

辐射化学基础理论研究现状

I. 初级辐解产物

林念芸 张加山

(中国科学院上海原子核研究所)

本文着重于辐射作用于物质最初生成的产物,包括激发态的离子与分子,能量超过热能的次级电子等的反应以及电荷和激发能的转移,并试图论述它们的最新发展。

关键词 初级产物, 次级电子, 离子, 激发态, 电荷转移, 激发能转移, 初始产额。

一、前言

辐射化学是包含许多领域,范围广泛的一门学科。40年代前,它是属于放射化学,而成为一门独立的学科是在1942年后。其基础理论应属于化学物理的范畴,它的主要任务是研究射线对物质作用的物理与化学机理及其应用。其研究成果对其他学科已经作出并将继续作出越来越大的贡献。

辐射化学初级产物为射线作用于物质最初产生的瞬态活性粒子,包括处于激发态的离子、分子及次级电子。

二、电子及其反应

1. 溶剂化电子(e_{aq}^-)、陷落电子(e_{tr}^-)及其前身

水合电子(e_{aq}^-)是其中最具有代表性,研究得最为详细的一种。自ps级脉冲辐解问世及亚ps级激光光解应用以来已为 e_{aq}^- 的形成过程提供最新的信息。如已发现0.3ps瞬间便出现峰值为615nm e_{aq}^- 的特征吸收^[1]。对醇的研究表明,另一部分 e_{tr}^- 是由弱溶化电子转化而来的。以 $G(e_{aq}^-)$ 为例,70年代初的数据为 $G(e_{aq}^-) = 4$ 。随着ps级脉冲辐解的发展,不同实验室的结果趋于一致,即 $G(e_{aq}^-) = 4.6^{[2]}$ 。但当时标延迟至 $10^{-7} - 10^{-8}s$, $G(e_{aq}^-)$ 降至2.7。另外在低LET和剂量率不高条件下,早于 $10^{-7}s$ 时剂量对 e_{aq}^- 的衰减没有影响^[3]。至于液态烃中的 e_{tr}^- ,由于其非极性低介电常数等特性决定的 e_{tr}^- 的高滴度及快速对偶重合的特征,如环己烷与正己烷中对偶重合反应过程分别为2.5ps与15ps,并导致很低的自由离子产额^[4],液体的极

1989年6月12日收到;1989年8月15日收到修改稿。

性对电子的溶剂化影响很大。尽管不同极性液体的初始 $G_0(e^-)$ 约为5, 但所能检测的 e^- 却差别甚大。如极性液体可检测其中绝大多数的 e^- , 而非极性液体由于点迹中的对偶重合反应甚快, 即使用ps级脉冲技术所检测的 $G(e^-)$ 也很低^[5]。

陷落电子(e^-)为在水溶液或有机物的低温固态及其他固态中的溶剂化电子的统称。Baxendale等用脉冲辐解最早检测了室温下甲基环己烷、异戊烷中的 e^- ^[6]及醇类中 e^- 的蓝移现象^[7,8], 随后检测了烃类玻璃态中 e^- 的光谱特征, 即其峰值落在红外区^[9]。由于玻璃态的粘度高、分子的无序结构大大延长 e^- 的寿命, 使之有利于用ESR研究其结构。在这方面Kevan等^[10,11]用电子自旋回波提供了有关 e^- 微观结构的许多信息。又如在浓度极高的水溶液玻璃态中 e^- (e^-_{is}), 的光谱特征为在100ns时标内由一个很宽的谱带转化为峰值在可见光区寿命很长的稳定谱^[12]。另一类 e^- , 其峰值落在红外区并称为 e^-_{tr} , e^-_{is} 反映了 e^- 与溶质的强相互作用, 而 e^-_{tr} 则由于 e^- 与溶质的微弱相互作用^[13-16]。它们的衰减服从一级动力学并可用隧道效应阐明其与电子清除剂的作用^[17,18]。它们的产额可以乙二醇/水玻璃态(6K)为例, $G(e^-_{\text{tr}} + e^-_{\text{is}})$ (20ns) = 4.2^[19]。至于烃类玻璃态如77K测定的3-甲基戊烷的总电离 G 值为 5.4 ± 0.5 , 但 $G(e^-)$ (100ns)却只有1^[20]。由于烃类的介电常数一般都较低, 所以Onsager半径很大, 电子很难逃逸。在4K或76K, 100ns下均可清楚地检测电子的溶剂化过程, 它的峰值约在2000nm。对于76K的 e^- (3-甲基戊烷或己烷), 几分钟后便达到稳态, $\lambda_{\text{max}} = 1600-1700\text{nm}$ ^[9]。曾用ENDOR测定了两种温度下3-甲基己烷中 e^- 的结构变化: 4K时 e^- -H的间距比77K时短0.015nm, 而且H为C-H偶极的负极^[21]。

对于晶体中 e^- 的特性是前沿研究之一, 主要特点为 $G(e^-)$ 与微量杂质、累积效应、晶体缺陷及温度的相关性^[22]。以冰中 e^- 为例, $G(e^-_{\text{tr}})$ 与 $G(e^-_{\text{is}})$ 及衰变动力学对温度依赖性很强, 如在熔点附近 $G(e^-_{\text{is}})$ 为1.1(269K低剂量率脉冲辐解)^[23]。Warman等^[24]用脉冲辐解, 发现此时有相似谱形, 但寿命不同的两种 e^- , 一种在30ps出现而另一种则在2ns出现。与液态烃相似, 在2,2-二甲基丁烷、环己烷、甲基环己烷及2,2,4-三甲基戊烷多晶中也可检测 e^- , 而对于导电率较强的季、戊-四甲基硅烷却未能检测其存在^[25]。

准自由电子(e^-_{f}), 又称“干”电子。作者在1979年曾着重介绍了Hamill^[26]的创见与Hunt^[27]的评述。但应指出, 不同名称的未溶剂化或未完全溶剂化的次级慢电子, 其中包括“干”电子、逊激发电子、超热能电子、流动电子及湿电子可统称为准自由电子。它们的主要特性为高淌度, 例如液体氙、氦、氩、甲烷中的电导率分别为1900, 1800, 475, 400 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ ^[5]。 e^-_{f} 的高淌度使之具有比 e^- 高得多的反应性。例如, e^-_{f} 与溶于四基甲硅烷中 SF_6 的反应速率常数 $2.1 \times 10^{14} \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ 比 e^-_{tr} 与纯 SF_6 的速率常数 $1.65 \times 10^{10} \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ 高四个量级^[5]。由此可见, 在溶剂化过程较长的体系中 e^-_{f} 是一个重要初级产物, 如在低温玻璃态中 e^-_{f} 与受体间的反应常是优先的^[28]。

在极性液体中电子溶剂化时标取决于定域电荷的诱导效应, 并可用有关介电性质的一些参数表达: $\tau_r(e^-/e_0)$, τ_r 为介质介电弛豫时间, e_∞ , e_0 为介电常数的高、低频极限。整体极化机理是对包括水在内的极性介质中溶剂化过程的一种解释^[24], 因为当采用 $\tau_r = 10\text{ps}$, $e_\infty = 4$, $e_0 = 80$ 时, 据上式可得溶剂化时标为0.5ps, 并与实验值0.3ps很接近^[1]。显然这并不能排除第一层水分子基于质子跳跃频率的重新取向机制, 因为基于对溶剂化半周期的估计(400ps), Warman等^[24]认为这么快的溶剂化过程不能用极化效应解释。

2. 电子的反应

电子是一种特殊的反应物,它在极性与非极性介质中的反应性差异是引起重视的一项课题,而其中最主要的是与离子的反应。

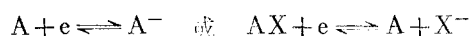
(1) 电子与离子的重合反应

初级正离子(空穴)与电子的对偶重合(geminate recombination)反应属于径迹内的非均相反应,实验检测与理论模型都比较复杂,理论上涉及求解对偶荷电粒子在液体介质中库仑场中的扩散方程。继70年代初Mozumder^[29],Funabashi^[30]及Hummel^[31]等早期的探索性研究之后,70年代末Hong等^[32]已求得扩散方程的准确分析解并求得几种液体介质(正己烷、环己烷、三甲基戊烷及季戊烷)中50%对偶离子存在时标为0.4ps至28ps。这虽与实验值有差距,但趋势却很一致。同时又指出对偶重合反应的特征为初始快速衰减,继之以重合离子对的长拖尾。最近,Hummel^[33]在对对偶重合反应进行理论计算时做了新的假定,即点迹中有2或3对离子并进行扩散控制的随机计算。在实验研究方面Jonah^[34]用脉冲辐解研究了正己烷与环己烷,获得与理论计算一致的长拖尾(>120ps)。最近由于采用了短脉冲激光与微波电导法对溶质的对偶离子重合也取得重要进展。例如,萘的正己烷溶液50%的对偶离子在9ps甚至更短的时标内反应完毕,又如用微波电导法检测以CCl₄为溶剂溶质对偶离子重合衰减的经验方程为 $G(\tau)=0.095(1+0.6\tau^{-0.6})$, $\tau=Dt/r_c^2$, $r_c=2.56\times 10^{-8}\text{cm}$,据此可预测50%对偶离子重合衰亡需680ps^[35]。

在非极性液体中电子与空穴的均相重合反应是电子的重要反应之一。其反应速率常数很大,以正己烷为例可高达 $5\times 10^{13}\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 并且可表述为介电常数(ϵ)与电子淌度(μ)的函数,即

$$k_R = \frac{1.09 \times 10^{15}}{\epsilon} \mu^{36.37}$$

(2) 电子的清除反应



这类反应又可分为两类,一类是扩散控制的,另一类是非扩散控制的。前者主要发生于低淌度溶剂中的芳烃硝基化物与SF₆^[33,39],这里 $k_a=4\pi RD$,由于 $D=\mu kT/e$,所以 k_a 比例于 μ ,对于正烷烃溶剂 $k_a(\text{SF}_6+e)$ 恰与电子在这些溶剂中的淌度呈良好线性关系。

电子与许多溶质的反应速率常数常超过扩散极限并与溶剂关系极大而取决于能力学,即 $E=V_0-P^-+E_e$ ^[36,37,40]其中 V_0 为溶剂传导带的能量, P^- 为阴离子极化溶剂的能量, E_e 为电子的动能。对若干亲电子清除剂的 k 随 V_0 增大而增大并趋近一极大值后下降。

70年代末以来Miller^[41]用脉冲辐解研究了含50多种溶质的MTHF溶剂中 e^- 俘获反应速率常数与 ΔG^0 (反应的自由能)及溶质的电子亲和势之间的关系,还应用Ullstrup等的量子力学理论与实验结果比较。两者一致指出,对于高放热(2—3eV)反应,其速率常数反而低于中等放热反应的速率常数,总趋势为反应速率随溶质电子亲和势或反应的 $-\Delta G^0$ 增大而增高,其极大值远远超出扩散控制极限达 10^{13} ,此后又随 $-\Delta G^0$ 增大而下降。

关于生物体系俘获电子反应的两类最著名的代表应属DNA的碱基和蛋白质的氨基酸,以碱基为例,辐解产生的离子型自由基虽已积累了丰富的资料,但尚有若干基本问题并未彻底解决。首先与俘获反应直接有关的电子亲和势目前只有粗略的结论,即 $EA_c \simeq EA_T > EA_A \simeq EA_c^*$,而分子轨道理论计算结果为 $EA_T > EA_c > EA_A > EA_c^*$ ^[42,43]。最近本实验

• 下角C,T,A,G分别为胞嘧啶,胸腺嘧啶,腺嘌呤,鸟嘌呤。

室用ESR研究了T与C二元混合堆集物于77K下辐照测定的波谱并在计算机解析的基础上定义 $(E_{ST})_{C \rightarrow T}$ 为C向T电子转移效率, $(E_{ST})_{T \rightarrow C}$ 为T向C电子转移效率。实验发现 $(E_{ST})_{C \rightarrow T}$ 随C与T在混合堆集物中的克分子比例增大而呈线性增长, 相反 $(E_{ST})_{T \rightarrow C}$ 呈线性递减。这和Gräslund^[44]研究定向拉伸DNA纤维得到的结论相一致, 即DNA受辐照后的离子产物为 T^- 与 G^+ 。而本实验室的工作则指出在受辐照的DNA中 T^- 虽然是主要的负离子产物, 但不能排除 C^- 以一定比例存在^[45]。

3. 溶剂化电子、陷落电子的理论模型

自 e_s^- 发现后不久便出现多种理论模型, 至20年代初已采用从头计算, X_α 及半经验分子轨道理论方法计算了多种 e_s^- 的结构, 建议包括连续、半连续、分子与半分子模型在内的多种理论模型。Kevan等^[10, 11]用电子自旋回波研究了冰、乙醇中 e_s^- 的层次、空间结构及各个原子上的自旋密度分布。实验结果则主要来自动态光谱, 如表1所示。

表1 各种液态介质中 e_s^- 动态吸收光谱峰值^[46]

液体名称	理论值, eV	实验值, eV
NH ₃	0.89, 0.80	0.80
冰	1.84	1.90
H ₂ O	1.18, 2.00, 1.78, 2.15	1.72
甲醇	2.09, 1.85	2.3(77K), 1.87(298K)
乙醇	2.15	2.3 (77K)
四氢呋喃	0.583	0.585 (室温)
2-甲基四氢呋喃	1.04	1.0 (77K)
三乙胺	0.83	0.75

除去动态光谱, 其他有关结构的信息由于缺乏可供参比的准确参量, 即使严格的理论计算结果也难以澄清某些基本问题, 其中较突出的是质子上自旋密度的理论负值恰与Kevan的实验正值相矛盾。现行的半分子模型, 其中包括Newton等做了大量改进以及Kestner等^[47]对连续模型做了重要改进并用从头计算研究了 $(H_2O)_n^-$ (荷负电的分子束) 的能态, 结构稳定性与分子束中分子数的关系。据计算结果预测6—8个水分子组成的分子束便可达稳态, 但激发能、自旋密度分布与模型计算结果相似。总之, 直到80年代初不论何种模型, 乃至超越现行模型的从头计算都未给出与实验值符合一致的结果, 致使质子上的自旋密度符号问题依然悬而未决。而自旋密度分布恰恰是与 e_s^- 的精细结构紧密相关的敏感问题。究其原因主要有二种可能, 首先是所采用的几何构型不准确, 据本实验室用INDO分子轨道理论方法计算自由基自旋密度分布的经验, 获知几何构型对自由基的自旋密度分布影响极大。为了使理论值与实验值符合一致, 还建议了混合几何模型, 据此显著地改进了自旋密度计算值^[48, 49]。另一个原因是陷落电子的非定域性与自由基未偶电子的定域性差别甚大。 e_s^- 的非定域性使其与分子束中许多电子的相互作用不能忽略, 而现行的理论方法均不包括电子相关项。由于 e_s^- 是一个未定域电子与许多等价电子和原子核相互作用的系统, 因而用简单的模型难以准确反映其构象。若能应用研究多体问题的量子统计, 有可能从根本上克服简单模型的弱点, 因而80年代初以来已有许多学者致力用量子统计试图解决这一难题。

三、离子及其反应

正离子(空穴)是电离辐射作用于物质的主要初级产物, 由于正离子结构的多样性且通常

处于激发态, 离子及其反应较之次级电子更为复杂。其中离子分子反应近来已有系统总结^[50], 它的研究与发展与质谱法的应用紧密相关。处于激发态的正离子的分解反应也已积累了丰富的资料。近10年来由于光离子-光电子符合法(PIPECO)问世后, 对初级离子的能态及分解反应的相关性取得了新进展^[51]。例如不同激发态的 $(C_3H_3^+)^*$, 其分解机制也不相同, 当其激发能小于1eV时则分解为 $C_3H_2^+$ 与H; 1—4eV间则为 $C_2H_2^+$ 与 CH_3^+ ; 约1eV时为 $C_2H_2^+ + CH_4$ 为主要机制; 3eV时则为 $C_3H_2^+ + H_2 + H$ 及 $C_2H_2^+ + CH_3^+ + H_2$ 。70年代初开始十年来对初级离子的异构化反应也进行过一些研究^[52]。

由于成功地应用低温ESR和时间分辨ESR研究烃类正离子取得了一些新进展, 如Toriyama等^[53]用低温(4K)ESR阐明了不同烃类正离子的结构, 如直链烷烃正离子的未偶电子并不定域于某一键位相反支链烷烃正离子的未偶电子, 却主要定域于取代甲基上的C—C σ 键。至于环烷烃, ESR协同INDO计算确定其未偶电子非定域于C—C σ 键与平伏C—H键。近年来Trifunac^[54]与Molin^[55]分别建立了一种灵敏度很高的ODESR或FDMR用以跟踪正离子的演变。例如用ODESR发现了3-甲基戊烷在低于200K时可将其空穴转移给顺式烷萘而高于200K则不能。这说明3MP⁺在高于200K时会很快分解。Trifunac等用时间分辨ESR确证烯烃正离子来自烷烃正离子脱质子的结果。

负离子也是主要离子型产物, 亲电子性能较强的氯代烷, 羧酸及多种生物物质是最易生成负离子的。而 CCl_4 辐射分解生成离子及自由基产物是一个前沿课题。不同实验室的研究结果是有争论的, 争论之一, 峰值为370nm的瞬态产物是 CCl_3^- 或 $CCl_3^{\cdot-}$, 另一峰值为480nm的瞬态产物是 CCl_2^- 抑或 $CCl_2^{\cdot-}/Cl^-$ ^[56]。生物物质的负离子自由基由于用ESR-ENDOR对其单晶自由基的精确测定协同INDO计算, 确定了各种 π 型离子自由基, 其中以DNA的碱基负离子较为成功。而依据本实验室建议的混合几何模型的INDO计算值与实验值符合得最好^[48,49]。

四、电荷转移过程

正离子的空穴转移反应主要取决于空穴给体与受体间的电离电位差别。气相中的空穴转移反应机制较易判明, 液体中由于某些高滴度空穴参与了反应, 使其转移速率可高达扩散控制的10倍。例如, 顺式萘烷在低于10℃时, 其空穴滴度可超过 e^- 。又如氙代环己烷正离子($C-C_6D_{11}^+$)与环己烷之间的空穴转移速率约为氙代正己烷与正己烷之间空穴转移速率的5倍。这可归结为空穴在环己烷中的高滴度与共振转移, 另一种解释是由于次级离子 $C-C_6H_{11}^+$ 或 $C-C_6H_{11}^{\cdot+}$ 的高滴度而导致高速空穴转移^[58]。在含有不同电离电位的烃类分子混合物中, 空穴由电离电位较高, 分子量较低向电离电位较低, 分子量较高的转移, 即使在6K的玻璃态中也可用脉冲辐解检测其转移动力学并显示隧道效应低位垒的特征^[59]。Miller等^[60]曾用脉冲辐解研究了氟利昂固态溶液中空穴由强氧化剂转移给低电离电位的芳烃分子。本实验室也曾研究了氯代烷、TBP分别与多联苯之间的电荷转移过程^[61]。潘宪明等^[62]曾研究了TBP与三烷基胺、反式二苯乙烯之间的空穴转移反应。

Closs等^[63]应用脉冲辐解方法系统地研究了电子亲和势不同的两种分子间的电子转移速率常数与反应的能量, 分子间距及两者之间的相对取向的关系, 其中有关速率常数与 $-\Delta G^0$ 的关系与前述电子俘获剂对 e^- 的俘获反应速率常数有十分相似的趋向并且也可用Ulstrup等的极化子理论进行解释。这些成就不仅开辟了辐射引起的电子转移理论研究新方向而且其研究方法已显示出在生命科学与化学研究领域的巨大应用前景。

在生物体系中空穴与电子转移也不乏其例,如Gregoli等^[61]研究dAMP·TMP二元堆集物ESR波谱特征,判断空穴最终定位于腺嘌呤,而在dGMP·TMP二元堆集物中也观测到 G^+ 的增加,另一方面在研究了4种碱基核苷酸的二元、三元甚至四元混合堆集物电子转移的系统数据基础上,提出它们的相对电子亲和势顺序如下: $G < A < T < C$ 。

在系统研究DNA及其组份与羟基肉桂酸衍生物对DNA的辐射保护机理基础上总结提出在辐射保护领域中有广泛应用前景的电荷转移保护机理,其主要特征为电荷转移效率随DNA中核苷酸与亲电荷保护剂的克分子比呈线性增长的长程电荷转移^[65]。

五、激发态及其反应

激发态在辐射化学中的作用是一个异常复杂的问题,首先因为其寿命、品种及能态很复杂,如除了常见的低于分子电离电位的各种单重与三重态,还有寿命极短、能态超过其电离电位的超激发态,此外各种能态间的转化途径也较复杂。近年来由于超短脉冲激光光解与探测手段的发展取得了一些重要进展,但是直接探测仍存在一些困难,因而光物理性质方面尚有一些基本问题有待澄清,其中一个突出问题便是烷烃类向 S_1 态的内转换效率很低^[66]。究其原因最可能是由于高激发态分解,放出氢或氢原子,另外激发能转移常常与电荷转移伴生,而激发态的作用最难弄清楚的应用研究最多的水。Singh等人^[67,68]对此做了多方面的探索,首先对于 $G(e_{aq}^-) = 4.6$,明显高于气相中3.3的原因做了两方面的分析,一是可能由于高激发态($>6.5\text{eV}$)的电离,另一种可能是超激发电子引发的低激发态水分子 H_2O^* 与 OH^- 作用并导致 e_{aq}^- 的产生($H_2O^* + OH^- \rightarrow H_2O + OH + e_{aq}^-$)。此外还发现用高浓度水杨酸盐清除 e_{aq}^- 得到的 G 值特别高(6.4)。他们的解释是,有一部分电子来自 H_2O^* 将其能量转移给水杨酸离子并使之电离。

由于ps级脉冲辐解的应用对直接观测烃类激发态也取得一些进展,如Katsmura等^[69]用以检测一些液态烷烃的荧光寿命时发现 S_1 的寿命随碳链长度增长而增长,如从正己烷的0.7ns到正十五烷的4.3ns,其荧光发射效率仅为 10^{-3} — 10^{-2} ,可见绝大部分 S_1 是经由非辐射跃迁回到基态。Walter与Lipsky^[70],随后Choi等^[71]曾测定了一系列烷烃 S_1 态的 G 值:2,3-二甲基丁烷、环己烷、甲基环己烷、正十二烷、正十六烷、顺-萘烷、二环己基分别为1.3, 1.4—1.7, 1.9—2.2, 3.3—3.9, 3.3—3.9, 3.4和3.5。为了确定 S_1 态的来源与对偶重合反应的关系,选用二环己基为溶剂,全氟环烷烃为电子清除剂,因为二环己基使所有S态转换为 S_1 ,结果表明 $90 \pm 10\%$ 的 S_1 态来自重合反应,其余 S_1 态来自直接激发,这可能部分来自契连柯夫辐射。假如二环己基的 $G(S_1) = 3.5$,对偶离子产额为4, $80 \pm 10\%$ 或更多的对偶重合反应产生 S_1 态^[72]。这和Magee的理论预测相一致。Luthjens等^[73]在测定顺-萘烷的荧光后确定对偶重合生成 S_1 态的效率为85%,其余15%的离子可能分解为碎片。对于芳烃化合物三重态特别重要,以苯为例 $G(T_1) = 4.2$, $G(S_1) = 1.6$,其中1.2来自离子重合反应,0.4来自直接激发,另外 $S_1 \rightarrow T_1$ 的转换效率为0.6^[74]。

参 考 文 献

- [1] Wiesenfeld, J.M. and Ippen, E.P., *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 47(1980).
- [2] Jonah, C.D. et al., *J. Phys. Chem.*, **80**, 1267(1976).

- [3] Short, D.R. et al., *J. Phys. Chem.*, **85**, 2328(1981).
- [4] Warman, J.M., *The Study of Fast Processes and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis*, Dordrech, Holland, 1982, pp.433-533.
- [5] Klassen, N.V., *Radiation Chemistry, Principles and Application* VCH publishers, Inc., 1987, p. 35.
- [6] Ahmad, M.S. et al., *Proceedings of the 6th International Conference of Radiation Research*, Toppan Printing, Tokyo, 1979, pp.207-227.
- [7] Baxendale, J.H. and Wardman, P., *Nature*, **230**, 449(1971).
- [8] Baxendale, J.H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, **69**, 584(1973).
- [9] Klassen, N.Y. et al., *J. Phys. Chem.*, **76**, 3847(1972).
- [10] Kevan, L. et al., *Chem. Rev.*, **80**, 1(1980).
- [11] Kevan, L. et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **17**, 71(1981).
- [12] Klassen, N.V. et al., *J. Phys. Chem.*, **84**, 3609(1980).
- [13] Gillis, H. A. et al., *Can. J. Chem.*, **56**, 1889(1978).
- [14] Trudel, G. J. et al., *Can. J. Chem.*, **59**, 1235(1981).
- [15] Cygler, J. et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **27**, 47(1986).
- [16] Buxton, G.V. et al., *Can. J. Chem.*, **55**, 2385(1977).
- [17] Beitz, J.V. et al., *J. Chem. Phys.*, **71**, 4579(1979).
- [18] Rice, S. A., *J. Phys. Chem.*, **84**, 1280 (1980).
- [19] Wu, Z. et al., *Can. J. Chem.*, **61**, 189(1983).
- [20] Klassen, N.V. et al., *J. Phys. Chem.*, **83**, 326(1979).
- [21] Pin, D., et al., *Chem. Phys. Lett.*, **40**, 517(1976).
- [22] Wu, Z. et al., *J. Chem. Phys.*, **73**, 2449(1983).
- [23] Gillis, H. A. et al., *J. Phys. Chem.*, **84**, 1248(1980).
- [24] Warman, J.M. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **79**, 43(1981).
- [25] Gauthier, M., *Radiat. Phys. Chem.*, **13**, 139(1979).
- [26] Hamill, W.H., *J. Phys., Chem.*, **73**, 1341(1969).
- [27] Hunt, J.W., *Advances in Radiation Chemistry*, John Wiley, 1976, Vol. 5, pp.185-315.
- [28] Miller, J.R., *J. Phys. Chem.*, **82**, 767(1978).
- [29] Mozumder, A., *J. Chem. Phys.*, **55**, 3026(1971).
- [30] Funabashi, K. et al., *J. Chem. Phys.*, **53**, 1079(1973).
- [31] Hummel, A., *Chem. Phys. Lett.*, **24**, 559(1974).
- [32] Hong K.M. et al., *J. Chem. Phys.*, **63**, 5163(1978).
- [33] Hummel, A. et al., *J. Radioanal. and Nucl. Chem.*, **101**, 299(1986).
- [34] Jonah, C.D., *Radiat. Phys. Chem.*, **21**, 53(1983).
- [35] Van de Ende, C. A. M. et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **19**, 455(1982).
- [36] Allen, A.O. et al., *J. Phys. Chem.*, **73**, 796(1974).
- [37] Nakamura, Y. et al., *J. Chem. Phys.*, **73**, 5320(1983).
- [38] Bakale, G. et al., *J. Phys. Chem.*, **79**, 3041(1975).
- [39] Bakale, G. et al., *Naturforsch. A*, **36a**, 802(1981).
- [40] Allen, A.O. et al., *J. Phys. Chem.*, **73**, 25(1975).
- [41] Beitz J.V. and Miller, J.R., *J. Chem. Phys.*, **71**, 4579(1979).
- [42] Sevilla, M.D. et al., *J. Phys. Chem.*, **80**, 353(1976).
- [43] Bernhard, W.A., *Advances in Radiation Biology*, Acad. Press, New York, Vol. 9, 1981, pp. 199-280.
- [44] Gräslund, A., *Biochim. Biophys. Acta.*, **172**, 254(1971).
- [45] Lin N.Y. et al., *Proceedings of the 4th Japan-China Bilateral Symposium on Radiat. Chem.*, Kyoto, Japan, April 10-15, 1989, (in press)

- [46] Kestner, N. R., *Radiation Chemistry, Principles and Application*, VCH publishers Inc., 1987, p. 254.
- [47] Kestner, N. R. et al., *J. Chem. Phys.*, **80**, 1587(1984).
- [48] Liu, R. Z. et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **16**, 445(1980).
- [49] Lin, N. Y. et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **17**, 293(1981).
- [50] Hiraokao, K. et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **20**, 41(1982).
- [51] Stockbauer, R. et al., *J. Chem. Phys.*, **65**, 4081(1976).
- [52] Cacace, F., *Radiat. Phys. Chem.*, **20**, 99(1982).
- [53] Toriyama, K. et al., *J. Chem. Phys.*, **77**, 5891(1982).
- [54] Trifunac A. D. et al., *The Study of Fast Process and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis*, Dordrech, Holland, 1982, pp. 179-187.
- [55] Molin, Yu. N., *Radiation Research, Proceedings of the 8th International Congress of Radiation Research*, Edinburgh, July 1987 Vol. 2, pp. 284-289.
- [56] Klassen, N. V. *ibid*, pp. 66-71.
- [57] Ausloos, P., *Radiat. Phys. Chem.*, **20**, 87(1982).
- [58] Trifunac, A. D. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **113**, 316(1985).
- [59] Cygler, J. et al., *J. Phys. Chem.*, **87**, 455(1983).
- [60] Miller, J. R. et al., *Radiation Research, Proceedings of the 7th ICRR, Amsterdam, July 1983, Sessions A. 1-35*.
- [61] Lin, N. Y., *Radiat. Phys. Chem.*, **19**, 89(1982).
- [62] 潘宪明等, *辐射研究与辐射工艺学报*, **4**(3), 8(1986).
- [63] Closs, G. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3673(1968).
- [64] Gregoli, S., *Radiation Research*, **77**, 417(1979).
- [65] Lin, N. Y. et al., *Radiation Research, Proceedings of 8th ICRR, Edinburgh, July 1987, Vol. 1, sessions A 21*.
- [66] Lipsky, S., *Radiation Research, Proceedings of 8th ICRR, Edinburgh, July 1987, Vol. 2, pp. 72-77*.
- [67] Singh, A. et al., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **63**, 28(1977).
- [68] Natze, W. C. et al., *J. Phys. Chem.*, **85**, 2882(1987).
- [69] Katsumura, Y. et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **21**, 103(1983).
- [70] Walter, L. et al., *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **7**, 175(1975).
- [71] Choi, H. T. et al., *J. Phys. Chem.*, **88**, 4246(1984).
- [72] Walter, L. et al., *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **8**, 237(1976).
- [73] Luthjens, L. H. et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **21**, 21(1983).
- [74] Oka, T. et al., *J. Chem. Phys.*, **61**, 4740(1974).

THE STATE OF THE FUNDAMENTAL THEORY IN RADIATION CHEMISTRY

I. PRIMARY RADIATION PRODUCTS

LIN NIANYUN ZHANG JIASHAN

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

Knowledge of the ionizing radiation induced chemical reactions has been

(下转第64页, Continued on p.64)

are separated and purified on the di-(1-methylheptyl) methylphosphate (commercial name p_{350}) -macroporous resin column. The purified samples are electrodeposited on stainless steel disk and determined by alpha-spectrometry.

This method can be used for determination of high content iron samples and high level uranium-low level thorium or high level thorium-low level uranium samples. The detection limit obtained from 5 litres of aqueous sample is $1-2\mu\text{g/l}$, whereas that of solid samples is $5\mu\text{g/g}$.

Key words Di-(1-methylheptyl) methylphosphate, Chromatographic separation, α -Spectrometry, Uranium, Thorium, Activity ratios.

(上接第16页, Continued from p.16)

sufficiently found for radiation chemistry which was regarded as a distinct scientific discipline since 1940s.

This article aims to review the background and fundamentals concerning the initial consequences of interaction of radiation with matter and the kinetics governing the primary species produced. The first part of the article emphasizes the "primary products", the initial species created by energy absorption, which are excited molecules and ions and electrons with energy greater than thermal and attempts to cover the state of this research to date.

Key words Primary product, Secondary electrons, Ions, Excited states, Charge transfer, Excitation transfer, Initial yields.

(上接第50页, Continued from p.50)

(Teta-DUA) and its diethyl ester (Teta-DUAE) are synthesized and characterized in this study. The complexes of these ligands with $^{99\text{m}}\text{Tc}$, $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Teta-DUA and $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Teta-DUAE are prepared by the reduction of $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ with stannous chloride. The highest heart uptakes of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Teta-DUA and $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Teta-DUAE in Swiss mice are 0.09% I. D./heart, 0.90% I. D./gram heart muscle and 0.16% I. D./heart, 1.4% I. D./gram heart muscle respectively, which occur at 10 and 30 minutes after intravenous injection respectively.

Key words Technetium, Macrocyclic ligand, Myocardial imaging agent, Biodistribution.