化还原反应，并据此于 1929 年提出将硫酸亚铁体系作为测定 X 射线的剂量计。

用离子对产额 (M/N) 来定量表示液相中的辐射化学效应时遇到了困难，因为在液相中

形成的离子对数目是不清楚的。由于体系吸收的能量可以准确测量(如用硫酸亚铁剂量计),因此用能量产额 G 替代离子对产额是方便的。 G 值定义为体系中吸收100eV能量所变化(形成或破坏)的分子数。 $G(x)$ 表示体系每吸收100eV能量生成产物 x 的分子数; $G(-x)$ 表示体系每吸收100eV能量,物质 x 分解的分子数。 $G(x)_\alpha$ 表示用 α 射线照射时形成产物 x 的产额。 G 和 M/N 有下列关系

$$G = (M/N) \times (100/W) \quad (1-5)$$

若 W 值近似地取33.85eV,则

$$G \approx 3M/N \quad (1-6)$$

在法定计量单位中,体系吸收能量用J表示,变化的分子数用mol表示。因此 G 的法定计量单位为mol/J。

1942年以后,核事业迅速发展,各种粒子加速器和反应堆相继建立,为辐射化学研究提供了供各种目的使用的强大辐射源,其中值得一提的是反应堆,它对开展辐射化学研究提供了方便,廉价和高比活度的放射性核素源,为推广辐射化学研究打下了基础。各种实验技术(如核素标记技术、电子自旋共振技术、质谱、红外光谱、核磁共振技术以及色谱技术等)和其它学科(如光化学和化学动力学等)的进展,使辐射化学研究进入了一个新阶段。另一方面,核事业迅速发展又向辐射化学家提出了许多需要迫切解决的问题,例如辐射损伤问题(包括反应堆内部元件的辐射损伤,核燃料后处理过程中萃取剂的辐射损伤以及生命系统的辐射损伤等);抗辐射材料的研究以及巨大的辐射能的利用等等。所有这些使得辐射化学无论在基础理论方面的研究还是在辐射工艺方面的研究都取得了飞速的发展。60年代中,脉冲技术的发展为研究短寿命中间产物的吸收光谱和衰变动力学创造了条件,使我们能看到在微秒或更短的时间标度内所产生的过程,加强了辐射化学基础理论的研究。例如,在此之前,许多研究者(如Allen, Czapski等)曾指出,水和水溶液的辐解,除了产生氢原子以外,还产生一种带单位负电荷的还原性粒种,这种带单位负电荷的还原性实体(即水化电子)的存在,最终是由Hart和Boag用 10^{-6} s量级的电子脉冲辐照无 O_2 水证实的。目前 10^{-12} s量级的脉冲辐照装置已投入应用。

就现状看,辐射化学发展趋势大致可分为三个方面:

1. 辐射化学基础理论的研究,特别是对短寿命中间产物的研究。其目的在于探索短寿命中间产物的形成过程及其变化规律并发展为基础化学的一部分。目前辐射化学基础理论方面的研究主要有:

(1)研究电子在溶剂或玻璃体中的变化规律;电子存在的状态和溶剂化电子的结构;电子与溶质反应的动力学及电子在液体中的迁移过程等等;

(2)自由基离子化学;

(3)激发分子化学。

2. 与生物相关物质的辐射研究,其中包括抑制辐射损伤和用于肿瘤治疗的辐射保护剂和敏化剂以及反应机制的研究;研究发生在胶粒界面的辐射化学效应以模拟细胞界面的反应;研究细胞组分的单电子还原电位以探讨维持生命过程及细胞活力的电子迁移及交换机制,以及研究原始地球上生命物质分子的起源和进化等。

3. 应用辐射化学的研究,包括高分子材料改性,辐射合成,辐射灭菌与食品贮藏以及环境保护等等。

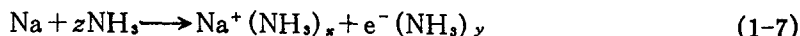
第四节 研究辐射化学的意义

第二次世界大战结束后, 辐射化学发展非常迅速, 这可能有两个原因:

1. 生产和科学技术的发展为辐射化学研究创造了条件。

2. 辐射化学对其它学科以及技术领域中的一些问题提供了解决的方向或办法。由于第二个原因, 辐射化学已渗入到诸如生物学、医学、半导体学科以及环境科学等各个学科领域和国民经济的许多部门, 推动着科学技术和工农业生产的发展。

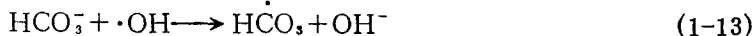
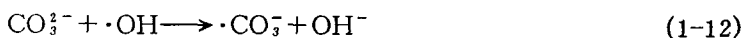
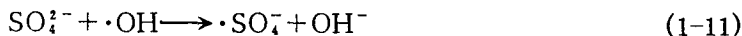
自60年代以辐射法替代催化法合成溴乙烷以来, 辐射化学在工业方面的应用已逐渐形成一种加工工艺——辐射工艺, 它们以核辐射 (主要为 γ 辐射) 或加速电子作为一种有效手段生产优质的化工材料, 或用于食品的加工、医疗用品的消毒等。例如, PAA (聚丙烯酰胺) 作为高效絮凝剂、稠化剂、选择性堵水剂、稳定剂、纸力增强剂等, 已在冶金、石油、纺织、造纸等部门得到广泛应用。由于化学引发聚合得到的 PAA 含水量高, 贮存稳定性差, 水溶性低, 运输、使用和贮存都不方便, 因此, 目前国内外采用辐射引发聚合来生产高质量的 PAA 产品。辐射化学对农业的促进也是很明显的, 如农产品的辐射加工, 包括食品的贮存、保鲜及灭菌消毒。研究辐射化学不仅具有生产实践上的意义, 而且对于基础理论和科学发展 also 具有重要的意义, 这方面最直接明显的例子是辐射化学对基础化学理论的研究及其发展的贡献。众所周知, 碱金属溶在液氨中可以形成溶剂化电子



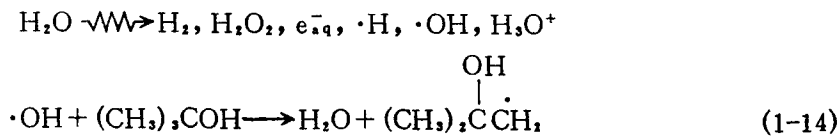
但是, 对于碱金属与水的反应以及水电解时的阴极反应, 对其机理的了解在一段时间里仍然是不清楚的。60年代用微秒脉冲辐解技术最终证实水化电子存在以后, 激励起人们对液态水和水溶液体系中水化电子的研究。Walker 利用 N_2O 和甲醇作为 H_2 的前体的清除剂研究了下述三类反应, 证明了水化电子是下述反应的初级产物:

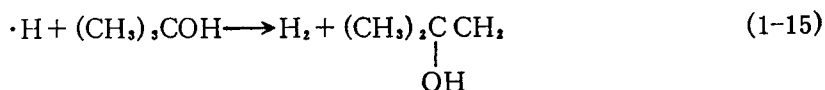


H_2 的前体是 e_{aq}^- 而不是H原子。利用脉冲电子束照射 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 等离子的稀水溶液, 发现原来认为化学上是稳定的这些离子可以被 $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化



此外辐射可产生较单一的氧化性或还原性自由基, 如辐照叔丁醇无氧碱性水溶液时, 则反应按(1-14)和(1-15)式进行, 得到单一还原性水化电子, 叔丁醇自由基寿命较长, 较为稳定。





又如照射 N_2O 饱和的强碱性水溶液时,可得到单一氧化性 $\cdot\text{OH}$ 自由基:



上述反应可用于研究不稳定变价金属离子和金属离子络合物的性质及反应机理。因此辐射化学研究不仅丰富了基础化学理论,而且加强了对基础化学理论的研究。

第五节 辐射化学进展现状

如前所述,目前辐射化学研究主要集中在辐射化学基础理论研究、与生物相关物质的辐射化学研究和应用辐射化学的研究。此外,热原子化学与辐射化学相结合的研究可能用于肿瘤治疗。从长远观点看,辐射能化学贮存的研究对辐射化学应用会起重要的作用。

一、短寿命中间产物的研究及其现状

1. 电子

对短寿命中间产物的研究,电子是引人注意的。由于脉冲辐解,快速响应时间达 10^{-12}s ,以及低温技术在辐照过程中的应用,使得我们有可能研究电子以及其它短寿命中间产物的行为。采用的研究方法主要有:

- (1) 低温辐照尔后升温观察吸收光谱的变化;
- (2) 脉冲辐照或与低温技术相结合。研究的主要内容:
 - (1) 在玻璃体中电子的变化规律,电子的存在状态,溶剂化电子的结构等;
 - (2) 电子与溶质的反应动力学;
 - (3) 电子在液体中的迁移或输运过程。

低温技术广泛用于研究不同类型射线辐照下电子的陷落过程。在低温条件下,电子陷落后,其寿命较长,可观测其吸收光谱随温度升高或时间推移的变化。在低温脉冲辐照醇(如正丙醇)时,表明存在下列三种电子:干电子(e_{d}^-),红外光区具有吸收的电子(e_{IR}^-)以及可见光区有吸收的电子(e_{vis}^-)。随着时间的推移, e_{IR}^- 发生转变,同时可见光谱部分增加。一般认为 e_{IR}^- 陷落在醇的R基附近,而 e_{vis}^- 陷落在OH基附近。

关于 e_{IR}^- 转变为 e_{vis}^- ,目前有三种理论解释:

- (1) 在电子电场影响下,溶剂分子重新取向形成较深的陷阱;
- (2) 电子受热激发从浅陷阱中跳出,重新分布于较深的陷阱中;
- (3) 隧道效应。

对于电子,目前仍有下列问题有待进一步研究:

- (1) 电子从非定域态到定域态的转变机制;

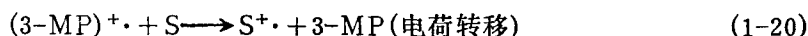
- (2) 电子预陷阱的物理本质及实体;
(3) 定域电子受热时吸收谱的移动机制。

2. 自由基离子和自由基对

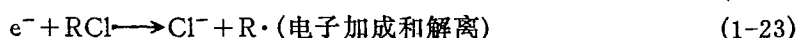
在有机化学中, 获得阴离子自由基的传统方法是用金属钠还原, 例如在芳香族溶剂中



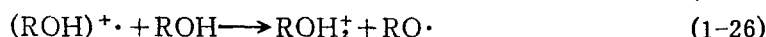
但此法引进碱金属正离子的干扰。应用辐射化学方法可得到较纯、浓度较高的正、负自由基离子, 生成的自由基离子的类型和所用的溶剂有关。当烷烃 (如 3-甲基戊烷, 即 3-MP) 为溶剂时, 可得到正离子和负离子



上式 S 为被作用物或清除剂。当溶剂为卤代烷或醇时, 则分别得到自由基正离子 ($\text{S}^{\cdot+}$)



和自由基负离子 ($\text{S}^{\cdot-}$)



用基体隔离技术研究阳离子自由基化学已取得一些重要结果, 发现芳香族阳离子自由基可与其中性分子形成二聚阳离子, 例如 $(\text{Fl})_2^{\cdot+}$, 用分光光度法及 ESR 法研究 γ 射线照射玻璃态氮杂芳香族化合物, 发现有两类阳离子: n -阳离子, 自旋密度定域于 N 的孤立电子对轨道; π -阳离子, 自旋密度分布于 π 电子轨道。

利用低温技术研究自由基对也取得了结果。在 4K 温度下辐照癸烷时, 观测到生成的自由基对 $\text{R}^{\cdot}$ 与 $\text{H}^{\cdot}$ 间的间距为 0.25~2.5nm。在 4K 下辐照 CH_4 时, $\text{CH}_3^{\cdot}$ 与 $\text{H}^{\cdot}$ 间的间距约在 2.5nm 之内, 这些研究表明在该温度下, “热” 氢原子的冷却长度很短。在研究中发现了 $(\text{CH}_3^{\cdot}, \text{CH}_3^{\cdot})$ 自由基对, 但没有发现 $(\text{H}^{\cdot}, \text{H}^{\cdot})$ 自由基对, 前者可能是“热” H 原子抽去 CH_4 中的一个 H 而形成。关于冷却的氢原子, 以前认为在固态、低温情况下, 不能抽取饱和烃的 H, 但 ESR 研究证明, 在 10~20K, 热能化 H 原子能抽取 C_2H_6 中的 H, 但不能从 CH_4 中抽出 H。在 50K 下, 热能化氢原子能抽取丙烷、异丁烷分子中的仲碳和叔碳上的 H 原子。

3. 激发分子

脉冲技术的发展加强了对激发分子化学的研究, 特别是三重态化学, 如确定了胡萝卜素, 卟啉, 间二烯苯醌等的三重态。近年来应用皮秒电子脉冲技术研究了烷烃激发分子的 G 值与寿命。用 10^{-12}s 脉冲技术研究液体环己烷中激发能的传递 [以 2,5-二苯基噁唑 (PPO) 为能量接受体], 发现存在两种能量传递过程。一种为较慢的过程, 能量传递速率常数 $\approx 10^{11} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 此过程能被四氯化碳和三乙基胺等清除剂消除。另一过程为快过程, 能量传递速率常数 $\approx 10^{13} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 此过程不受清除剂的影响, 可能是 PPO 受电子直接激发或溶剂离子快速复合所致。对正己烷 γ 辐解研究表明, 自由基产额几乎与离子重合过程无关,