



Sl. 16. Planimetar s kolima i pločom priključen na računalo

Novija konstrukcija planimetra s kolima i pločom ima mogućnost priključka na automatski registrator podataka i na elektroničko računalo (sl. 16).

Konstruiran je i planimetar s elektroničkim brojiлом, pa i s ugrađenim mikroprocesorom (sl. 17).

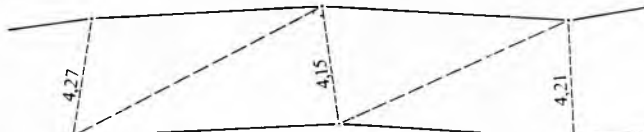
Dopušteno odstupanje između dvaju neovisnih računanja površine mehaničkom metodom računa se prema formuli (9).



Sl. 17. Planimetar s elektroničkim brojiлом i mikroprocesorom

Kombinirana metoda upotrebljava se za računanje površine likova kombinacijom dviju ili više opisanih metoda.

Najčešće se primjenjuje tzv. *polugrafička metoda*. To je kombinacija veličina izmjerenih na terenu i veličina očitanih na planu. Ta se metoda preporučuje za računanje površina pravilnijih dugačkih i uskih likova (putovi, kanali i sl.). Lik se podijeli npr. na trokute. Na terenu se izmjere kraće stranice (npr. širine puta), a na planu se izmjere visine trokuta (sl. 18). Zbroj površina trokuta ukupna je površina lika.



Sl. 18. Računanje površina kombiniranom (polugrafičkom) metodom

Dopušteno odstupanje između dvaju neovisnih računanja površine kombinacijom izmjerenih veličina na terenu i veličina očitanih na planu, prema Pravilniku, iznosi

$$\Delta p_{\text{komb}} = 0,00035 M \sqrt{P}, \quad (12)$$

gdje je M nazivnik mjerila plana.

Točnost računanja površina ovisi o točnosti mjerenja na terenu, točnosti izrade plana i metodi računanja.

Na točnost računanja površina numeričkom metodom utječu samo pogreške mjerenja na terenu.

Točnost računanja površina grafičkom i mehaničkom metodom ovisi o točnosti mjerenja na terenu, kartiranja, očitavanja podataka na planu ili planimetru i priboru (razmjernik, metalni trokuti, planimetar i dr.). Zatim, ovisi o podlozi na kojoj je izrađen plan, mjerilu plana, veličini lika (parcele, grupe parcela i sl.), broju ponavljanja i osobi koja računa.

Zbog neizbježnih pogrešaka u računanju svaka se površina lika računa najmanje dva puta. Ako je razlika između dvaju neovisnih računanja u granicama dopuštenih odstupanja, smatra se da je nastala zbog slučajnih pogrešaka pri računanju. Točnost se rezultata računanja povećava ako se površina jednog lika računa više puta neovisno o prethodnim računanjima.

Da bi pogreške pri računanju površina bile što manje (točnost veća), treba prije računanja provjeriti ispravnost pribora za računanje površina.

LIT.: Jordan-Egger-Kneissl, Handbuch der Vermessungskunde, Band II. J. B. Metzlersche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1963. – Savezna geodetska uprava, Pravilnik o tehničkim propisima za izradu originala planova i određivanju površina parcela pri premjeru zemljišta. Službeni list SFRJ, br. 8/70, Beograd 1970 – P. A. Жmoidяк, В. Я. Крицанович, Б. А. Медведев, Лабораторные занятия по топографии с основами геодезии. Высшая школа, Минск 1979. – F. A. Shepherd, Engineering Surveying. Edward Arnold, London 1983. – I. Živković, Topografski planovi. Naučna knjiga, Beograd 1983. – O. C. Разумов, В. Г. Ладонников, Н. В. Ангелова, А. Г. Парамонов, И. И. Ранов, Инженерная геодезия в строительстве. Высшая школа, Москва 1984. – W. Großmann, H. Kahmen, Vermessungskunde I. Walter de Gruyter, Berlin-New York 1985. – S. Macarol, Praktična geodezija. Tehnička knjiga, Zagreb 1985.

K. Šimičić

RADIJACIJSKA KEMIJA, grana kemije koja istražuje fizikalno-kemijske promjene nastale kao posljedica apsorpcije visokoenergetskog, ionizirajućeg zračenja u tvari. Pod ionizirajućim (ionizantnim) zračenjem razumije se nuklearno zračenje koje je u stanju višestruko ionizirati tvari (v. *Nuklearno zračenje*, TE 9, str. 535).

Iako je prisutno od postanka svijeta, tek mogućnost da se eksperimentalno proizvede pod kontroliranim uvjetima učinila je zračenje predmetom znanstvenog istraživanja. To su omogućila otkrića rendgenskih zraka (W. C. Röntgen, 1895) i radioaktivnosti (H. Becquerel, 1896). Ubrzo je utvrđeno da se voda, u kojoj su otopljene radijeve soli, razlaže na vodik, kisik i vodik-peroksid, te da se i drugi spojevi mogu razgraditi djelovanjem zračenja, što je po ugledu na elektrolizu nazvano *radiolizom*.

Razvoj snažnih generatora rendgenskog zračenja za industrijske i medicinske svrhe poslije prvoga svjetskog rata unaprijedio je tehničke mogućnosti istraživanja i potaknuo interes za biološke učinke zračenja. Intenzivan razvoj

radijacijske kemije bilježi se od 1942. godine, kad su u američkom nuklearnom programu počela svestrana istraživanja o djelovanju zračenja na različite konstrukcijske materijale nuklearnih reaktora. Sve veća pristupačnost izvora zračenja poslije rata poticala je na istraživanje svih aspekata djelovanja zračenja.

Teorijska podloga za tumačenje kemijskih učinaka zračenja, razrađena na modelu za vodu, zasnivala se na pretpostavci o radiolitičkoj disocijaciji molekula vode na reducirajuću česticu H[•] i oksidirajuću česticu •OH (radikalni mehanizam radiolize; J. L. Magee, 1953). Istodobno je R. L. Platzman pretpostavio da se dio elektrona izbačenih elektrolizom ne rekombinira odmah, nego da ima dovoljno vremena da uzrokuje polarizaciju okolnih molekula pretvarajući se u solvativane elektrone. Donekle stabilizirani elektron može se solvatacijom udaljiti od svoga pripadnog iona i difundirati u otopinu, gdje bi se morao kemijski očitovati kao kratkoživeća, ali zasebna kemijska čestica – jedinični nukleofilni reagens. Time su u radijacijsku kemiju uvedeni ionski mehanizmi i koncepcija promatranja pojava u zračenju na vrijeme.

Zaista, eksperimenti su pokazivali da radiolizom vode, osim H[•], nastaje još jedna reducirajuća čestica koja nosi naboj –1. Solvatirani elektron opažen je izravno primjenom kratkotrajnog pulsa zračenja, nakon kojega je snimljen apsorpcijski spektar s vremenom razlučivanja reda veličine mikrosekunde (E. J. Hart, J. W. Boag, 1962). Razvoj elektrone ubrzo je omogućio snimanje s razlučivanjem u nanosekundama (J. W. Hunt, J. K. Thomas, 1967) i pikosekundama (M. J. Bronskill, J. W. Hunt, 1969), a primjenom lasera moglo su se opaziti pojave s vremenom razlučivanja reda veličine femtosekunde (C. V. Shank, 1982).

Zahvaljujući sve finijem vremenu razlučivanja i sve raznovrsnijim metodama detekcije, radijacijska se kemija sve više bavila reaktivnim česticama nastalim djelovanjem zračenja, a sve manje analizom stabilnih produkata radiolize, tj. težište se zanimanja premjestalo s posljedica na uzroke. Suvremena je radijacijska kemija zapravo kemija reaktivnih intermedijera: elektrona, iona, uzbuđenih molekula i slobodnih radikala. Sudjelovanje tih čestica utvrđeno je u mnogim kemijski i biološki važnim procesima, a metode radijacijske kemije pokazale su se kao elegantan način njihove izolirane i selektivne pripreve.

Tehnološka primjena zračenja (v. *Radijacijska tehnologija*) ima svoj korijen također u fizikalno-kemijskim učincima zračenja, bilo da se radi o biocidnom učinku (djelovanje zračenja na prirodne makromolekule, DNA), bilo o djelovanju na monomere i sintetske polimere. Neke od primjena zračenja, kao što je zračenje namirnica, mogle su se jače razviti tek pošto su prikupljene znanstvene spoznaje omogućile razumijevanje mehanizama radiolize i postigle moć predviđanja ponašanja cijelih skupina namirnica i pojedinih njihovih kemijskih spojeva. Moć predviđanja radijacijske kemije zamjenjuje nemogućnost da se načini potpuna kemijska analiza koja bi obuhvatila apsolutno sve produkte, što u kontekstu dostupnog znanja omogućuje procjenu tehnološke izvedivosti, ali i zdravstvene ispravnosti ozračenih namirnica.

Ionizirajuće zračenje jedan je od oblika u kojima se energija može predati tvari. Toplinom i zračenjem inicirane kemijske reakcije samo su različiti aspekti kemije, za koje vrijede iste zakonitosti i isti modeli. Razlike su između toplinske aktivacije te fotokemijske i radijacijskokemijske aktivacije u veličini obroka dovedene energije i mehanizmu pohrane te energije u sustavu. Prilikom dovođenja toplinske energije, molekule nakupljaju energiju u malim obrocima, od jednog do drugog povoljnog sudara. Primljena energija raspoređuje se na sve moguće oblike uzbude, pa se radi o translacijskoj, rotacijskoj, vibracijskoj i elektronskoj energiji.

Apsorpcija energije svjetlosnog zračenja određene valne duljine strogo je specifična: njen su rezultat uvijek određena elektronski uzbuđena stanja, i to samo onih molekula koje su apsorbirale kvant svjetla. Veća energija uzbuđenih stanja čini termodinamički mogućim i one reakcije koje su nemoguće u osnovnom stanju. Kemijske pretvorbe molekula u elektronski uzbuđenim stanjima istražuje fotokemija (v. *Fotokemija*, TE 5, str. 597).

Djelovanje ionizirajućeg zračenja nije specifično. Energija zračenja koja se primjenjuje u radijacijskoj kemiji uglavnom je mnogo veća od ionizacijske energije molekula sredine. Stoga je rezultat svake interakcije zračenja i tvari ionizacija sredine. Elektroni izbačeni u procesu ionizacije sposobni su da dalje ioniziraju i ekscitiraju molekule sredine uzduž traga svoje putanje, što se ponavlja s nekoliko uzastopnih generacija elektrona (sekundarni elektroni). Tako nastaju produkti djelovanja ionizirajućeg zračenja, koji su u početku nehomogeno raspodijeljeni uzduž traga putanje ionizirajućih čestica. Iz ionskog karaktera tih produkata, njihove visoke energije i početno visoke lokalne koncentracije slijede i sve specifičniji radijacijske kemije.

Predaja i apsorpcija energije ionizirajućeg zračenja u tvari. Slično Grothius-Draperovu zakonu fotokemije može se i za ionizirajuće zračenje tvrditi da će intenzitet kemijskih promjena u sustavu biti proporcionalan energiji zračenja koja se u njemu apsorbira. To vrijedi za sve oblike ionizirajućeg zračenja: elektromagnetsko zračenje visokih energija (u prvom redu γ -zračenje) i zračenje u obliku električki nabijenih i neutralnih čestica (v. *Nuklearno zračenje*, TE 9, str. 545). Konstanta te proporcionalnosti naziva se *radijacijskokemijski prinos*:

$$G(X) = \frac{n(X)}{E}, \quad (1)$$

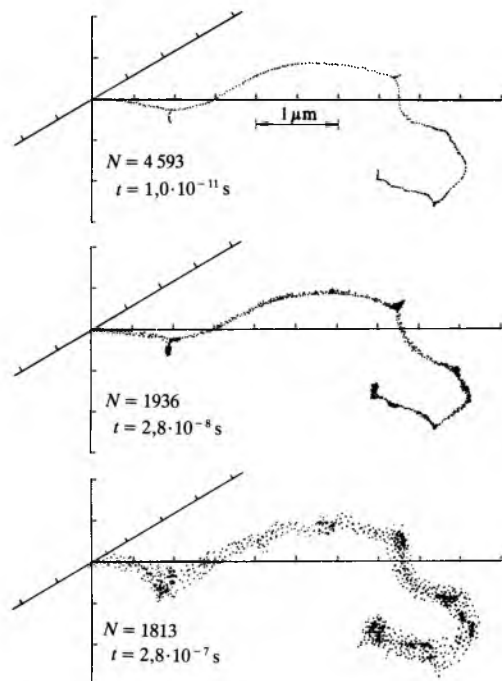
gdje je $n(X)$ množina tvari X koja nastaje, nestaje ili se kemijski mijenja zbog apsorpcije energije E u ozračenju tvari. Jedinica radijacijskokemijskog prinosa jest mol/J.

Na fotone *elektromagnetskog zračenja* mogu u tvarima djelovati elektroni iz atomskog omotača i polje atomske jezgre. Kako su ta međusobna djelovanja malo vjerojatni, slučajni procesi, to većina fotona prolazi kroz tvar bez promjene svog stanja. Međutim, ako se takav proces (pojedinačni sudar) ipak dogodi, foton koji je u njemu sudjelovao bitno mijenja svoje stanje, gubi svu svoju energiju ili velik njen dio te se uklanja iz primarnog fotonskog snopa (apsorbira se ili rasprši). Za radijacijsku je kemiju važno nekoliko najvjerojatnijih procesa kojima se apsorbiraju fotoni: fotoelektrični efekt, Comptonov efekt i tvorba parova (v. *Nuklearno zračenje*, TE 9, str. 548). Bitno je da se u svakom od njih oslobađa iz atoma po jedan elektron, dakle zbiva se proces ionizacije.

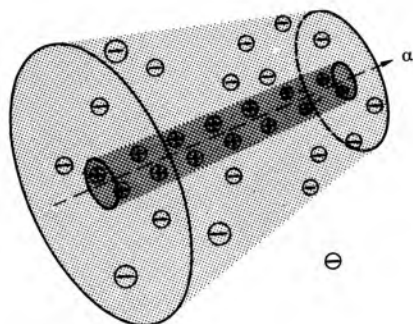
Ionizirajuće zračenje u obliku *električki nabijenih čestica* (protoni, deuteroni, α -čestice, elektroni) gubi energiju prilikom prolaska kroz tvar zbog izravne kulonske interakcije s elektronima iz atomskog omotača. Nabijene se čestice nakon mnoštva sudara zaustavljaju, a njihova se energija predaje elektronima iz omotača, pobuđuje ih u viša energijska stanja, a mnogi od njih i napuštaju atome, tj. ponovno se zbiva proces ekscitacije i ionizacije. Gubitak energije brzih nabijenih čestica opisan je Betheovom relacijom (v. *Nuklearno zračenje*, TE 9, str. 545). Ta relacija definira gubitak energije teško nabijene čestice po jedinici duljine traga, dakle gradijent gubitka energije ($-dE/dx$), a sadrži nekoliko, za radijacijsku kemiju, važnih činjenica: a) Brzina kojom nabijene čestice gube energiju razmjerna je elektronskoj gustoći sredine. Na osnovi toga može se smatrati da zaključci opažanja u plinovitoj fazi, npr. u Wilsonovoj komori, vrijede i za kondenziranu fazu. b) Budući da brzina čestice iskazana izvan logaritamskog izraza mnogo više utječe na gradijent gubitka energije, čestica gubi to više energije što je sporija. c) Dvije čestice jednake energije ali različitih masa imaju različite vrijednosti gradijenta gubitka energije; čestica veće mase ima manju brzinu i zato veći gradijent. d) Kemijski sastav sredine nema osobita utjecaja na gradijent gubitka energije, jer je ovisnost o srednjoj ionizacijskoj energiji logaritamska. Svi su elektroni otprilike podjednako djelotvorni u preuzimanju energije od nabijenih čestica. Udio energije što ga apsorbira jedna komponenta smjese razmjeran je doprinosu te komponente elektronskoj gustoći smjese.

Prostorna i vremenska raspodjela primarnih događaja u radiolizi. Betheova jednadžba kao teorijska podloga i Wilsonova komora kao eksperimentalno sredstvo pomogli su razvoju koncepcije o prostornoj raspodjeli primarnih događaja u radiolizi. Pod primarnim se događajima razumiju pojedinačni događaji prijenosa energije zračenja na atome ili molekule. Rezultat apsorpcije bilo koje vrste ionizirajućeg zračenja jest nastajanje ionskih i uzbuđenih čestica uzduž tragova nabijenih čestica. Trag nabijene čestice u Wilsonovoj komori pojava je koja dugo traje i ovisna je o kondenzaciji, dok je trag u radijacijskoj kemiji izvanredno kratkotrajna pojava iz koje slijede kemijske reakcije u korelaciji s deponiranim energijom. Trag je u radijacijskoj kemiji geometrijski pojam koji se ne može izravno eksperimentalno

opaziti, ali njegova je evolucija u posljednje vrijeme predmet matematičkog modeliranja (sl. 1).



Sl. 1. Evolucija traga elektrona početne energije 20 keV u vodi (N broj reaktivnih čestica, t vrijeme proteklo od ionizacije u ishodištu koordinatnog sustava)



Sl. 2. Trag α -čestice

Prosječna vrijednost gradijenta gubitka energije nabijenih čestica energije 10 MeV u vodi je: za elektrone $\sim 0,1$ eV/nm, za protone ~ 10 eV/nm, a za α -čestice ~ 100 eV/nm. Budući da optička aproksimacija daje najvjerojatniji gubitak energije od nekoliko eV do nekoliko desetaka eV, vidi se da su primarni događaji udaljeni $100 \dots 1000$ nm uzduž traga brzog elektrona, a svega $0,1 \dots 1$ nm uzduž traga α -čestice. Tako se *trag brzog elektrona* sastoji od međusobno izoliranih događaja koji su lokalizirani u malim zonama zvanim *izdancima*. *Trag α -čestice*, naprotiv, predstavlja kontinuiranu zonu (sl. 2) s velikom lokalnom koncentracijom reaktivnih čestica (pozitivnih iona, elektrona i uzbuđenih molekula). *Tragovi protona* mogu se zamisliti kao kombinacija izoliranih malih sferičnih zona i duljih cilindričnih zona. Neki od sekundarnih elektrona kojima je energija dovoljna da se udalje od mjesta nastanka stvaraju kraće tragove koji se granaju od primarnog traga. Mjestimično se predaje nešto veći obrok energije od prosječnog, pa na tom mjestu nastaje tzv. mjhurić. Relativni udio kratkih tragova, izdanaka i mjhurića u ukupno predanoj energiji teorijski je procijenjen u vodi kao funkcija energije upadnog elektrona (sl. 3).

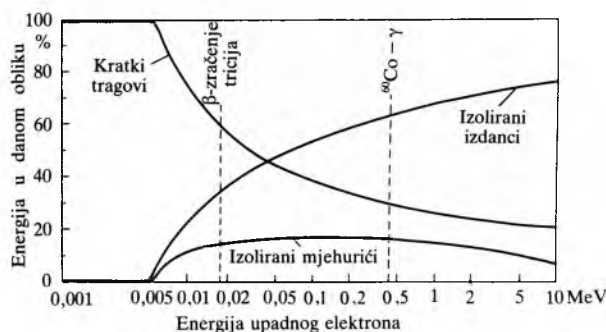
Razlike u kemijskim učincima različitih vrsta zračenja, dakle u količinama i vrstama produkata, potječu od razlika u prostornoj raspodjeli reaktivnih čestica u ozračenoj sredini. Različite vrste zračenja u plinovima daju slične produkte, dok se u tekućinama nastale reaktivne čestice nalaze u nekoj vrsti

kaveza, iz kojega ih okolne molekule sprečavaju da se razidu, pa je tu vjerojatnost međusobnih reakcija veća. Zato u tekućinama α -zračenje djeluje u prvom redu na otapalo, a rendgensko i γ -zračenje na otoplenu tvar.

Najkraći vremenski interval o kojemu ima smisla raspravljati u radijacijskoj kemiji, a odnosi se na predaju prosječnog obroka energije, ΔE , od ~ 30 eV, može se izračunati iz Heisenbergova načela neodređenosti

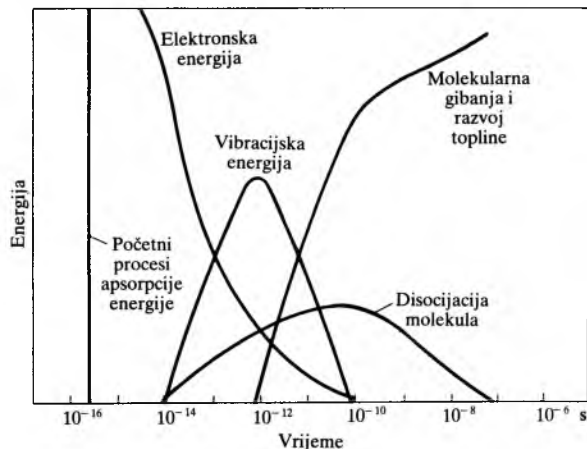
$$t = \frac{\hbar}{\Delta E} = 2 \cdot 10^{-17} \text{ s}, \quad (2)$$

gdje je \hbar reducirana Planckova konstanta. Da bi elektron energije 30 eV prešao put od 0,4 nm, koliko iznosi prosječna udaljenost između centara molekula vode, potrebno je oko 10^{-16} s. Nakon desetak sudara, što traje oko 10^{-15} s, energija elektrona padne na razinu nižu od one kojom se mogu ekscitirati molekule sredine, pa se takvi elektroni zovu *subekscitacijski*. Budući da više nisu sposobni za vrlo brze interakcije s elektronskim sustavima molekula sredine, subekscitacijski elektroni gube energiju sporijim procesima, uzrokujući atomska gibanja (vibracije i rotacije), a konačni je rezultat razvijanje topline. S obzirom na procese ionizacije i ekscitacije, ti su procesi oko 10^4 puta sporiji. Promatrano u vremenu nakon djelovanja zračenja, energija elektrona brzo opada do subekscitacijske razine. Kako je dalji gubitak energije mnogo sporiji, broj subekscitacijskih elektrona raste i zadržava se u određenom vremenskom intervalu kao posebna populacija čestica. Time završava tzv. fizikalni stupanj predaje energije zračenja. Pojave i procesi u tom stupnju pristupačni su za sada samo teorijskoj obradbi, jer zbog kratkoće trajanja izmiču izravnim opažanjima.



Sl. 3. Raspodjela energije koja se troši za stvaranje kratkih tragova, izdanaka i izoliranih mjhurića u vodi

Na početku sljedećeg, fizikalno-kemijskog stupnja, vremenski interval $10^{-14} \dots 10^{-12}$ s karakteriziran je frekvencijom vibracije kemijskih veza. U tom vremenu uzbuđene molekule disociraju, tj. nastaju kemijske promjene. U intervalu do 10^{-12} s ističu se i druga molekularna gibanja, pa tako dobiva smisao i pojam lokalna temperatura izdanaka. Zračenja s



Sl. 4. Raspodjela energije u izdanku kao funkcija vremena (u egzotermnim je reakcijama razvijena toplina veća od predane energije)

malim gradijentom gubitka energije, koja proizvode međusobno udaljene izdanke, ne uzrokuju znatniji porast lokalne temperature (sl. 4). Nakon uspostavljanja lokalne temperature, najveći dio energije prelazi u toplinu (na tom se zasniva primjena kalorimetrije u dozimetriji zračenja), a dio energije sadržan je i u uzbuđenim stanjima, kojima dalja sudbina bitno ovisi o prirodi sredine.

Da bi se između čestica aktiviranih u izdanku i čestica otopljene tvari zbile kemijske reakcije, čestice moraju jedne k drugima difundirati, što zahtijeva mnogo više vremena, $10^{-8} \dots 10^{-6}$ s. U tom intervalu počinje, dakle, kemijski stupanj predaje energije zračenja.

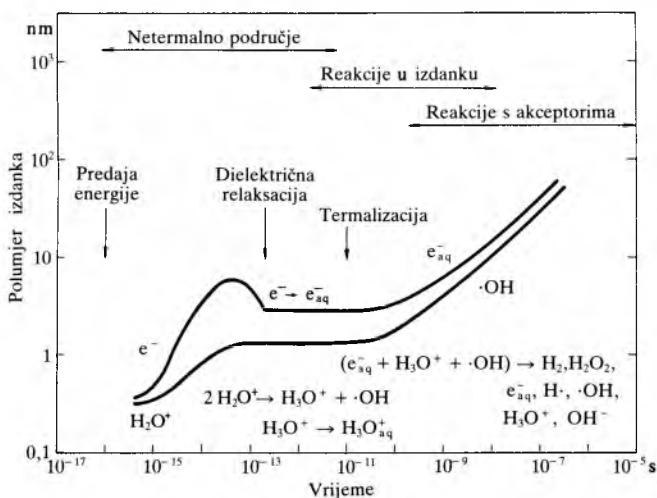
nje apsorbirane energije E u nazivniku izraza (1), tj. poznavanje svih relevantnih veličina koje karakteriziraju polja zračenja i njihova međudjelovanja na tvar. Mjerenje apsorbirane energije zadatak je dozimetrije (v. *Dozimetrija jonizujućih zračenja*, TE 3, str. 387; v. *Nuklearno zračenje*, TE 9, str. 556), a ozračivanje pod kontroliranim uvjetima obavlja se pomoću izvora zračenja. S obzirom na porijeklo zračenja razlikuju se dva tipa izvora: radionuklidni izvori i akceleratori.

Kao radionuklidni izvori (v. *Radiokemija i radionuklidi*) u radijacijskoj se kemiji, zbog prikladnog vremena poluraspada i energije prodornog γ -zračenja, upotrebljavaju uglav-

Tablica 1
VREMENSKI SLIJED DOGAĐAJA U RADIOLIZI VODE

	Vrijeme s	Događaji	Reakcije	Prisutne čestice
Fizikalni stupanj	10^{-18}	Elektron energije 1 MeV prijeđe promjer molekule	$H_2O \rightsquigarrow [H_2O^+ + e^-]$	$[H_2O^+, e^-]$
	10^{-17}	α -čestica energije 1 MeV prijeđe promjer molekule	$H_2O \rightsquigarrow [^1H_2O^* + ^3H_2O^*]$	$[^1H_2O^*, ^3H_2O^*]$
	10^{-16}	Energija sekundarnih elektrona opada na razinu nižu od ionizacijske energije sredine		
Fizikalno- kemijski stupanj	10^{-14}	Ion-molekularne reakcije u tekućini	$[H_2O^+ + H_2O] \rightarrow [H_3O^+ + \cdot OH]$	$[H_3O^+, \cdot OH]$
		Disocijacija uzbuđenih molekula iz repulzivnih stanja	$[^1H_2O^*] \rightarrow [H \cdot + \cdot OH]$	$[H \cdot, \cdot OH]$
	10^{-13}	Energija sekundarnih elektrona svedena na termalnu (0,025 eV)	$\rightarrow [H_2 + O]$	$[H_2, O]$
	10^{-12}	Rekombinacija iona i radikala u izdancima	$[H_3O^+ + e^-] \rightarrow [H_2O + H \cdot]$	$[H \cdot]$
	10^{-11}	Radikali difundiraju promjer molekule	$[H \cdot + \cdot OH] \rightarrow [H_2O]$	$[H \cdot, \cdot OH, e_{aq}^-, H_3O^+]$
	10^{-10}	Solvatacija iona i elektrona	$[H \cdot + \cdot OH] \xrightarrow{e^-} e_{aq}^-$	
Kemijski stupanj	10^{-10}	Difuzijski kontrolirane reakcije u tekućini	$[H \cdot + \cdot OH] \rightarrow H_2O$	$[^3H_2O^*?]$
	10^{-8}	Završeno formiranje molekularnih produkata u tragovima α -čestica	$[2H \cdot] \rightarrow H_2$	$H \cdot, \cdot OH, e_{aq}^-, H_3O^+$
	10^{-7}	Završeno formiranje molekularnih produkata u izdanku γ -zraka	$[2 \cdot OH] \rightarrow H_2O_2$	H_2, H_2O_2
	10^{-4}	Radikal difundira udaljenost između izdanaka u tragu elektrona energije 1 MeV	$[e_{aq}^- + \cdot OH] \rightarrow OH^-$	$^3H_2O^*?$
	10^{-3}	Vrijeme života tripletno uzbuđenog stanja		
10^0	Završene kemijske reakcije			

$^1H_2O^*$, $^3H_2O^*$ molekule vode u singletno uzbuđenom, odnosno tripletno uzbuđenom stanju; uglate zagrade označuju da se procesi i čestice nalaze u izdancima.



Sl. 5. Prostorno-vremenski razvoj izdanka u vodi

Vremenski slijed događaja u radiolizi ilustriran je u tablici 1 na primjeru vode, a prostorno-vremenski razvoj izdanka prikazan je na slici 5.

EKSPERIMENTALNA TEHNIKA

Osim vlastitog znanstvenog sadržaja i historijskog razvoja, radijacijska se kemija odlikuje, s obzirom na druge grane kemije, specifičnim eksperimentalnim tehnikama. Sama je definicija radijacijske kemije operacionalna i pretpostavlja kontroliranu upotrebu ionizirajućeg zračenja, što je prva specifičnost. Drugim riječima, to znači kvantitativno poznavanje

samo dva radionuklida: kobaltov radionuklid ^{60}Co i cezijev radionuklid ^{137}Cs . Od akceleratora (v. *Akceleratori nuklearnih čestica*, TE 1, str. 39) najčešće se primjenjuju akceleratori elektrona, rjeđe protona, a težih iona samo izuzetno i vrlo rijetko. Akcelerator komercijalnog naziva Febetron odlikuje se velikom dozom u pulsu, ali mu je zbog niske energije elektrona (do 2 MeV) upotreba ograničena na tanke uzorke. Nešto veću energiju elektrona, do 4 MeV, postiže Van de Graaffov akcelerator. Najfleksibilniji je linearni akcelerator, pomoću kojega se mogu postići vrlo velike energije elektrona, a trajanje pulsa i doza u pulsu mogu varirati u širokim granicama.

Pulsna radioliza

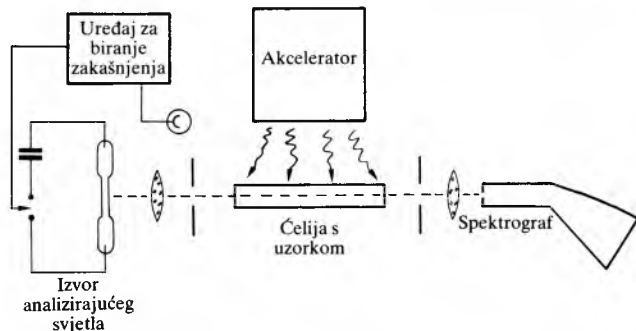
Istraživanju kemijskih posljedica djelovanja zračenja, tj. prirode i količine kemijskih promjena, što je sadržano u brojniku izraza (1), može se pristupiti nakon uspostavljanja termodinamičke ravnoteže, dakle nakon završetka kemijskog stupnja djelovanja zračenja. Nedostatak je takva rada u tome što se tada mogu registrirati samo trajne kemijske promjene i izmjeriti količina nastalih stabilnih produkata, a o procesima koji su im prethodili može se samo nagađati. Za taj su pristup na raspolaganju sva sredstva analitičke kemije, pa se prema tome ta istraživanja ne razlikuju od onih u drugim granama kemije.

Međutim, kemijske posljedice djelovanja zračenja mogu se ispitivati i kinetičkim pristupom, što je druga specifičnost radijacijske kemije. Naime, tim se načinom nastoje izravno pratiti kemijske promjene u vremenu u kojemu se odvijaju. Takva metoda, razvijena za specifične potrebe radijacijske kemije, omogućila je razumijevanje i potakla interes za međustupnjeve kemijskih reakcija o kojima se ranije samo posredno zaključivalo, te omogućila rješavanje i drugih

pitanja veoma važnih za kemiju, biokemiju i biofiziku. Ta je metoda nazvana *pulsnom radiolizom*, a usavršila se kao posljedica razvoja akceleratorne tehnologije i elektronike. Ona se temelji na predaji energije zračenja u intenzivnim i kratkotrajnim pulsovima iz prikladnog akceleratora (npr. Van de Graaffova), te na neposrednom detektiranju i karakteriziranju nastalih kratkoživećih produkata na osnovi njihovih optičkih, električnih, magnetskih i drugih svojstava. Velik intenzitet zračenja potreban je za stvaranje mjerljivih koncentracija radiolitičkih produkata, a kratko trajanje pulsa (red veličine nekoliko ns), u usporedbi s trajanjem života nastalih produkata, potrebno je kako bi se oni nakon prestanka pulsa zračenja još mogli mjeriti.

Mjerenje apsorpcije svjetlosti. Ako ozračivanjem uzorka nastaju čestice koje apsorbiraju svjetlost, njihova se prisutnost može otkriti mjerenjem intenziteta analizirajuće svjetlosti koja se propušta kroz uzorak za vrijeme ozračivanja. Promjena signala s vremenom daje podatak o brzini nastajanja i nestajanja čestica, amplituda signala proporcionalna je njihovoj koncentraciji, a promjenom valne duljine svjetlosti može se snimiti njihov spektar i tako one kvalitativno odrediti.

Pulsna spektrografija korisna je u preliminarnim eksperimentima za kvalitativno utvrđivanje područja apsorpcije kratkoživećih čestica i njihova ponašanja u vremenu (sl. 6). Prvo se snima spektar izvora analizirajuće svjetlosti prije uključivanja pulsa akceleratora. Zatim se aktivira akcelerator, a s odabranim zakašnjenjem i izvor analizirajuće svjetlosti. Snop svjetlosti nailazi tada na kratkoživeće čestice, koje je proizveo puls zračenja iz akceleratora, i djelomično se apsorbira, pa se taj spektar razlikuje od ranijeg. Niz snimaka s različitim zakašnjenjem za pulsom zračenja informira o brzini promjene apsorpcije na različitim valnim duljinama.



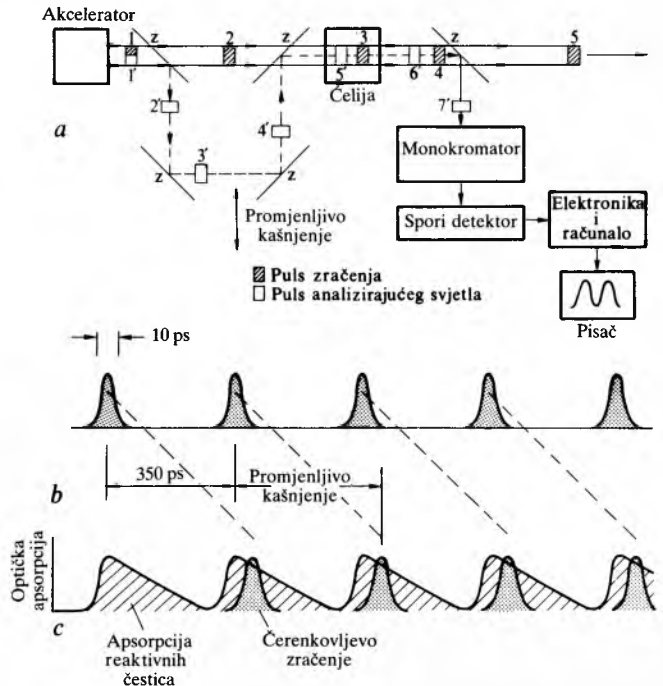
Sl. 6. Shema pulsne spektrografije

Kinetička spektrofotometrija mnogo je osjetljivija na male promjene apsorpcije svjetlosti. Nakon prolaska kroz uzorak snop analizirajuće svjetlosti vodi se kroz monokromator za odabiranje valne duljine na kojoj se promatra promjena. Konačno se svjetlosni signal pretvara u električni pomoću fotomultiplikatora i registrira pomoću osciloskopa. Opisanim se metodama mogu opaziti vremenski vrlo bliske pojave, i to uz vrijeme razlučivanja od 3 ns, što je određeno trajanjem pulsa elektrona i vremenom odziva električnog sustava za detekciju.

Stroboskopska pulsna radioliza. Primjenom tzv. fine strukture pulsa elektronskog akceleratora, koja se sastoji od niza uzastopnih pulsova, svaki u trajanju od 10 ps, a međusobno vremenski razmaknutih 350 ps, postignuto je vrijeme razlučivanja reda veličine 30 ps. Kao analizirajuća svjetlost primjenjuje se Čerenkovljevo zračenje, koje, pošto izađe iz akceleratora, proizvodi sam puls elektrona u vremenskim razmacima koji odgovaraju finoj strukturi pulsa. Čerenkovljevo je zračenje elektromagnetsko zračenje koje se emitira kad električki nabijene čestice prolaze nekim sredstvom brzinom većom od fazne brzine svjetlosti u tom sredstvu (pojava se može usporediti s akustičkim udarnim valom što ga proizvodi avion koji leti brže od zvuka).

Dok mikropulsovi elektronskog zračenja (1, 2, 3, 4 i 5 na sl. 7a) nastavljaju pravocrtno gibanje od akceleratora kroz

tanka zrcala *z* i ćeliju, Čerenkovljevo se zračenje, nastalo između akceleratora i prvog zrcala, reflektira na tom zrcalu i skreće obilaznim putem (2', 3', 4') kroz ćeliju, u koju stiže s malim zakašnjenjem za jednim od ranijih mikropulsova elektrona (3). Ako je mikropuls elektrona (sl. 7b) proizveo apsorbirajuću česticu, dio će se Čerenkovljeva zračenja apsorbirati, pa će se, kao i u kinetičkoj spektrofotometriji, nakon prolaska kroz monokromator registrirati smanjenje signala i njegova vremenska promjena (sl. 7c).



Sl. 7. Načelna shema stroboskopske pulsne radiolize i optičke detekcije pomoću Čerenkovljeva zračenja. a) aparatura, b) fina struktura pulsa elektrona i istodobni pulsovi Čerenkovljeva zračenja, c) nastajanje i opadanje apsorpcije reaktivnih čestica što ih stvaraju pulsovi elektrona, a analiziraju pulsovi Čerenkovljeva zračenja

Mjerenje vodljivosti. Budući da ionizirajuće zračenje stvara nabijene čestice u ozračenoj sredini, promjena vodljivosti sredine s vremenom pruža informaciju o kinetici reakcija nabijenih čestica. Na elektrode u otopini primijeni se napon, pa se mjeri promjena vodljivosti u vremenu nakon pulsa zračenja. Iako je izmjerena vodljivost uvijek zbroj doprinosa svih prisutnih nabijenih čestica, dobivena informacija ponekad dopunjuje ili zamjenjuje informaciju dobivenu optičkim metodama.

Mjerna se ćelija može uključiti u dva različita sklopa: u djelitelj napona i u most. U *sklopu s djeliteljem napona* obično se primjenjuje istosmjerni napon. Ćelija je povezana s protočnim sustavom pomoću kojega se njen sadržaj može zamijeniti svježom otopinom poslije svakog pulsa. Da bi se izbjegla elektroliza otopine i polarizacija elektroda, polaritet elektroda mijenja se relejem 10...100 puta u sekundi. Pomoću uređaja za biranje zakašnjenja puls elektrona iz akceleratora može se aktivirati u bilo koje željeno vrijeme nakon promjene polariteta.

Sklop s mostom primjenjuje uglavnom izmjenični napon, a sastoji se od dvostruke ćelije, mjerne i referentne, spojene u most. Promjena vodljivosti zbog ozračenja jedne od grana mosta javlja se kao izlazni napon, koji se filtrira i pojačava, a predznak mu ovisi o smjeru poremećaja mosta.

Mjerenje signala elektronske spinske rezonancije. Kemij-skim, fotokemijskim i radijacijskokemijskim djelovanjem na atome, ione ili molekule mogu se proizvesti čestice s nesparenim elektronima. To mogu biti radikalski ioni nastali adicijom ili gubitkom jednog elektrona, neutralni radikali nastali cijepanjem kemijskih veza ili uzbuđena tripletna stanja molekula. Vrijeme života čestica ovisi o njihovoj prirodi i

uvjetima sredine u kojoj se nalaze, a varira od pikosekunda do gigasekunda.

Mogućnost detekcije čestica s nesparenim elektronima pruža spektroskopija elektronske spinske rezonancije, što je jedna od suvremenih instrumentalnih metoda analitičke kemije (v. *Spektrometrija*). Za studij kratkoživećih čestica, kakve nastaju radijacijskokemijskim djelovanjem, ne može se upotrijebiti konvencionalni spektrometar za stacionarna mjerenja koji radi uz tipičnu frekvenciju modulacije magnetskog polja od 100 kHz i efektivnu vremensku konstantu od 1 s. Stoga se magnetizacija kratkoživećih čestica ispituje pomoću sekvencije pulsova mikrovalnog zračenja koji slijede u nekom fiksnom vremenu nakon nastajanja čestica i kojima se pokriva interesantno magnetsko polje. Drugi je pristup sličan kinetičkoj spektrofotometriji: odabere se vrijednost magnetskog polja za neku liniju u spektru elektronske spinske rezonancije i prati se njena promjena kroz određeno vrijeme.

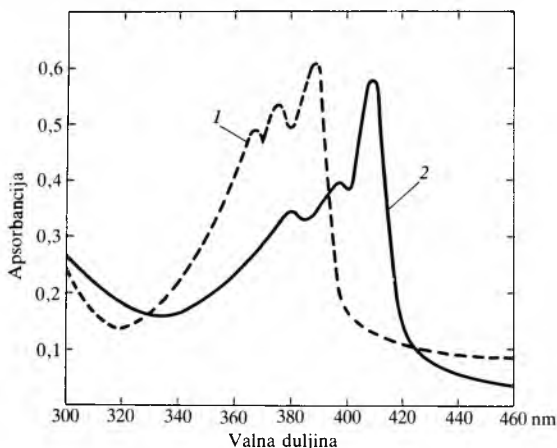
REAKTIVNE ČESTICE

Primarni događaji u radijacijskoj kemiji jesu pojedinačni događaji prijenosa energije zračenja na atome ili molekule u tvari. Rezultat predaje i apsorpcije energije bilo koje vrste ionizirajućeg zračenja u tvari jest ekscitacija i ionizacija. Nakon prve interakcije zračenja s tvari, prilikom koje se zbiva početna ionizacija, stvaraju se ioni i oslobadaju se primarni brzi elektroni, koji se zatim kreću kroz tvar i postepeno gube svoju energiju uzrokujući dalju, sekundarnu ekscitaciju i ionizaciju. Računa se da elektron izbačen s energijom 1 MeV može prije nego što se zaustavi prouzrokovati još do 80000 ekscitacija i 40000 ionizacija. Tako uzduž traga putovanja elektrona nastaju primarne čestice u radiolizi: pozitivni ioni, elektroni i uzbuđene molekule. To su *reaktivne (intermedijerne) čestice* koje reagiraju dalje međusobno, i s molekulama sredine, stvarajući druge ione, uzbuđene molekule, slobodne radikale i stabilne produkte.

Positivni ioni. Primarni pozitivni ioni nastaju u izravnim interakcijama zračenja s molekulama sredine, npr. s molekulama etanola



(valovita strelica označuje reakciju uzrokovanu ionizirajućim zračenjem). Ako zračenje nema naboja (γ -zračenje, neutroni), primarna ionizacija koju izravno proizvede upadno zračenje numerički je zanemariva u usporedbi s ionizacijom koju proizvedu sekundarni elektroni ili odskočni ioni (proizvedeni međudjelovanjem neutrona s tvari). Prilikom nastanka pozitivni ioni imaju različite količine vibracijske i elektronske energije, što je posljedica Franck-Condonova principa (v. *Fotokemija*, TE 5, str. 598). Ioni s visokom energijom mogu se raspasti fragmentacijom ili preuređenjem, ali se neće raspasti ako se prije toga sudarima oslobode viška energije. Stoga zračenje u kondenziranoj fazi uzrokuje manju fragmentaciju molekula nego ista doza u plinskoj fazi.



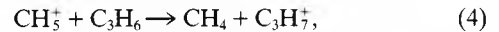
Sl. 8. Spektar apsorpcije pozitivnog (1) i negativnog (2) iona bifenila u 3-metilpentanu pri temperaturi 77 K

Zahvaljujući svom električnom naboju pozitivni ioni mogu se pratiti metodama pulsne radiolize s detekcijom vodljivosti, a mnogi pokazuju optičku apsorpciju (sl. 8).

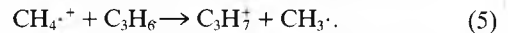
Reakcije iona i neutralnih molekula. Kad ion dođe u blizinu nepolarne neutralne molekule, inducirat će u njoj dipol, što će među njima stvoriti privlačnu silu. Ako se dovoljno približe, atomi i naboj mogu se preurediti i dati stabilniju konfiguraciju.

Ako ion reagira s molekulom koja posjeduje stalni dipolni moment, efektivnoj brzini reakcije, osim induciranih, pridone i stalni dipoli.

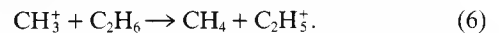
Reakcije pozitivnih iona s neutralnim molekulama mogu se klasificirati prema broju nepopunjenih orbitala u valentnoj ljusci iona. Ioni bez elektronskih šupljina reagiraju predajom protona neutralnim molekulama



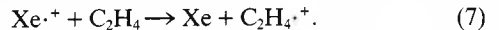
a ioni s jednom šupljinom reagiraju kao monoradikali



Karbokationi reagiraju oduzimanjem hidridnog iona (H^-) iz neutralnih molekula



Izmjena naboja, tj. prijenos elektrona, jedna je od najjednostavnijih reakcija, a zbiva se kad je elektronski afinitet pozitivnog iona veći od ionizacijske energije molekule



Neutralizacija. Zračenje u plinskoj fazi proizvodi makroskopski homogenu, mikroskopski statističku raspodjelu iona i elektrona u ozračenom prostoru. Stvorene se nabijene čestice rekombiniraju, a brzina rekombinacije ovisi o temperaturi, tlaku i kemijskoj prirodi iona. U tekućini ioni se u početku nalaze jedan blizu drugoga u izdancima uzduž traga nabijene čestice koja je uzrokovala ionizaciju. Dio iona neutralizira se još u izdanku sa svojim pripadnim elektronom, a dio difundira u otopinu, pa su neutralizacija u izdanku i difuzija u otopinu konkurentni procesi. Na nekoj temperaturi T oni ovisе samo o međusobnoj udaljenosti iona r i o kulonskoj privlačnoj sili $e^2/(er)$, gdje je ϵ vremenski ovisna dielektrična konstanta.

Vjerojatnost da neki par suprotno nabijenih iona izbjegne rekombinaciju dana je Onsagerovim izrazom

$$\varphi = \exp\left(-\frac{r_c}{r}\right), \quad (8)$$

gdje je r_c kritična udaljenost na kojoj je termička energija kT jednaka privlačnoj kulonskoj sili. Odatle slijedi da je

$$r_c = \frac{e^2}{kT} \quad (9)$$

Mjera vjerojatnosti (8) je omjer radijacijskokemijskog prinosa slobodnih iona G_{si} i prinosa ukupne ionizacije G_i (tabl. 2).

Elektroni su univerzalni proizvod svake ionizacije. Izbačeni iz molekula u procesu ionizacije, elektroni se usporavaju jer gube energiju u sudarima s molekulama sredine. U sredinama niske gustoće, tj. u plinovima, elektroni se mogu veoma udaljiti od pripadnog iona. Djelotvornost ionizacije u plinu izražava se energijom (W) potrebnom za stvaranje jednog ionskog para. Vrijednosti energije gotovo su nezavisne od vrste i energije ionizirajućeg zračenja. To se tumači pretpostavkom da se energija, osim za stvaranje ionskog para, troši i na ekscitaciju pozitivnog iona, na ekscitaciju molekula bez ionizacije i na kinetičku energiju izbačenih elektrona, a ni jedan od tih procesa ne zavisi od energije upadne čestice. Vrijednosti energije W vrlo malo zavise i od vrste spojeva: za vodu i zrak iznose 30 eV, odnosno 34 eV, a za mnoge ugljikovodike 25...30 eV. Ako sredina sadrži primjese kojima je ionizacijska energija niža od ionizacijske energije osnovne komponente, mogu se molekule primjese ionizirati prijenosom ekscitacije s osnovne komponente (Penningova ionizaci-

ja), čime se energija efektivno snižuje. Ta se pojava u plemenitim plinovima naziva Jesseov efekt.

Prvi sudari sekundarnih elektrona s molekulama u tekućoj fazi događaju se u kulonskom polju pripadnog iona. Ako se elektron termalizira prije nego što napusti polje pozitivnog iona, bit će od njega uhvaćen i rekombinirat će se (neutralizirati) s njim. Za razliku od plinske faze, u kondenziranoj sredini brza neutralizacija onemogućuje izravno opažanje početne ionizacije.

polarizacija zahtijeva vrijeme od svega 10^{-16} s. Budući da elektronu treba 10^{-15} s da prijede mjesto lokalizacije, ono je već pripremljeno za eventualnu lokalizaciju. S nastajanjem drugih oblika polarizacije potencijalna energija lokaliziranog elektrona zatim se dalje smanjuje (sl. 9).

Najveća promjena potencijalne energije nastaje u polarnoj sredini, a uzrokuje je orijentacija permanentnih dipola u električnom polju elektrona; u nepolarnoj tekućini odgovara joj tendencija da molekule orijentiraju os najveće polarizabil-

Tablica 2
KARAKTERISTIKE ELEKTRONA U RAZLIČITIM TEKUĆIM SREDINAMA

Sredina	Temperatura K	Dielektrična konstanta	Gibljivost $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	Vrijeme termalizacije ps	Put termalizacije nm	Radijacijsko- kemijski pri- nos slobodnih iona G_{si} $\mu\text{mol J}^{-1}$	$\frac{G_{si}}{G_i}$
Ksenon	161	1,93	2000	5500	120	0,45	0,64
Kripton	121	1,63	1300	2600	200	0,4	0,67
Argon	87	1,54	470	1000	250	0,26	0,52
Helij	4,2	1,06	0,022				
Metan	111		400	22	45	0,113	0,28
Neopentan	296	1,78	70	1,8	21	0,086	0,22
Tetrametil- silan	296	1,84	90	1,1	16	0,074	0,19
2,2,4-trimetil- pentan	296	1,94	7	<0,8	10	0,033	0,09
<i>n</i> -heksan	296	1,89	0,1		7	0,013	0,03
Amonijak	240	17,3	0,0091		2	0,33	
Etanol	296	23	0,00025		2	0,10	0,35
Voda	296	78	0,0020	<0,1	1,9	0,265	0,68

G_i , prinos ukupne ionizacije

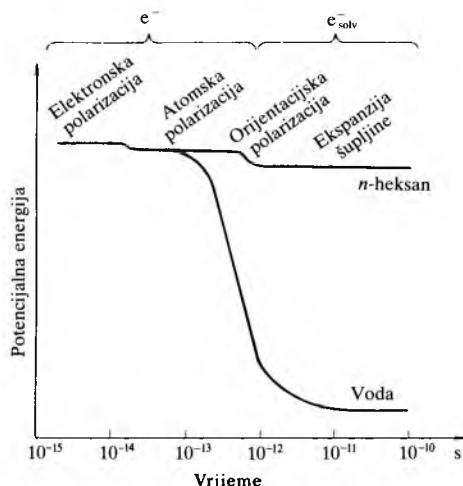
Postoji nekoliko mogućih stanja elektrona koji nisu vezani u atomima ili u molekulama. Slobodna i kvazislobodna stanja su nelokalizirana, dok je uhvaćeni i solvativirani elektron u lokaliziranom stanju.

Elektron je zaista slobodan samo u vakuumu. U sredini u kojoj postoji slaba interakcija s molekulama elektron je kvazislobodan. Takvi su elektroni u razrijeđenim plinovima te u tekućem argonu i ksenonu. Međutim, već je u tekućem heliju odbojna sila između elektrona i jezgara helijevih atoma dovoljno velika da se oko elektrona formira šupljina, tj. da elektron bude lokaliziran. Uhvaćeni elektron prijelazno je stanje koje nije u termodinamičkoj ravnoteži sa sredinom i koje se, već prema dielektričnoj relaksaciji sredine, transformira u solvativirani elektron. Termalizirani elektron postaje lokaliziran u tekućinama koje se sastoje od polarnih (npr. voda) ili anizotropno polarizabilnih molekula (npr. *n*-heksan), dok u sferolikim molekularnim sustavima (metan, neopentan) ostaje kvazislobodan. Lokalizirani elektron relaksira se na nižu energetska razinu kako se molekule oko njega orijentiraju prema negativnom naboju. Elektronska

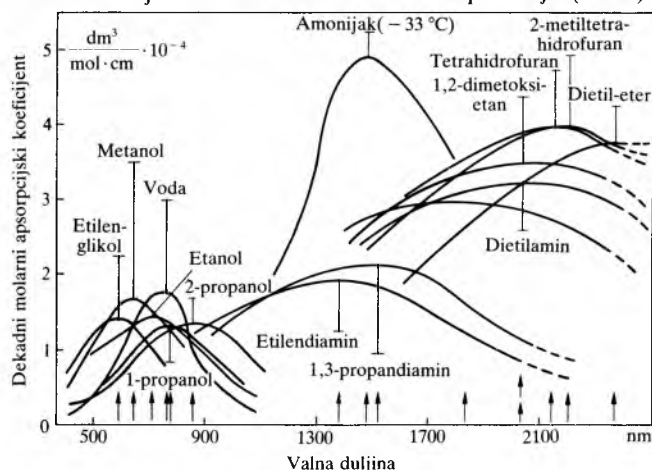
nosti prema polju elektrona. To rezultira prestankom rekombinacije i porastom prinosa slobodnih iona. Konačno stanje elektrona u termičkoj ravnoteži sa sredinom naziva se *solvativiranim elektronom*, e_{sol}^- . Viša energetska stanja elektrona imaju u žargonu različita imena (vlažni, suhi itd.).

Prinos elektrona ovisi o vremenu proteklom od njegova nastanka. Vremenska zavisnost prinosa još nije na zadovoljavajući način objašnjena, a postoje i neslaganja u pogledu početne vrijednosti prinosa elektrona. Nema još ni jedinstvenog tumačenja za različite vrijednosti prinosa slobodnih iona u različitim tekućinama (tabl. 2), koji očito ovisi o strukturi molekula, te je to veći što je oblik molekule bliži sfernom obliku. Prinos slobodnih iona u nepolarnim tekućinama veći je što je veća gibljivost elektrona u tim tekućinama. Taj je efekt zanemaren u Onsagerovu izrazu (8), prema kojemu vjerojatnost izbjegavanja neutralizacije ne zavisi od gibljivosti, niti od bilo kojeg svojstva iona.

Solvativirani elektron relativno je stabilna čestica koja živi dosta dugo s obzirom na mogućnost opažanja, pa je spektroskopski i kinetički dobro karakterizirana. Apsorpcijski spektri solvativiranih elektrona u različitim tekućinama uglavnom se nalaze u vidljivom i bliskom infracrvenom području (sl. 10).



Sl. 9. Promjena potencijalne energije elektrona s vremenom zbog polarizacije sredine



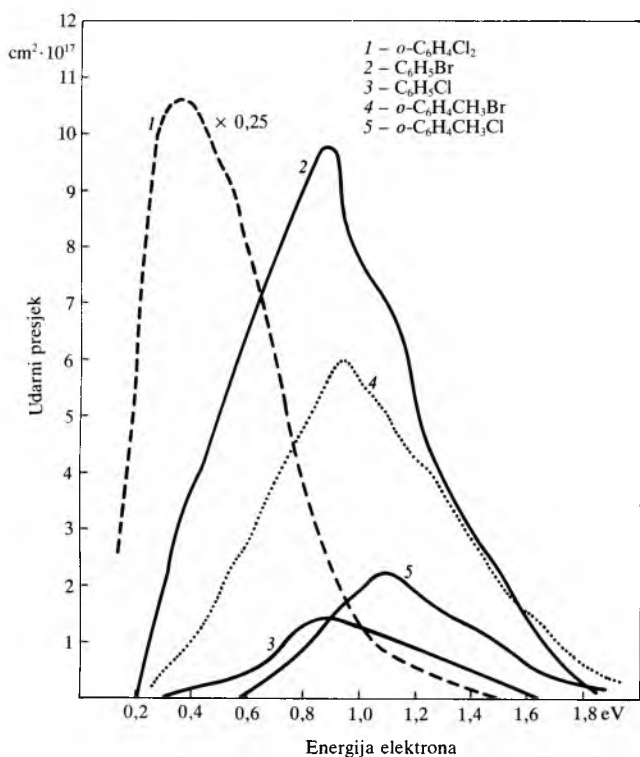
Sl. 10. Spektri optičke apsorpcije solvativiranih elektrona u različitim tekućinama

Posebno je dobro karakteriziran elektron solvativiran u vodi, hidratizirani elektron, e_{aq}^- (tabl. 3).

Tablica 3
FIZIKALNO-KEMIJSKA SVOJSTVA ELEKTRONA HIDRATIZIRANOG U VODI (25°C)

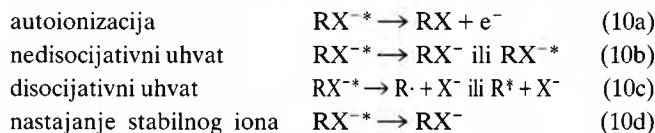
Svojstvo	Jedinica	Vrijednost
Maksimum optičke apsorpcije	nm	715
Molarni apsorpcijski koeficijent	$dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$	$1,85 \cdot 10^4$
Jakost oscilatora		0,71
Difuzijski koeficijent	$cm^2 s^{-1}$	$4,90 \cdot 10^{-5}$
Molarna provodnost	$S cm^2 mol^{-1}$	190
Gibljivost	$cm^2 V^{-1} s^{-1}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$
Redoks-potencijal ($e_{aq}^- + H^+ \rightarrow \frac{1}{2} H_2$)	V	2,77

O strukturi solvativiranih elektrona postoje dvije različite koncepcije. Jedna pretpostavlja postojanje šupljine na mjestu lokalizacije elektrona, oko koje se struktura otapala uređuje u interakcijama kratkog i dugog doseg s elektronom. Druga koncepcija zanemaruje strukturu otapala, a uzima u obzir dielektrična svojstva sredine. Obje koncepcije uspješno tumače neke eksperimentalne činjenice: neke tumače zajednički, neke samo jedna od njih, a nijedna sve.



Sl. 11. Udarni presjeci za disocijativni uhvat elektrona halogeniranim derivatima benzena u plinskoj fazi

Interakcija elektrona s molekulom u plinskoj fazi može se promatrati kao prijelaz iz početnog stanja, u kojemu postoje neutralna molekula i elektron u beskonačnoj udaljenosti, u stanje negativnog iona (elektronski uhvat). Ako molekula ima pozitivan elektronski afinitet, elektronski uhvat je egzoterman, a toplina reakcije troši se na ekscitaciju negativnog iona. Nastali uzbuđeni negativni ion (RX^{*-}) ima više mogućnosti deaktivacije, što ovisi o relativnom položaju krivulje potencijalne energije negativnog iona prema neutralnoj molekuli:



Vjerojatnost interakcija elektrona s molekulama u plinskoj fazi izražava se kao udarni presjek za uhvat $\sigma_u(v)$, koji za određenu molekulu zavisi na karakterističan način od energije elektrona (sl. 11). Radiolitički elektroni posjeduju komplek-

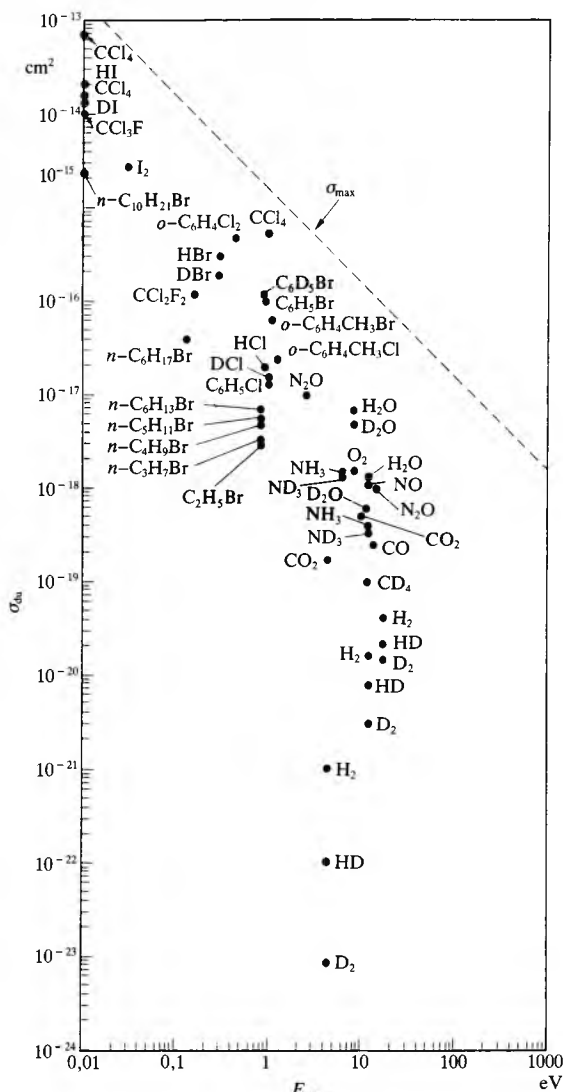
san spektar energija koji normalno nije poznat (za termalne elektrone to je Maxwellova raspodjela). Konstanta brzine za reakciju uhvata, k_u , jednaka je integralu prekrivanja spektara udarnog presjeka i energijskog spektra elektrona ($Y = f(v)$), gdje je Y broj elektrona određene energije, odnosno brzine v ,

$$k_u = \int_0^\infty v \alpha_u(v) Y dv. \quad (11)$$

Maksimalni udarni presjek funkcija je de Broglieove valne duljine elektrona, λ ($\lambda = h/(2\pi m v)$),

$$\sigma_{max} = \pi \lambda^2. \quad (12)$$

Stvarni udarni presjeci za različite molekule razlikuju se i za nekoliko redova veličine od maksimalno mogućeg (sl. 12).



Sl. 12. Maksimalna vrijednost udarnog presjeka za disocijativni uhvat elektrona raznim molekulama kao funkcija energije elektrona s maksimumom rezonancije za uhvat (E_{max}). Neke su molekule označene u tablici na više mjesta jer je moguć rezonantni uhvat elektrona različitih energija

Za elektron u tekućini može se pretpostaviti da dio vremena provodi u kvazislobodnom, a dio u lokaliziranom stanju, te da može reagirati s akceptorom iz bilo kojeg od ta dva stanja. U manje polarnim tekućinama dominiraju reakcije kvazislobodnih elektrona, a u polarnim tekućinama glavni je doprinos solvativiranih elektrona.

Energija kvazislobodnog elektrona u tekućini s obzirom na energiju slobodnog elektrona u vakuumu naziva se energijom osnovnog stanja, V_0 , i zavisi od prirode tekućine. Postoji paralelizam između energetske zavisnosti konstanti brzina reakcija elektrona s akceptorima u plinovima i

kvazislobodnih elektrona u tekućinama. Energija elektrona u tekućini, E_T , izražena je kao razlika ukupne energije između početnog i konačnog stanja

$$E_T = V_0 - 0,8E(S^-), \quad (13)$$

gdje je $E(S^-)$ energija solvatacije negativnog iona akceptora, RX^- , u tekućini. Ona je definirana Bornovim izrazom

$$E(S^-) = \frac{e^2}{d} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right), \quad (14)$$

gdje je d promjer negativnog iona, a ϵ dielektrična konstanta sredine.

Varijanje energije elektrona u tekućini postignuto je variranjem temperature (mijenjanjem V_0) i mjerenjima u različitim ugljikovodicima (mijenjanjem ϵ). Dobiveno je kvalitativno dobro slaganje s mjerenjima u plinskoj fazi.

Reakcije elektrona iz lokaliziranog (solvatiziranog) stanja lako je eksperimentalno slijediti pomoću pulsne radiolize. Najčešće se prati brzina nestajanja optičke apsorpcije solvatiziranog elektrona u funkciji koncentracije dodanog reagensa. Tako su izmjerene konstante brzine reakcija solvatiziranih i, osobito, hidratiziranih elektrona s nekoliko tisuća spojeva. Izmjerene konstante brzina nalaze se u širokom rasponu $10^1 \dots 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Energije aktivacije za spore i za brze reakcije približno su jednake, $12 \dots 20 \text{ J mol}^{-1}$, što odgovara energiji aktivacije za difuziju u tekućinama. Odatle se zaključuje da je prvi stupanj reakcije solvatiziranih elektrona difuzija čestica i nastajanje aktiviranog kompleksa, te da su spore reakcije ograničene entropijom aktivacije.

Nasuprot teoriji aktiviranog kompleksa, pojava reakcija s brzinama različitim od onih predviđenih difuzijom tumači se prijenosom elektrona na reagens tuneliranjem kroz potencijalnu barijeru. Koeficijent prijenosa elektrona < 1 racionalizira reakcije sporije, a koeficijent > 1 reakcije brže od difuzijski kontroliranih. Međutim, budući da je tuneliranje moguće samo između stanja jednake energije, elektroni prelaze samo kada akceptor ima nepopunjenu orbitalu na razini energije elektrona (energija osnovnog stanja elektrona zavisi od otapala). Tako konstanta brzine reakcije ili vjerojatnost tuneliranja zavisi od naseljenosti energetske stanja, a to je statistička veličina, kao što je to i entropija aktivacije. Time se približuju prividno proturječne koncepcije aktiviranog kompleksa i tuneliranja.

Primarno reducirani ion može u otopini reagirati mehanizmima koji zavise od prirode iona i od prirode sredine:

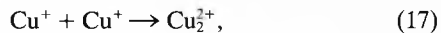
a) monomolekularna disocijacija (disocijativni zahvat)



b) prijenos protona s otapala



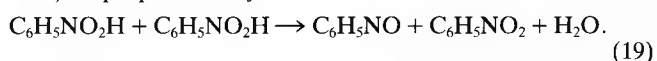
c) asocijacija



d) prijenos naboja



e) disproporcionacija



Uzbuđene molekule. Primarna uzbuđena stanja molekula nastaju izravno interakcijama elektronskog sustava molekula s nabijenim česticama i fotonima te, neizravno, neutralizacijom iona. Ona mogu nastati i prijenosom energije s drugih uzbuđenih molekula i atoma, te unutrašnjom konverzijom ili interkombinacijskom konverzijom iz drugih uzbuđenih stanja iste molekule.

Interakcija molekule s nabijenom česticom ili fotonom naziva se *ekscitacijom* ako je energija predana sustavu manja od prve ionizacijske energije molekule. Iako u fotokemiji elektron uglavnom samo prelazi na višu energetska razinu, fotokemijsko generiranje uzbuđenih stanja ipak je slično apsorpciji visokoenergetskog elektromagnetskog zračenja, i

to mehanizmu fotoelektričnog efekta: u oba slučaja, naime, fotoni se potpuno apsorbiraju, a njihova se energija prenosi na molekulu.

U kondenziranim sredinama najveći se dio energije upadnih čestica troši na ekscitaciju kolektivnih oscilacija valentnih elektrona. To kolektivno uzbuđenje brzo ($10^{-16} \dots 10^{-15} \text{ s}$) prelazi u uzbuđena stanja molekula jednake energije karakterizirana prijelazima jednog elektrona. Sadržaj energije takva uzbuđenog stanja prelazi ionizacijsku energiju molekule, pa je takva molekula *superekscitirana*. Molekule u superekscitiranim stanjima ponašaju se drukčije nego u diskretnim uzbuđenim stanjima energija nižih od ionizacijske energije. Tako se, npr., na superekscitirana stanja ne odnosi pravilo da viša uzbuđena stanja moraju prijeći u najniže stanje unutrašnjom konverzijom, nego su mogući i drugi mehanizmi deekscitacije (npr. fragmentacija).

Sastav sredine ne utječe na primarnu ekscitaciju; ekscitacija svake pojedine komponente određena je pripadnim ekscitacijskim spektrom. Sastav i priroda sredine, međutim, utječu na dalji tok deekscitacije i sudbinu primarnih uzbuđenih stanja.

Prinos uzbuđenih stanja u radiolizi tekućina ovisi o prirodi sredine. Prinosi najnižih singletnih i tripletnih uzbuđenih stanja mjere se pulsnom radiolizom tako da se prati luminescencija (v. *Luminescencija*, TE 7, str. 568) iz uzbuđenih stanja aromatskih spojeva koji se dodaju u otapalo kao akceptori energije ekscitacije (antracen, bifenil, naftalen). Visoki prinosi uzbuđenih stanja izmjereni su u otapalima s malom dielektričnom konstantom u kojima je favorizirana rekombinacija. U polarnijim je sredinama prinos uzbuđenih stanja niži, a vrlo je nizak u polarnim sredinama u kojima dominira razdvajanje naboja (tabl. 4). Iz usporedbe cikloheksana i benzena, koji imaju vrlo slične dielektrične konstante, vidi se, međutim, da polarnost nije jedini faktor koji određuje prinos ekscitacije. Takva mjerenja ne mogu pružiti uvid u omjer superekscitiranih stanja koja se disociraju i onih koja prelaze u najniža uzbuđena stanja koja se tek mogu izmjeriti. Očito je da u svakoj tekućini složeni odnosi autoionizacije, disocijacije, uhvata i rekombinacije određuju prinos najnižih uzbuđenih stanja kao konačni ishod radiolize.

Tablica 4
PRINOSI UZBUĐENIH STANJA U RAZLIČITIM TEKUĆINAMA

Tekućina	Dielektrična konstanta	Prinos najnižih uzbuđenih stanja ($\mu\text{mol J}^{-1}$)		
		Singlet	Triplet	Ukupno
Benzen	2,3	0,16	0,42	0,58
Toulen	2,4	0,14	0,28	0,42
Benzonitril	26	0,07	0,14	0,21
Benzil-alkohol	13,1	0,07	0,11	0,18
Dioksan	2,2	0,14	0,0	0,14
Cikloheksan	2	0,04	0,08	0,12
Aceton	21	0,034	0,1	0,134
Tetrahidrofuran	7,3	0,01	<0,01	0,014
Etanol	23	<0,01	<0,01	<0,02
Acetonitril	39	-	<0,01	<0,01
Voda	78	Vjerojatno	0	-

Uzbuđena stanja molekula mogu se deekscitirati različitim međusobno konkurentnim mehanizmima. U plinskoj fazi, gdje su molekule relativno izolirane, prevladavaju intramolekularni procesi, dok su u kondenziranoj sredini favorizirani intermolekularni procesi.

Atomi i najjednostavnije molekule u superekscitiranim stanjima (stanja u kojima je njihova energija veća od ionizacijske energije) uglavnom se ioniziraju s vjerojatnošću ~ 1 (autoionizacija). Što su molekule složenije, to je veća vjerojatnost drugih putova deekscitacije, kao što su disocijacija i unutrašnja konverzija. Deekscitacija emisijom fotona relativno je spor proces ($\sim 10^9 \text{ s}^{-1}$), koji ne može uspješno konkurirati prijelazima bez zračenja iz visokouzbuđenih stanja. Taj je proces važan za uzbuđena stanja niže energije, kada se naziva fluorescencijom (deekscitacija singleta) i fosforescencijom (deekscitacija tripleta).

Ako je energija uzbuđene molekule veća od energije veze, molekula može disociirati na slobodne radikale ili manje neutralne fragmente. Da bi se energija disocijacije lokalizirala u nekoj kemijskoj vezi, potrebno je stanovito vrijeme, za koje molekula gubi energiju u sudarima s drugim molekulama. Stoga je uz istu količinu apsorbirane energije (dozu) fragmentacija u tekućoj fazi manja nego u plinskoj fazi.

Energija superekscitiranog stanja raspodjeljuje se prilikom autoionizacije na pozitivni ion i elektron. Elektroni nastali autoionizacijom imaju relativno nisku energiju, usporedivu s energijom najnižih uzbuđenih stanja. Relativno značenje ekscitacije koju proizvodi ta populacija elektrona kritično zavisi od prirode sredine. U aromatskim spojevima energije najnižih tripletnih stanja sežu do 3,6 eV za benzen, 2,65 eV za naftalen i 1,8 eV za antracen, pa je velik dio spektra elektrona od autoionizacije sposoban u njima pobuditi ekscitacije. Za alifatske spojeve, međutim, i najniže uzbuđena stanja leže visoko, npr. 8,7 eV za najniži singlet cikloheksana, pa je ekscitacija u tim sredinama relativno manje važna.

Kad energija uzbuđene molekule dostaje za intermolekularnu raspodjelu atoma, može nastati izomerizacija.

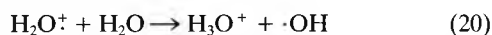
Najčešći intermolekularni proces u kojemu sudjeluju elektronski uzbuđene molekule jest prijenos energije ekscitacije. U kondenziranoj sredini moguća je brza podjela energije uzbuđene molekule sa susjednom molekulom, tako da zatim obje imaju jednaku energiju. Taj je proces djelotvorniji za aromatske spojeve koji se odlikuju gustom raspodjelom mogućih uzbuđenih stanja. Za djelotvoran prijenos energije potrebno je da je reakcija prijenosa energije egzotermna ili termoneutralna, da je očuvan spin i da uzbuđeno stanje donora traje dovoljno dugo da bi srela molekulu akceptora i predalo joj energiju.

Većina bimolekularnih reakcija iz uzbuđenih stanja u tekućinama sastoji se u prijenosu energije s najnižeg uzbuđenog stanja otapala na otoplenu tvar. Molekule u uzbuđenim stanjima mogu reagirati i prijenosom naboja, što rezultira nastajanjem radikalskih iona.

Slobodni radikali su čestice s jednim ili više nesparenih elektrona. Prema toj definiciji elektroni i mnogi ioni također su radikali, a tripletna uzbuđena stanja mogu se smatrati biradikalima jer imaju dva nesparena elektrona.

Ioni, elektroni i uzbuđene molekule, koji nastaju kao primarni produkti djelovanja zračenja, mogu proizvesti slobodne radikale sljedećim procesima: disocijacijom uzbuđenih molekula, prijenosom elektrona ili vodikova atoma s uzbuđenih molekula na druge molekule, monomolekularnom disocijacijom radikalskog iona na neutralni radikal i ion sa sparenim elektronima, ion-molekularnom reakcijom između radikalskih iona i neutralnih molekula, te uхватom elektrona neutralnom molekulom ili pozitivnim ionom koji ima samo sparene elektrone.

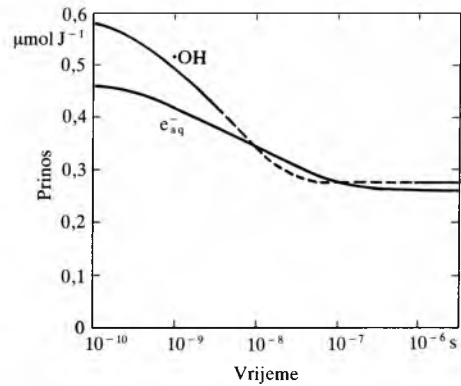
Posebno su važni slobodni radikali koji nastaju u radiolizi vode. Prema analogiji s fotolizom pomoću ultraljubičastog zračenja, disocijacija uzbuđene molekule vode, nastale rekombinacijom primarnog pozitivnog i primarnog negativnog naboja u radiolizi, uzimala se kao glavni izvor vodikovih atoma i hidroksilnih radikala. Pokazalo se, međutim, da je i deprotonacija



veoma brza, zapravo do sada najbrža izmjerena reakcija u vodi ($k = 1,6 \cdot 10^{14} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

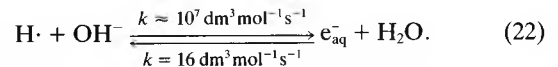
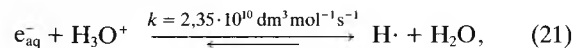
Bez obzira na mehanizam (deprotonacija ili rekombinacija), glavnina hidroksilnih radikala u radiolizi vode potječe od primarnih pozitivnih iona. Stoga i prostorna raspodjela primarnih hidroksilnih radikala slijedi nehomogenu prostornu raspodjelu pozitivnih iona u izdancima uzduž tragova ionizirajućih čestica; otuda je i vremenska zavisnost prinosa hidroksilnih radikala slična vremenskoj zavisnosti prinosa elektrona (sl. 13). Koncentracija radikala u izdancima dovoljno je visoka da reakcije rekombinacije uspješno konkuriraju difuziji iz izdanaka i predstavljaju izvor molekularnih produkata H_2 i H_2O_2 .

Izmjereni produkti reducirajućih i oksidirajućih radikala u radiolizi vode γ -zračenjem odnose se na kemijski stupanj, kada su reakcije u izdancima završene i svi produkti homogeno raspodijeljeni u ozračenom volumenu. Prinos oksidacije ($2G_{\text{H}_2\text{O}_2} + G_{\text{OH}}$) jednak je prinosu redukcije ($G_{e_{\text{aq}}}^- + G_{\text{H}} + 2G_{\text{H}_2}$), što znači da su prinosi drugih reaktivnih čestica ($\text{HO}_2 \cdot$ i O) zanemarivi.



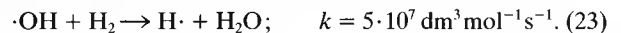
Sl. 13. Vremenska zavisnost prinosa hidroksilnih radikala ($\cdot\text{OH}$) i elektrona (e_{aq}^-) u vodi

Hidratizirani elektron i vodikov atom mogu se smatrati baznim i kiselim oblikom reducirajuće čestice u radiolizi vode. Interkonverzija je moguća zahvaljujući tome što su ravnoteže pomaknute veoma udesno



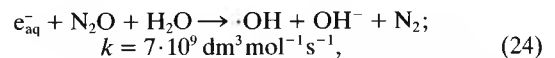
U kiselim mediju svi e_{aq}^- prelaze u $\text{H} \cdot$, a u lužnatom svi $\text{H} \cdot$ postaju e_{aq}^- .

Upotrebom akceptora koji specifično reagiraju samo s oksidirajućim, odnosno samo s reducirajućim radikalima, može se postići da u ozračenju vode bude prisutna samo jedna od tih dviju vrsta radikala. Vodik pod tlakom (~ 100 bar) u lužnatom mediju pretvara $\cdot\text{OH}$ u $\text{H} \cdot$



Tercijarni butanol djelotvorno uklanja $\cdot\text{OH}$ ($k = 5 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), a sporo reagira sa $\text{H} \cdot$ ($k = 8 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), dok drugi alkoholi (izopropanol) uklanjaju i $\text{H} \cdot$ i $\cdot\text{OH}$, a ne reagiraju s elektronima.

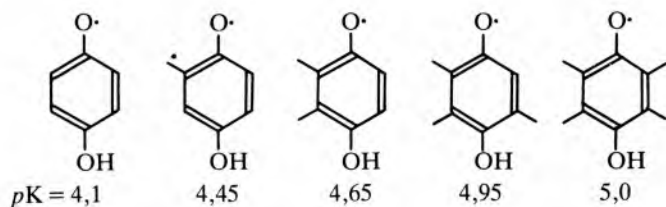
Elektron se može pretvoriti u hidroksilni radikal reakcijom sa N_2O



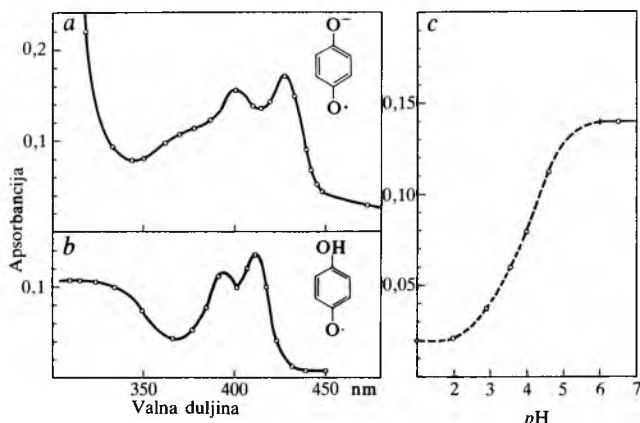
pa se zasićena vodena otopina N_2O ($2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$) upotrebljava kao medij za istraživanje reakcija hidroksilnih radikala.

Mnogi radikali apsorbiraju svjetlost na valnim duljinama većim nego izvorni spojevi. Maksimalno optičke apsorpcije supstituiranih alkilnih radikala leži na valnoj duljini manjoj od 250 nm. Adicijom $\text{H} \cdot$ ili $\cdot\text{OH}$ na aromatsku jezgru nastaju radikali cikloheksadienilnog tipa s maksimumom apsorpcije u području 300–350 nm. Radikalski ioni mogu se pratiti i promjenom vodljivosti. Za utvrđivanje strukture i reaktivnosti radikala posebno je važna spektroskopija elektronske spinske rezonancije.

Organski radikali često imaju kiselobazna svojstva različita od originalne molekule. Ako kiseli i bazni oblik pokazuju različite apsorpcijske spektre, mjerenjem apsorpcije za različite vrijednosti pH i promatranjem promjene apsorpcijskog koeficijenta za dva stanja protonacije s promjenom pH (sl. 14), dobiva se vrijednost pK , tj. konstanta disocijacije radikala kao kiseline:



Oksidacija i redukcija organskih spojeva uključuje prijelaz najmanje dvaju elektrona. Većina redoks-potencijala navedenih u literaturi odnosi se na ukupnu reakciju. Pretpostavka da se svaka redoks-reakcija sastoji od dva jednoelektronska prijelaza dugo se nije mogla iskoristiti za određivanje jednoelektronskih redoks-potencijala radikala, koji su indikativniji za sudbinu reaktanata nego redoks-potencijal ukupne reakcije, i to zbog kratkoće vremena života čestica koje u njoj sudjeluju. Takva je mjerenja omogućila tek pulsna radioliza.



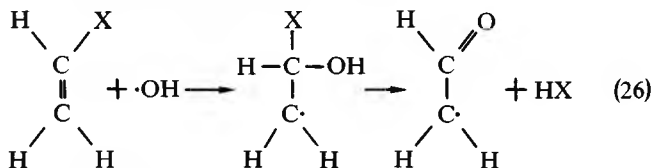
Sl. 14. Apsorpcijski spektri čestica prisutnih 1 μ s nakon pulsa zračenja u otopini koncentracije 0,001 mol/dm³ benzokinona i 0,01 mol/dm³ hidrokina: *a* u neutralnom mediju ($pH = 7$), *b* u kiselom mediju ($pH = 2$), *c* optička apsorpcija na valnoj duljini 430 nm kao funkcija pH ; točke su eksperimentalni rezultati, a crtkana krivulja je nacrtana pod pretpostavkom da je $pK = 4,0$

Solvatizirani elektron je nukleofil, a na njegove reakcije utječe priroda supstituenata. Hidroksilni se radikal ponaša kao elektrofil u reakcijama s aromatskim spojevima, dok se ponašanje vodikova atoma ne da lako predvidjeti: on u reakcijama sa supstituiranim derivatima benzena pokazuje slabo izraženu elektrofilnost.

Dok u reakcijama elektrona s alifatskim spojevima priroda supstituenata određuje reaktivnost i mjesto reakcije, vodikovi atomi i hidroksilni radikali uglavnom reagiraju apstrakcijom vodikova atoma iz lanca. Alifatski i aromatski halogenirani derivati uspješno se dehalogeniraju u reakcijama s elektronima, dok vodikovi atomi reagiraju apstrakcijom halogena iz halogenalifatskih spojeva



i adicijom na aromatski prsten halogenaromatskih spojeva. Hidroksilni radikali ne oduzimaju halogen izravno, nego se adiraju na ugljikov atom koji nosi halogen, nakon čega nastupa oksidativna dehalogenacija



Slično reagiraju s hidroksilnim radikalima i nitro-spojevi. Nekoliko primjera različite reaktivnosti primarnih radikala iz radiolize vode dano je u tablici 5.

Slobodni organski radikali isto su tako sveprisutni kao i organski spojevi od kojih nastaju. Slobodni radikali izvanredno su važni u mnogim procesima koji bitno utječu na

biološki opstanak (disanje, fotosinteza) i degradaciju organizama (kancerogeneza, starenje), te na oksidaciju i polimerizaciju. Razumljivo je stoga i veliko zanimanje za istraživanje reaktivnosti radikala, koja varira od potpune stabilnosti do ekstremne reaktivnosti. Prilikom procjenjivanja reaktivnosti radikala potrebno je uzeti u obzir termodinamičke, steričke i polarne efekte, a njihova kombinacija određuje ishod reakcije.

Reakcije radikala mogu biti monomolekularne (pregradnja i disocijacija) te bimolekularne, koje se dalje mogu razvrstati na reakcije prijenosa radikala i reakcije nestajanja radikala, već prema tome da li produkti uključuju ili ne uključuju slobodne radikale.

Konstanta brzine reakcije radikala određena je prema Arrheniusu predeksponencijalnim faktorom A i energijom aktivacije E_a :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (27)$$

Za reakcije nekog radikala s nizom sličnih molekula faktor A je gotovo konstantan; sva razlika reaktivnosti sadržana je u energiji aktivacije. Ako je prijelazno stanje slabo polarno ili je polarnost u nizu reakcija stalna, relativne brzine reakcija ovise o termodinamičkim činiocima, tj. o energijama veza koje pucaju i novih veza koje se stvaraju. Tada, npr., za apsorpciju vodika radikalom $X\cdot$ iz niza alkana $R-H$

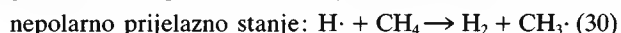


vrijedi jednostavni linearni odnos između energije aktivacije i energije veze, D (Evans-Polanyiova jednadžba):

$$E_a = a[D(R-H)] + b, \quad (29)$$

gdje su a i b konstante.

Ako je reakcija veoma egzotermna, radikali reagiraju brzo i neselektivno, ako je veoma endotermna, sporo i selektivno. U termoneutralnim reakcijama, gdje je promjena slobodne entalpije ΔH malena, relativne brzine reakcija zavise od drugih faktora, u prvom redu od polarosti, npr.:



$$\Delta H = -4,2 \text{ kJ/mol}, \quad E_a = 50 \text{ kJ/mol};$$

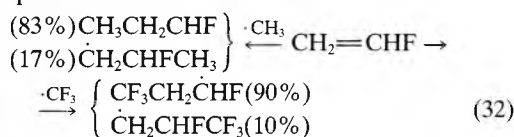


$$\Delta H = -4,2 \text{ kJ/mol}, \quad E_a = 10,4 \text{ kJ/mol}.$$

Tablica 5
KONSTANTE BRZINE REAKCIJA I PRODUKTI REAKCIJA PRIMARNIH RADIKALA IZ RADIOLIZE VODE S RAZLIČITIM REAKTANTIMA

Reaktant	Konstante brzine reakcija (dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)		
	k_{e_a}	k_H	$k_{\cdot\text{OH}}$
CH ₃ CH ₃	nereaktivan	2,5·10 ⁹ CH ₃ CH ₂	1·10 ⁹ CH ₃ CH ₂
CH ₃ CH ₂ OH	nereaktivan	2,6·10 ⁷ CH ₃ CHOH	1,8·10 ⁹ CH ₃ CHOH
CH ₃ COOH	2·10 ⁸ CH ₃ COO ⁻ + H ⁺	8·10 ⁴ CH ₂ COOH	2·10 ⁷ CH ₂ COOH
ClCH ₂ COOH	7·10 ⁹ CH ₂ COOH	3·10 ⁵ ClCH ₂ COOH CH ₂ COOH	5·10 ⁷ ClCH ₂ COOH
CH ₃ COCH ₃	6·10 ⁹ (CH ₃) ₂ CO ⁻	3·10 ⁶ (CH ₃) ₂ COH CH ₂ COCH ₂	7·10 ⁷ CH ₂ COCH ₃
CH ₂ =CH ₂	nereaktivan	3·10 ⁹ CH ₃ CH ₂	2·10 ⁹ HOCH ₂ CH ₂
CH ₃ NO ₂	2·10 ¹⁰ CH ₃ NO ₂ ⁻	4·10 ⁷ CH ₃ NO ₂ H	10 ⁷
C ₆ H ₆	1·10 ⁷	1·10 ⁹ C ₆ H ₇	5·10 ⁹ C ₆ H ₆ OH
C ₆ H ₅ OH	1,8·10 ⁷	2·10 ⁹ C ₆ H ₅ OH	1,5·10 ¹⁰ HOC ₆ H ₄ OH

Polarnost, tj. razlika elektronegativnosti, ne može se razmatrati odvojeno od energije veze, ali kod malih promjena slobodne entalpije mogu dipol-dipolne interakcije, koje djeluju suprotno ili komplementarno elektrostatskim silama u prijelaznom stanju, znatno povećati, odnosno sniziti energetsku barijeru u reakcijama supstitucije i adicije radikala. Tako se može desiti da je reaktivniji radikal ujedno i selektivniji, npr.:

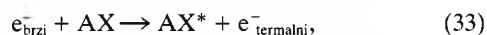


Negativni ioni. Najveći dio negativnih iona prve generacije u ozračenim sredinama nastaje *uhvatom elektrona* molekulama, procesima koji su već opisani u razmatranju reakcije elektrona. Samo zanemarljivi dio negativnih iona nastaje heterolitičkim cijepanjem kovalentne veze, za što je potrebna energija veća od ~ 7 eV. U drugoj generaciji negativni ioni mogu nastati prijenosom elektrona. Smatra se da je negativni ion nastao onda kad je vrijeme koje upadni elektron provede asociran uz atom ili molekulu (vrijeme života negativnog iona) duže nego što je potrebno da elektron prijeđe njihov promjer.

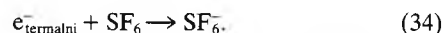
S obzirom na vrijeme života u plinskoj fazi razlikuju se: kratkoživeći negativni ioni ($10^{-15} \dots 10^{-12}$ s), koji se mogu opaziti kao rezonancije prilikom raspršenja ili uhvata elektrona molekulama; umjereno kratkoživeći ioni (10^{-12} do 10^{-6} s), koji se mogu stabilizirati uz visoke tlakove inernih plinova; dugoživeći ioni ($> 10^{-6}$ s), koji se mogu opaziti u spektrometru masa.

Rezonancije kratkoživećih negativnih iona halogeniranih derivata benzena oslikane su u plinskoj fazi pomoću indikator-

ske molekule sumpor-heksafluorida, SF₆. Taj akceptor termalnih elektrona ima vrlo oštar maksimum uhvata elektrona kod 0,0 eV, kojemu širina omogućuje razlučivanje energije elektrona od 0,017 eV. U komori u kojoj se brzi monoenergetski elektroni raspršuju molekulama mete AX:

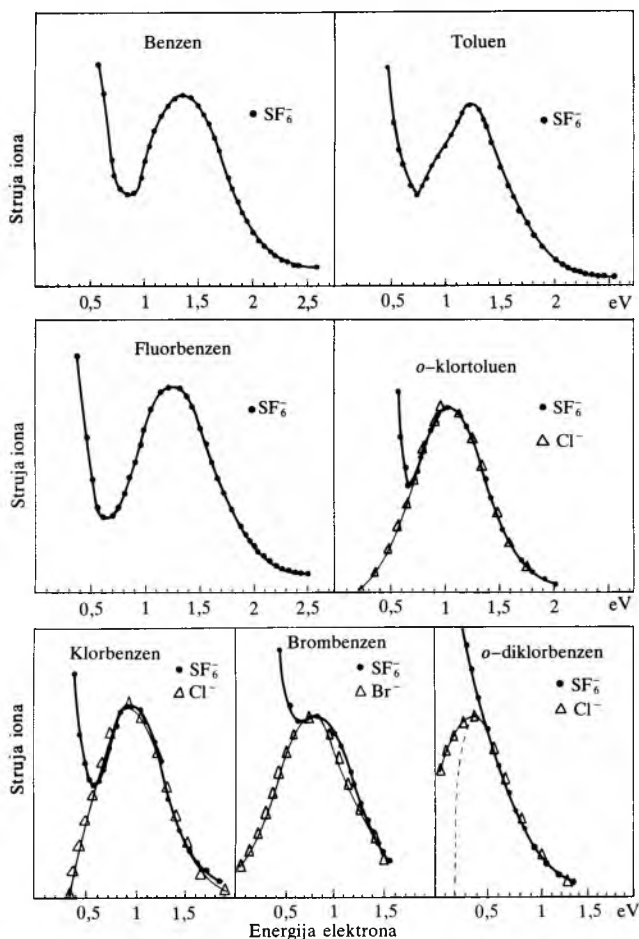


dobri sumpor-heksafluorid djeluje kao akceptor termalnih elektrona:

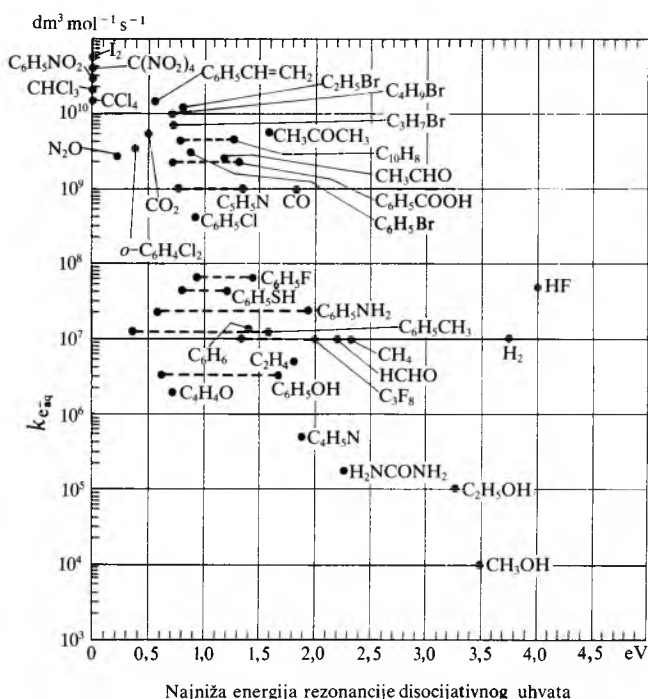


Praćenje struje iona SF₆⁻ u funkciji energije upadnih elektrona daje ekscitacijski spektar molekula AX (sl. 15). Usporedba tih spektara sa strujom aniona iz disocijativnog uhvata elektrona (reakcija 10 c) pokazuje da neelastičnom raspršenju i disocijativnom uhvatu elektrona prethodi isti negativni ion molekule, tj. da su dva procesa konkurentna.

Interakcija elektrona viših energija ($E > 3$ eV) s molekulama u plinskoj fazi uglavnom rezultira disocijativnim uhvatom (10c), a tlak inernog plina znatnije ne utječe na taj proces. Elektroni niže energije ($E < 3$ eV) imaju više vremena za interakcije s molekulama, pa raste vjerojatnost drukčijeg ishoda reakcije (10). Nedisocijativni uхват (10d) favoriziran je u sredini s većim tlakom, gdje je veća vjerojatnost da se uzbuđeni negativni ion sudarima oslobodi suviška energije. Tako nastaju ioni umjereno kratkog vremena života ($10^{-12} \dots 10^{-6}$ s). Autoionizacija (10a) dominira u području energija elektrona nižih od energije maksimuma za rezonantni uхват, a disocijacija negativnog iona (10c) na energijama višim od energije maksimuma. Tako je život negativnog iona određen konkurencijom tih dvaju procesa. Energija maksimuma rezonancije u plinskoj fazi za cijeli niz molekula korelirana je s reaktivnošću tih molekula prema hidratiziranom elektronu u vodi (sl. 16). Ta korelacija pokazuje na ulogu kratkoživećih negativnih iona u reakcijama hidratiziranih elektrona. Opadanje reaktivnosti prema hidratiziranom elektronu s porastom energije maksimuma tumači se pomicanjem udarnih presjeka prema nižim energijama pri prelasku iz plinske u tekuću fazu, zbog čega se smanjuje integral prekrivanja udarnog presjeka za uхват sa spektrom energije elektrona.



Sl. 15. Ekscitacijski spektri benzena i njegovih derivata i usporedba sa spektrima rezonantnog disocijativnog uhvata



Sl. 16. Konstanta brzine reakcije hidratiziranog elektrona ($k_{e^{\cdot}}$) kao funkcija energije najnižeg maksimuma disocijativnog uhvata elektrona u plinskoj fazi za različite molekule. Crtkane linije spajaju položaje maksimuma s dvostrukim rezonancijama

Dug život negativnih iona nekih molekula u plinskoj fazi može se zahvaliti postojanju mnoštva vibracijskih razina na kojima se može pohraniti energija upadnog elektrona, tako da ne nastaje autoionizacija ili fragmentacija. U skladu s tim, dugoživeći negativni ioni dvoatomnih molekula nisu nikada opaženi u plinskoj fazi.

U kondenziranoj sredini zračenjem se mogu u drugoj generaciji selektivno proizvoditi pozitivni i negativni ioni i radikali, već prema svojstvima otapala i otopljene tvari. Negativni ioni i radikali nastaju u hvatom elektrona molekula otopljene tvari u otapalima koja solvativiraju elektrone, a pozitivni ioni i radikali nastaju u otapalima kojima su molekule vrlo reaktivne prema elektronima, kao što su npr. halogenugljikovodici. Toplinski raspad negativnih iona mnogo je brži od raspada neutralnih molekula. Prijenos elektrona s negativnog iona na neutralnu molekulu moguć je ako je elektronski afinitet molekule koja prima elektron veći od elektronskog afiniteta molekule koja ga predaje, te ako negativni ion živi dovoljno dugo da može sresti molekulu akceptora. Negativni ioni reagiraju kao Brønstedove baze i mogu primiti proton od Brønstedovih kiselina, npr.



Reaktivnost aniona koji se nalazi u ionskom paru veća je od reaktivnosti slobodnog iona i zavisi od prirode pozitivnog protuiona.

LIT.: A. O. Allen, The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions. Van Nostrand Co., Princeton 1961. – A. K. Pikaev, Pulse Radiolysis of Water and Aqueous Solutions. Indiana University Press, Bloomington 1967. – P. Ausloos (Editor), Fundamental Processes in Radiation Chemistry. Interscience Publishers, New York 1968. – E. J. Henley, E. R. Johnson, The Chemistry and Physics of High Energy Reactions. Washington University Press, Washington, D. C. 1969. – A. Henglein, W. Schnabel, J. Wendenburg, Einführung in die Strahlenchemie mit praktischen Anleitungen. Verlag Chemie, Weinheim 1969. – M. S. Matheson, L. M. Dorfman, Pulse Radiolysis. The M. I. T. Press, Cambridge, MA 1969. – A. K. Лукаев, Солватированный электрон в радиационной химии. Наука, Москва 1969. – E. J. Hart, M. Anbar, The Hydrated Electron. Wiley-Interscience, London 1970. – I. G. Draganić, Z. D. Draganić, The Radiation Chemistry of Water. Academic Press, New York 1971. – L. G. Christophorou, Atomic and Molecular Radiation Physics. J. Wiley and Sons, New York 1971. – M. Haissinsky (Editor), Actions chimiques et biologiques des radiations. Masson et Cie., Paris, Vol. I do Vol. XV, 1955/1971. – A. J. Swallow, Radiation Chemistry. Longmans, London 1973. – J. K. Kochi (Editor), Free Radicals. Wiley-Interscience, New York 1973. – G. G. Hammes (Editor), Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions. Part II: Investigation of Elementary Reaction Steps in Solution and Very Fast Reactions. Wiley-Interscience, New York 1974. – S. G. Lias, P. Ausloos, Ion-molecule Reactions. Their Role in Radiation Chemistry. American Chemical Society, Washington, D. C. 1975. – J. W. T. Spinks, R. J. Woods, An Introduction to Radiation Chemistry. J. Wiley and Sons, New York 1976. – M. Burton, J. L. Magee (Editors), Advances in Radiation Chemistry. J. Wiley and Sons, New York, Vol. I do Vol. V, 1969/1976. – J. Kroh, Elektry w chemii radiacyjnej układów skondensowanych. Ossolineum, Wrocław 1980. – A. K. Лукаев, С. А. Кабакич, И. Е. Макаров, Б. Г. Ерусов, Импульсный радиализ и его применение. Атомиздат, Москва 1980. – G. Földiák, Gy. Cserép, I. György, M. Roder, L. Wojnárovits, Radiation Chemistry of Hydrocarbons. Elsevier, Amsterdam 1981. – J. H. Baxendale, F. Busi (Editors), The Study of Fast Processes and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis. D. Reidel Publ. Co., Dordrecht 1982. – W. A. Pryor (Editor), Free Radicals in Biology. Academic Press, New York, Vol. I do Vol. V, 1976/1982. – J. Bednař, První pikosekunda v radiaci chemii. Academia, Prag 1983. – R. V. Bensasson, E. J. Land, T. G. Truscott, Flash Photolysis and Pulse Radiolysis. Contributions to the Chemistry of Biology and Medicine. Pergamon Press, Oxford 1983. – A. K. Лукаев, Современная радиационная химия. Основные положения, экспериментальная техника и методы. Наука, Москва 1985. – В. В. Сараева, Радиализ углеводородов в жидкой фазе. Изд. Московского ун-в., Москва 1985. – A. K. Лукаев, Современная радиационная химия. Радиализ газов и жидкостей. Наука, Москва 1986.

D. Ražem

RADIJACIJSKA TEHNOLOGIJA, operacije i procesi kojima se materijali ili proizvodi namjerno izlažu djelovanju ionizirajućeg zračenja (v. *Nuklearno zračenje*, TE 9, str. 535) radi postizanja novih kvaliteta tih materijala ili proizvoda, ili sinteze novih tvari. Već prema vrsti materijala, nova kvaliteta posljedica je određenog kemijskog ili biološkog učinka zračenja. Kako je biološki učinak također posljedica kemijskih promjena u živoj tvari, radijacijska

tehnologija izravna je industrijska primjena radijacijske kemije (v. *Radijacijska kemija*).

Budući da je kemijski (stoga i tehnološki) djelotvorna samo apsorbirana energija zračenja, brzina nastajanja nove kvalitete ili novog spoja, tj. produktivnost B (u kg/kWh), dana je izrazom

$$B = \gamma \frac{3600}{D}, \quad (1)$$

gdje je γ udio emitirane energije zračenja koji se apsorbira u ozračenom materijalu (stupanj iskorištenja energije zračenja), a D apsorbirana doza (u kGy). Npr., za postupak sprečavanja klijanja krumpira, koji zahtijeva dozu od 0,1 kGy, produktivnost izvora zračenja snage 1 kW uz $\gamma = 0,25$ bila bi 9 tona/sat.

Taj primjer pokazuje kako izvor zračenja snage samo 1 kW, dakle reda veličine običnog glačala, može biti moćan industrijski uređaj. Drugim riječima, energija predana u velikim kvantima na subatomske razine, ima mnogo veći učinak nego kad se predaje u malim kvantima na molekularnoj i atomskoj razini kao toplinska energija. Toplinska energija većinom se raspoređuje na translaciju, rotaciju i vibraciju molekula i atoma, a tek vrlo mali dio na uzbudu elektronskih sustava prilikom toplinske aktivacije. Energiju potrebnu za uzbudu elektronskih sustava koja može dovesti do kemijskih reakcija posjeduje tek mali udio molekula na visokoenergetskom kraju Maxwellove raspodjele. Nasuprot tome, energiju ionizirajućeg zračenja izravno apsorbiraju elektronski sustavi atoma i molekula, što s maksimalnom djelotvornošću rezultira nastajanjem reaktivnih čestica koje iniciraju kemijske reakcije. Slično se događa i prilikom fotokemijske aktivacije, ali tada se redovito radi o selektivnoj aktivaciji samo jedne komponente pomoću svjetlosti određene valne duljine (v. *Fotokemijska tehnologija*, TE 5, str. 605).

Na osnovi karakteristika međudjelovanja zračenja i tvari (v. *Nuklearno zračenje*, TE 9, str. 545) slijedi nekoliko posljedica, koje su za radijacijsku tehnologiju vrlo bitne: a) Kemijski reaktivne čestice i skupine mogu se proizvoditi u vrlo velikom rasponu intenziteta i koncentracija, bez katalizatora i ostataka, i to u čvrstom, tekućem i plinovitom stanju. b) Reaktivne čestice i skupine mogu se proizvesti u vrlo velikom rasponu temperatura, pa se stoga njihovo nastajanje i njihove reakcije mogu kontrolirati odvojeno. c) Kontroliranjem radijacijskokemijskih parametara može se postići selektivnost učinaka, usprkos neselektivnosti apsorpcije energije zračenja.

Radijacijska tehnologija zasniva se na uspješnom iskorištavanju tih prednosti zračenja s obzirom na toplinu, slično kao što se u fotokemijskoj tehnici iskorištavaju komparativne prednosti međudjelovanja energije svjetlosti i tvari.

Mjera *kemijskog učinka zračenja* jest radijacijskokemijski prinos G . Produktivnost izvora zračenja proporcionalna je tom prinosu i relativnoj molekularnoj masi M_r :

$$B = 3,74 \cdot 10^{-4} \gamma G M_r \left(\text{u } \frac{\text{kg}}{\text{kWh}} \right). \quad (2)$$

Da bi se dobila što veća količina produkta uz određenu uloženu energiju, G i M_r trebaju biti što veći. To znači da su za radijacijsku tehnologiju perspektivne one lančane reakcije inducirane zračenjem koje se odlikuju velikim prinosima ili koje daju produkte velike molekularne mase. Prilikom djelovanja zračenja na monomere ispunjena su oba ta zahtjeva, tj. visoki G i visoki M_r , a djelovanjem na polimerne materijale modificiraju se svojstva spojeva velike molekularne mase. Stoga su radijacijska polimerizacija i radijacijska modifikacija polimera kandidati za uspješne procese radijacijske tehnologije. Odluka o tehnološkoj primjeni, međutim, uvijek ovisi o pristupačnosti izvora zračenja i o cijeni energije zračenja. Glavne zakonitosti radijacijske polimerizacije iste su kao i zakonitosti konvencionalne polimerizacije inicirane slobodnim radikalima; radijacijskokemijsko djelovanje ograničeno je na primarne događaje koji dovode do pojave