

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

|                        |             |
|------------------------|-------------|
| C. N. E. A. Biblioteca |             |
| ARCHIVO PUBLICACIONES  |             |
| Nº<br>1                | AÑO<br>1971 |

Actas de la Reunión Internacional  
sobre los Efectos Primarios de las Radiaciones  
en Química y Biología

*Proceedings of the International Meeting  
on Primary Radiation Effects  
in Chemistry and Biology*

BUENOS AIRES, ARGENTINA

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

Actas de la Reunión Internacional  
sobre los Efectos Primarios de las Radiaciones  
en Química y Biología

*Proceedings of the International Meeting  
on Primary Radiation Effects  
in Chemistry and Biology*

BUENOS AIRES, ARGENTINA

Marzo 9 - 14 de 1970

March 9 - 14, 1970

**er**  
ARGENTINA  
**1970**



1, F. Wrase; 2, A. Ross; 3, R. J. Kandel; 4, A. O. Allen; 5, Th. Forster; 6, M. B. Crespi; 7, M. Burton; 8, M. Haissinsky; 9, J. Magee; 10, M. A. Molinari; 11, J. D'Alessio; 12, F. Zu- loaga; 13, J. A. Zampach; 14, G. Laustriat; 15, S. L. Völker; 16, H. A. Schwartz; 17, A. Kuppermann; 18, R. R. Hentz; 19, W. P. Helman; 20, L. Kavan; 21, A. Mozumder; 22, E. Grunhut; 23, G. Weber; 24, L. Grossman; 25, V. Orce; 26, R. Platzman; 27, G. Freeman; 28, F. Busi; 29, A. Breccia; 30, G. Borchil;

31, J. Servián; 32, E. Mariano; 33, H. Schumacher; 34, M. Errera; 35, H. E. Johns; 36, J. E. Sicre; 37, A. K. Pikaev; 38, J. E. Willard; 39, E. M. Hayon; 40, K. Funabashi; 41, A. J. Swallow; 42, H. A. Swartz; 43, L. Sztanyik; 44, A. Lamola; 45, L. R. Caldas; 46, R. H. Schuler; 47, G. E. Adams; 48, J. K. Thomas; 49, P. Howard-Flanders; 50, M. Daniels; 51, S. O. Nielsen; 52, E. A. Rojo; 53, F. T. Williams; 54, R. Voltz; 55, G. J. Videla.





**PATROCINADORES**  
**SPONSORS**

Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina

*Radiation Laboratory, University of Notre Dame, U.S.A.*

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina.

Organización de los Estados Americanos (*Organization of American States*).

Organismo Internacional de Energía Atómica (*International Atomic Energy Agency*).

*United States Atomic Energy Commission.*

Embajada de Bélgica en Argentina.

Embajada de Francia en Argentina.

**PRESIDENTES HONORARIOS**  
**HONORARY CHAIRMEN**

**Prof. Dr. Alberto C. Taquini:** Secretario de Gobierno, Consejo Nacional de Ciencia y Técnica, Argentina.

**Prof. Dr. Bernardo Houssay:** Presidente, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina.

**Cmte. Ing. (R. E.) Oscar A. Quihillalt:** Presidente, Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina.

**COMITE ORGANIZADOR**  
**ORGANIZING COMMITTEE**

Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina.

**Presidente** **Dr. Martín B. A. Crespi:** Gerente de Investigaciones.  
**Chairman**

**Secretario** **Dr. Marcelo A. Molinari:** Jefe, División Físico-Química de Ra-  
**Secretary** **diazaciones.**

**Dr. Gerardo J. Videla:** Jefe, Departamento Radiaciones Atómicas y Moleculares.

**Dr. Juan T. D'Alessio:** Jefe, División Espectrometría Molecular.

**Dr. Enrique A. Rojo:** División Físico-Química de Radiaciones.

**Dr. Enrique Mariano:** División Fuentes Intensas de Radiación.

**Dr. Vicente L. Orce:** Departamento de Radiobiología.

**ADVISORY COMMITTEE**  
**COMISION ASESORA**

**Presidente**     **Prof. Milton Burton:** Director, Radiation Laboratory, University  
**Chairman**         of Notre Dame, USA.

**Dr. Augustine O. Allen:** Brookhaven National Laboratory, USA.  
**Dr. Edwin J. Hart:** Argonne National Laboratory, USA.  
**Prof. Robert H. Schuler:** Radiation Laboratory, Carnegie-Mellon University, USA.  
**Prof. J. L. Magee:** Radiation Laboratory, University of Notre Dame, USA.

**EDITORES DE LAS ACTAS**  
**EDITORS OF THE PROCEEDINGS**

**Dr. Martín B. A. Crespi**  
**Dr. Marcelo A. Molinari**

Las sesiones del Simposio sobre Efectos Primarios fueron redactadas por los doctores Azokendo Mozunder, Alberta Ross y H. P. Helman, y publicadas como Documento USAEC COO 38-738.

*The sessions of the Symposium on Very Early Effects were edited by doctors Azokendo Mozunder, Alberta Ross and H. P. Helman, and published as USAEC COO 38-738.*

**AUTORIDADES DE LAS SESIONES**  
**SESSIONS' AUTHORITIES**

|                                     |                                       |                                                             |
|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| <b>Sesión A</b><br><b>Session A</b> | <b>Presidente</b><br><b>Chairman</b>  | <b>Prof. A. G. Maddock:</b> Cambridge University, England.  |
|                                     | <b>Secretario</b><br><b>Secretary</b> | <b>Dr. E. A. Rojo:</b> CNEA, Argentina.                     |
| <b>Sesión B</b><br><b>Session B</b> | <b>Presidente</b><br><b>Chairman</b>  | <b>Prof. M. Haissinsky:</b> Laboratoire Curie, France.      |
|                                     | <b>Secretario</b><br><b>Secretary</b> | <b>Dr. J. T. D'Alessio:</b> CNEA, Argentina.                |
| <b>Sesión C</b><br><b>Session C</b> | <b>Presidente</b><br><b>Chairman</b>  | <b>Prof. J. Magee:</b> Univ. of Notre Dame, USA.            |
|                                     | <b>Secretario</b><br><b>Secretary</b> | <b>Dr. E. E. Mariano:</b> CNEA, Argentina.                  |
| <b>Sesión D</b><br><b>Session D</b> | <b>Presidente</b><br><b>Chairman</b>  | <b>Prof. M. Errera:</b> Univ. Libre de Bruxelles, Belgique. |
|                                     | <b>Secretario</b><br><b>Secretary</b> | <b>Dr. V. L. Orce:</b> CNEA, Argentina.                     |

**SIMPOSIO SOBRE EFECTOS PRIMARIOS**  
**SYMPOSIUM ON VERY EARLY EFFECTS**

**Presidente**     **Prof. Dr. Milton Burton.**  
**Chairman**

## PREFACIO

La Comisión Nacional de Energía Atómica tiene la responsabilidad de desarrollar el Programa Nuclear Argentino. Dentro de este programa, tiene especial significación la aplicación directa de los efectos de las radiaciones ionizantes con fines médicos y tecnológicos, que justificaría por sí misma el interés de la Comisión en promover investigaciones básicas sobre el tema. Pero si se piensa que, independientemente de ese uso directo, no hay aspecto de un Programa Nuclear en el cual las radiaciones no interactúen de una u otra manera con la materia, se comprende que la existencia de grupos de investigación que contribuyan al conocimiento detallado de los efectos de las radiaciones es esencial para toda la actividad del Organismo.

Dadas las implicancias económicas y sociales recién mencionadas, la acción de las radiaciones sobre la materia viva e inerte ha recibido particular atención en el Programa Nuclear Argentino. Se ha promovido, implantando a la vez los correspondientes mecanismos de control, la aplicación de las radiaciones en el campo médico, tanto en el diagnóstico como en la terapia de diversas enfermedades, incorporando también a la Comisión Nacional de Energía Atómica un centro regional de dosimetría. Se ha instalado asimismo una planta experimental para el tratamiento por radiaciones gamma de materiales de uso médico que requieran esterilización y para estudios de irradiación de alimentos y de mejoramiento de materiales industriales, desarrollándose, al mismo tiempo, tareas de investigación aplicada en todas esas áreas. Por último, se han ido consolidando paulatinamente los grupos de investigación básica mencionados más arriba, que cubren tanto el campo convencional de la química y la biología de radiaciones como el del estudio de los efectos primarios y transitorios que ocurren en sistemas químicos y biológicos irradiados.

Para lograr estos fines, la Comisión Nacional de Energía Atómica ha perfeccionado profesionales en el extranjero, ha promovido contactos con laboratorios y hombres de ciencia interesados en el problema en el país y en otras partes del mundo y ha incorporado numerosas técnicas de estudio y aplicación, inspirando siempre su acción en el propósito de lograr una transferencia continua a la sociedad de los resultados obtenidos.

La Reunión Internacional sobre los Efectos Primarios de las Radiaciones en Química y Biología, realizada en el mes de marzo de 1970 en Buenos Aires, constituyó un importante aspecto de esta actividad. La Comisión Nacional de Energía Atómica organizó la reunión con la esperanza de contribuir, por su intermedio, al desarrollo de las investigaciones en ese campo en la Argentina y en la América Latina. Contó para ello con el esfuerzo

entusiasta de un grupo de sus científicos y con el muy valioso asesoramiento del Dr. Milton Burton, Director del Laboratorio de Radiaciones de la Universidad de Notre Dame, de EE. UU., y de la distinguida Comisión Asesora que colaboró con él y con el Comité Organizador durante su preparación.

El presente volumen resume la actividad desarrollada en Buenos Aires durante la celebración de esa Reunión Internacional. Esa actividad fue altamente fructífera, tanto en el aspecto científico como en el terreno de las relaciones personales, y posibilitó un estrechamiento de vínculos entre investigadores relacionados con la disciplina que serán, sin duda, de indudable beneficio para la consolidación de los programas futuros en ese campo en el continente, progreso al cual la Argentina se siente orgullosa de contribuir.

Es mi esperanza que la Reunión no constituirá un esfuerzo aislado sino que cobrará continuidad a través del tiempo mediante la organización de otras similares cuando las circunstancias y la evolución de las ideas en su campo específico lo hagan necesario o aconsejable.

Buenos Aires, mayo de 1971.

**Cmte. Ing. Oscar A. Quihillalt**  
Presidente  
Comisión Nacional de Energía Atómica

## PREFACE

*It is the responsibility of the National Atomic Energy Commission to develop the Argentine Nuclear Program. The direct application of the effects of ionizing radiations, both with technological and medical objectives, is specially significant within this program. This activity in itself would justify the interest of the Commission in fostering basic research on the subject. When it is considered, however, that besides the direct application there is no aspect of a nuclear program in which radiation does not, in one way or another, interact with matter, it is clearly understood that the existence of research groups contributing to the detailed knowledge of the effects of radiation is essential for the entire work of the Commission.*

*Due to the economic and social implications mentioned above, the action of radiation on living and inert matter has been given special attention in the Argentine Nuclear Program. The use of radiation in the field of Medicine has been promoted, not only for diagnosis but also for the therapy of various diseases, and the corresponding control mechanisms have been established. A regional dosimetry center has been incorporated to the National Atomic Energy Commission. An experimental plant has also been added for the treatment with gamma radiation of medical materials requiring sterilization and for studies on food irradiation and on improvement of industrial materials. At the same time, research work in all those areas has been encouraged. Lastly, the above mentioned basic research groups have gradually strengthened, and at present they cover not only the conventional field of radiation chemistry and biology, but also the study of the primary and temporary effects occurring in chemical and biological systems under irradiation.*

*To achieve these goals, the National Atomic Energy Commission has trained Argentine professionals in foreign countries, has promoted contact with laboratories and scientists interested in the problem here and abroad, and has incorporated numerous research and application techniques, trying continuously to transfer to society the results obtained.*

*The International Meeting on the Primary Effects of Radiation in Chemistry and Biology, held in Buenos Aires in March 1970, was an important contribution towards this activity. The National Atomic Energy Commission organized the Meeting hoping to contribute, through its action, to the development of research in that field in Argentina and Latin America.*

*To that end, it profited from the enthusiasm of a group of its scientists and the valuable advice of Dr. Milton Burton, Director of the Radiation Laboratory of the University of Notre Dame, U. S. A. and the distinguished*

Advisory Committee which cooperated with him and with the Organizing Committee during its plannings.

This volume summarizes the work carried out in Buenos Aires while the International Conference was being held. Such work was extremely fruitful, both in its scientific aspect and in the field of personal relations, and allowed for closer personal contact between investigators dealing with the same discipline. It will undoubtedly be beneficial for the materialization of future programs in the field on the continent, a development to which Argentina feels proud to have contributed.

It is my hope that the Meeting will not constitute an isolated effort, but will achieve continuity in time through the organization of similar meetings when the circumstances and the evolution of the ideas make it necessary or advisable.

Buenos Aires, May, 1971.

**Cmte. Ing. Oscar A. Quihillalt**  
President  
National Atomic Energy Commission

## INTRODUCCION

La posibilidad de realizar una Reunión Internacional sobre los Efectos Primarios de las Radiaciones en Química y Biología en Buenos Aires surgió durante una visita del Dr. Milton Burton en el año 1968. La idea se fue concretando poco a poco, a pesar de la obvia dificultad planteada, dado el carácter extremadamente especializado del tema, por la posición geográfica de la Argentina en relación con los grandes centros de producción científica del mundo.

Afortunadamente, los esfuerzos realizados durante los dos años siguientes y la generosa contribución de algunos organismos nacionales e internacionales permitieron que la Reunión se realizara con una asistencia realmente amplia de autoridades mundiales en la materia.

En su transcurso, todos los asistentes tuvimos oportunidad de participar en discusiones en las cuales se trató de dilucidar al máximo los aspectos más delicados y de mayor interés que actualmente presenta el desarrollo de la química y la biología de las radiaciones. Fue posible comprobar así que el nivel de escala de tiempos en que se está trabajando con fines teóricos y prácticos ha alcanzado ya límites de brevedad no imaginables hace pocos años.

Una de las particularidades de la conferencia fue la de reunir físicos, químicos y biólogos para examinar no sólo los aspectos individuales de cada disciplina sino muy especialmente los problemas comunes que permiten, en su acción multidisciplinaria, impulsar el progreso de aquéllos. El resultado fue sin duda altamente beneficioso, como puede concluirse de la lectura de las Actas que estas palabras introducen.

En el transcurso de una semana, se discutió en sus íntimos detalles la naturaleza de los procesos que tienen lugar en la absorción de las radiaciones por la materia, centrándose las discusiones en particular en los fenómenos que ocurren en las escalas de tiempo inmediatamente posteriores al momento inicial de la interacción con la radiación. Como balance de esa semana de discusiones, conferencias, presentaciones de trabajos y amplio intercambio espontáneo de opiniones, se recorrieron un poco más algunas sendas y se descubrieron otras nuevas de gran importancia para el conocimiento del mecanismo de formación de los productos primarios de vida corta y de las reacciones químicas que ellos producen. Independientemente de la significación de los resultados de la Reunión en el panorama general de la ciencia, tuvieron sin duda una muy grande para el progreso de este tipo de ideas en la parte sur del continente americano.

Los idiomas oficiales de la Reunión fueron el castellano y el inglés, utilizándose como idioma de trabajo el inglés por ser común a todos los participantes.

En las presentes actas, las conferencias plenarias y otros datos de interés general han sido incluidos en inglés y castellano y los resúmenes de las comunicaciones solamente en el idioma de trabajo, ya que están dirigidos a una audiencia más especializada.

Un aspecto de la Reunión fue la realización de un Simposio Interno sobre los Efectos Primarios Inmediatos, en el cual se trató de llegar a la frontera del conocimiento sobre el tema en el momento en que se celebró. Las deliberaciones y conclusiones de esa parte de la Reunión han sido objeto de una publicación conjunta de la Universidad de Notre Dame y la Comisión Nacional de Energía Atómica aparecida ya como documento AEC N° COO-38-738.

Buenos Aires, Mayo de 1971.

**Martín B. A. Crespi**  
Presidente  
del Comité Organizador

## INTRODUCTION

*The possibility of holding an international Meeting on the Primary Effects of Radiation in Chemistry and Biology in Buenos Aires appeared during a visit of Dr. Milton Burton in 1968. The idea took shape gradually, in spite of the difficulties arising from Argentina's geographical position in relation to world centres of scientific production, of special importance in this case due to the highly specialized nature of the subject.*

*Fortunately, the efforts made in the two subsequent years and the generous contribution of some national and international agencies allowed the Meeting to be held with wide attendance of world authorities on the subject.*

*All the participants had the opportunity to take part in discussions where the most delicate and interesting aspects of the present state of radiation chemistry and radiation biology were dealt with. Thus, it could be appreciated that the level of the time scales at which theoretical and practical work is being done have already reached limits of brevity unforeseen a few years ago.*

*An important aspect of the Meeting was to bring together physicists, chemists and biologists to examine not only subjects relevant to each discipline but also, and very specially, the problems common to all which allow, in their multidisciplinary action, to boost the progress of the former.*

*The result was, undoubtedly, highly beneficial, as can be concluded from the reading of the Proceedings which are being foreworded.*

*In the course of the week, the nature of the processes occurring in the absorption of radiation by matter was discussed in its intimate details. The discussions centered in phenomena taking place in the time scales immediately after the initiation of the interaction with radiation. The results of the work, including discussions, plenary lectures, presentation of contributed papers and spontaneous exchange of opinions, showed advances in some paths already covered and discoveries of new ones of great importance for the understanding of the mechanism of formation of the short life primary products and of the chemical reactions they originate. Irrespective of the significance of the meeting within the general panorama of science, it undoubtedly had a great one for the advancement of this type of ideas in the southern part of the American continent.*

*Spanish and English were the official languages of the Meeting, but English was mostly used as working language, being common to all participants. In these Proceedings, plenary lectures and other material of general interest have been included both in English and Spanish; the abstracts of the papers are given only in the working language, since they are addressed to a more specialized audience.*

*One aspect of the Meeting was the holding of an Internal Symposium on Very Early Effects. Its aim was to reach the frontiers of knowledge on the subjects at the time of the Meeting. The deliberations and conclusions of that part of the Meeting have been published jointly by the University of Notre Dame and the National Atomic Energy Commission as USAEC Document N° COO 38-738.*

*Buenos Aires, May, 1971.*

**Martin B. A. Crespi**  
Chairman  
of the Organizing Committee

## INDICE

### Conferencias Plenarias

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Nuestros conocimientos sobre los procesos primarios, por A. O. Allen .....                                        | 1  |
| Incógnitas en la cinética de difusión en la química de radiaciones de soluciones acuosas, por A. Kuppermann ..... | 19 |
| Procesos moleculares primarios y daño radiobiológico, por G. E. Adams .....                                       | 41 |
| Búsqueda de los procesos más inmediatos, por R. R. Hentz ....                                                     | 67 |

### Resúmenes de trabajos presentados

(textos en inglés solamente)

|                                                                                                                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| A-1: Modelo para el electrón hidratado en el semicontinuo. K. Fueki, L. Kevan, Da-Fei-Feng .....                                                                                                | 169 |
| A-2: Determinación espectrofotométrica directa de la velocidad de $H + OH$ en solución acuosa. S. O. Nielsen, P. Pagsberg, K. S. Hojberg, H. C. Christensen, G. Nilsson .....                   | 170 |
| A-3: Acerca del mecanismo de radiólisis a baja temperatura del hielo cristalino. A. K. Pikaev, B. G. Ershov, S. A. Puntezhis .....                                                              | 171 |
| A-4: Radiólisis gamma de amoníaco líquido. M. Haissinsky, J. Belloni .....                                                                                                                      | 171 |
| A-1: Radiólisis de ion borohidruro en solución acuosa. A. Brecchia, J. H. Baxendale .....                                                                                                       | 172 |
| A-6: El método del fotoelectrón único para la detección de muy bajo rendimiento de fluorescencia. J. T. D'Alessio, S. Völker, J. Capellan .....                                                 | 173 |
| A-7: Naturaleza de las fotocorrientes en la interfase mercurio-solución. G. Bomchil, D. Schiffrin, J. T. D'Alessio .....                                                                        | 174 |
| A-8: Transiciones intramoleculares sin emisión de radiación. Th. Förster, U. Sommer .....                                                                                                       | 174 |
| B-1: Medición de la función de iluminación de escintilación con el fotomultiplicador con primer dinodo de alta ganancia RCA C31 000. D. J. Zampach, G. Ambard, J. A. Miehe, A. Coche .....      | 175 |
| B-2: Ausencia de transferencia de energía entre moléculas aromáticas idénticas por excitación en el extremo de longitudes de onda larga del espectro de absorción. G. Weber, M. Shinitzky ..... | 176 |
| B-3: Relación entre intensidades de absorción y emisión de sistemas moleculares. Un tratamiento fundamental. F. Zuloaga .....                                                                   | 177 |

|                                                                                                                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| B-4: Transferencia de energía de excitación a partir de los estados primarios superiores en materiales aromáticos irradiados. R. Voltz .....                                                                     | 177 |
| B-5: Migración de energía en la radiólisis en cristales mixtos. K. G. Dharmawardena, A. G. Maddock .....                                                                                                         | 178 |
| B-6: Distancias iniciales entre electrones termalizados y sus iones-padre en líquidos irradiados; estudios de conductancia eléctrica y de recolección de cargas. G. R. Freeman .....                             | 179 |
| B-7: Las reacciones de electrones "secos" con recolectores concentrados. J. W. Hunt, R. K. Wolff, M. J. Bronskill, J. Aldrich .....                                                                              | 180 |
| B-8: Estudio del atrapamiento de electrones en vidrios orgánicos por radiólisis de pulsos de nanosegundos. J. T. Richards, J. K. Thomas .....                                                                    | 180 |
| B-9: Determinación de la vida media de radicales libres en trigo irradiado. J. Pahissa Campá, M. H. de Pahissa, E. Dorda, R. Gabarain .....                                                                      | 181 |
| C-1: Efecto de dosis en el rendimiento de productos recolectores de electrones en la radiólisis gamma de hidrocarburos líquidos. F. Busi, G. R. Freeman .....                                                    | 182 |
| C-2: Estudio de ESR sobre la radiólisis de nitroprusiato de sodio. J. Danon, R. P. A. Muñiz, A. O. Caride .....                                                                                                  | 183 |
| C-3: Estructura de electrones atrapados en dipolos en acetoni-trilo-d <sub>3</sub> cristalino. Evidencia a favor del pequeño polarón localizado. M. A. Bonin, K. Takeda, F. Williams .....                       | 184 |
| C-4: Electrones atrapados en vidrio de 3 metil-pentano irradiado con gamma a 77° K. K. Funabashi, C. Hebert .....                                                                                                | 185 |
| C-5: Fotoionización de metales alcalinos en matrices de hidrocarburos a 77° K. F. W. Froben, J. E. Willard .....                                                                                                 | 186 |
| C-6: Estados excitados responsables de la fotoquímica del uracilo, timina y ácido orótico. H. E. Johns, G. Fisher, M. Herbert, D. Whillans .....                                                                 | 187 |
| C-7: Detector de Eu <sup>3+</sup> para moléculas excitadas en solución acuosa. A. A. Lamola, J. Eisinger .....                                                                                                   | 187 |
| C-8: Lesiones bioquímicas primarias y mecanismos de reparación en el sistema fago lambda - <i>E. coli</i> . M. Errera, M. Radman, D. Krsmanovic-Simic .....                                                      | 188 |
| C-9: Efecto de la reductona sobre bacterias irradiadas. L. R. Caldas, R. Alcántara Gomes .....                                                                                                                   | 189 |
| D-1: Efectos primarios en un sistema celular viable: un estudio ESR de bacterias irradiadas a 77° K. E. S. Copeland, H. M. Swartz, E. C. Richardson .....                                                        | 190 |
| D-2: Modificación de efectos primarios en un sistema celular viable: efecto de radioprotectores sobre radicales libres inducidos por radiación a 77-200° K. H. M. Swartz, E. S. Copeland, E. C. Richardson ..... | 191 |

|                                                                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| D-3: Efectos primarios inmediatos de la radiación sobre células vivientes estudiados por radiólisis de pulsos. B. W. Hodgson, J. P. Keene, A. H. W. Nias, A. J. Swallow .....               | 192 |
| D-4: Posible efecto bioquímico primario trascendente de la radiación gamma en la diferenciación embrionaria. E. E. Mariano, J. Mercuri .....                                                | 192 |
| D-5: Lugar de ataque de electrones hidratados en la estructura molecular de las bases pirimidínicas y purínicas del DNA. E. Hayon .....                                                     | 194 |
| D-6: Efectos de las radiaciones ionizantes sobre sistemas enzimáticos oxidativos analizados con técnicas microespectrofotométricas. M. E. Itoiz, R. L. Cabrini, A. J. P. Klein-Szanto ..... | 195 |
| D-7: Radiólisis gamma de soluciones congeladas de 2-propanol, 1-propanol y acetona. G. Nucifora .....                                                                                       | 196 |
| D-8: Daño al DNA cromosómico en células irradiadas, y el papel de la reparación recombinacional post-replicación en la reconstrucción del cromosoma. P. Howard-Flanders, W. Dean Rupp ..... | 197 |
| D-9: Transferencia de energía en sistemas de alta densidad óptica. Parte 1: clorofila y hematoporfirina como emisores y xenocianina como receptor. J. T. Dubois, H. Behrens ...             | 199 |
| D-10: La escisión enzimática de dímeros de timina a partir de DNA irradiado con UV. L. Grossman .....                                                                                       | 199 |
| Resumen del simposio sobre efectos primarios inmediatos .....                                                                                                                               | 201 |
| <i>Lista de participantes</i> .....                                                                                                                                                         | 211 |

## TABLE OF CONTENTS

### Plenary Lectures

|                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Primary processes: what we know. A. O. Allen</i> .....                                                     | 87  |
| <i>Puzzles in the diffusion kinetics of the radiation chemistry of aqueous solutions. A. Kuppermann</i> ..... | 104 |
| <i>Early molecular processes in radiobiological damage. G. E. Adams</i> .....                                 | 123 |
| <i>Search for the earliest processes. R. R. Hentz</i> .....                                                   | 147 |

### Summaries of submitted papers

|                                                                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| A-1: <i>A semicontinuum model for the hydrated electron. K. Fueki, L. Kevan, Da-Fei-Feng</i> .....                                                                                    | 169 |
| A-2: <i>Direct spectrophotometric determination of the rate of H+OH in aqueous solution. S. O. Nielsen, P. Pagsberg, K. S. Hojberg, H. C. Christensen, G. Nilsson</i> .....           | 170 |
| A-3: <i>About the mechanism of low temperature radiolysis of crystalline ice. A. K. Pikaev, B. G. Ershov, S. A. Puntezhis</i> .....                                                   | 171 |
| A-4: <i>Gamma radiolysis of liquid ammonia. M. Haissinsky, J. Belloni</i> .....                                                                                                       | 171 |
| A-5: <i>Radiolysis of borohydride ion in aqueous solution. A. Breccia, J. H. Baxendale</i> .....                                                                                      | 172 |
| A-6: <i>Monophoton technique for the detection of very low yield of fluorescence. J. T. D'Alessio, S. Völker, J. Capellán</i> .....                                                   | 173 |
| A-7: <i>Nature of photocurrents at mercury-solution interface. G. Bomchil, D. Schiffrin, J. T. D'Alessio</i> .....                                                                    | 174 |
| A-8: <i>Intramolecular radiationless transitions. Th. Förster, U. Sommer</i> .....                                                                                                    | 174 |
| B-1: <i>Measurement of the scintillation illumination function with the high gain first dynode RCA C 31 000 D photomultiplier. J. Zampach, G. Ambard, J. A. Miehe, A. Coche</i> ..... | 175 |
| B-2: <i>Failure of energy transfer between identical aromatic molecules on excitation at the long wave edge of the absorption spectrum. G. Weber, M. Shinitzky</i> .....              | 176 |
| B-3: <i>Relationship between absorption and emission intensities of molecular systems. A fundamental approach. F. Zuloaga</i> .....                                                   | 177 |
| B-4: <i>Excitation energy transfer from primary upper states in irradiated aromatic materials. R. Voltz</i> .....                                                                     | 177 |
| B-5: <i>Energy migration in the radiolysis of mixed crystals. K. G. Dharmawardena, A. G. Maddock</i> .....                                                                            | 178 |

|                                                                                                                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| B-6: Initial distances between thermalized electrons and their parent ions in irradiated liquids: information from electrical conductance and charge scavenging studies. G. R. Freeman | 179 |
| B-7: The reactions of "dry" electrons with concentrated scavengers. J. W. Hunt, R. K. Wolff, M. J. Bronskill, J. Aldrich                                                               | 180 |
| B-8: A nanosecond pulse radiolysis study of electron trapping in organic glasses. J. T. Richards, J. K. Thomas                                                                         | 180 |
| B-9: Half-life determination of free radicals in irradiated wheat. J. Pahissa Campá, M. H. de Pahissa, E. Dorda, R. Gabarain                                                           | 181 |
| C-1: Dose effects on the yields of electron scavenging products in gamma radiolysis of liquid hydrocarbons. F. Busi, G. R. Freeman                                                     | 182 |
| C-2: ESR studies on the radiolysis of sodium nitroprusside. J. Danon, R. P. A. Muñiz, A. O. Caride                                                                                     | 183 |
| C-3: Structure of dipole-trapped electrons in crystalline acetonitrile- $d_3$ . Evidence for the localized small polaron. M. A. Bonin, K. Takeda, F. Williams                          | 184 |
| C-4: Trapped electrons in gamma irradiated 3-methyl-pentane glass at 77° K. K. Funabashi, C. Hebert                                                                                    | 185 |
| C-5: Photoionization of alkali metals in hydrocarbon matrices at 77° K. F. W. Froben, J. E. Willard                                                                                    | 186 |
| C-6: Excited states responsible for photochemistry in uracil, thymine and orotic acid. H. E. Johns, G. Fisher, M. Herbert, D. Whillans                                                 | 187 |
| C-7: $\text{Eu}^{3+}$ probe for excited molecules in water solution. A. A. La-mola, J. Eisinger                                                                                        | 187 |
| C-8: Primary biochemical lesions and repair mechanisms in the lambda phage-E. coli system. M. Errera, M. Radman, D. Krsmanovic-Simic                                                   | 188 |
| C-9: Effect of reductone on irradiated bacteria. L. R. Caldas, R. Alcantara Gomes                                                                                                      | 189 |
| D-1: Early effects in a viable cell system: an ESR study of bacteria irradiated at 77° K. E. S. Copeland, H. M. Swartz, E. C. Richardson                                               | 190 |
| D-2: Modification on early effects in a viable cell system: effect of radioprotectants on radiation induced free radicals at 77-220° K. H. M. Swartz, E. S. Copeland, E. C. Richardson | 191 |
| D-3: Very early effects of radiation on living cells as studied by pulse radiolysis. B. W. Hodgson, J. P. Keene, A. H. W. Nias, A. J. Swallow                                          | 192 |
| D-4: Possible transcendent early biochemical effect of gamma radiation on embrionic differentiation. E. E. Mariano, J. Mercuri                                                         | 192 |
| D-5: Site of attack of hydrated electrons on the molecular structure of the pyrimidine and purine bases of DNA. E. Hayon                                                               | 194 |

|                                                                                                                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| D-6: <i>Effects of ionizing radiation on oxidative enzyme systems analysed through microspectrophotometric techniques. M. E. Itoiz, R. L. Cabrini, A. J. P. Klein-Szanto</i> .....     | 195 |
| D-7: <i>Gamma radiolysis of frozen solutions of 2-propanol, 1-propanol and acetone. G. Nucifora</i> .....                                                                              | 196 |
| D-8: <i>Damage to chromosomal DNA in irradiated cells, and the role of post-replication recombinational repair in chromosome reconstruction. P. Howard-Flanders, W. Dean Rupp</i> .... | 197 |
| D-9: <i>Energy transfer in high optical density systems. Part 1. chlorophyll and hematoporphyrin as donors to xenocyanine as acceptor. J. T. Dubois, H. Behrens</i> .....              | 199 |
| D-10: <i>The enzymatic excision of thymine dimers from uv irradiated DNA. L. Grossman</i> .....                                                                                        | 199 |
| <i>Summary of the Symposium on Very Early Effects</i> .....                                                                                                                            | 207 |
| <i>List of participants</i> .....                                                                                                                                                      | 211 |

## NUESTROS CONOCIMIENTOS SOBRE LOS PROCESOS PRIMARIOS

A. O. Allen

Brookhaven National Laboratory, U.S.A.

La palabra "primarios" parecería tener un significado directo y simple, perfectamente claro para todos. Sin embargo, entre científicos de distintas disciplinas que se han ocupado del complicado tema de los efectos de las radiaciones, dicha palabra ha sido utilizada en muchas formas distintas. Para los genetistas, efectos primario parece significar la ruptura de cromosomas durante la replicación; para otros radiobiólogos, la formación de radicales libres u otras reacciones químicas en la célula; para el químico, la sucesión de estados excitados que precede a la formación de nuevas especies químicas. En realidad, la excitación de la materia por la radiación es seguida por una compleja serie de eventos que ocurren en una sucesión creciente de escalas de tiempo. Es así que científicos distintos están interesados en eventos que tienen lugar en diferentes escalas de tiempo: de nanosegundos a milisegundos para el químico, de minutos a años para muchos biólogos. En la Fig. 1 se han representado, en escala logarítmica, los intervalos de tiempo característicos de varios tipos de efectos de radiación, y la escala ha sido extendida en el sentido de los tiempos más largos como referencia. Cuando se representa una escala como ésta, impresiona la complejidad de eventos comprendidos dentro de una pequeña fracción del total al considerar el tiempo en términos de su logaritmo. Por ejemplo, el factor 30 entre el promedio de vida humano y el tiempo transcurrido desde el origen de la era cris

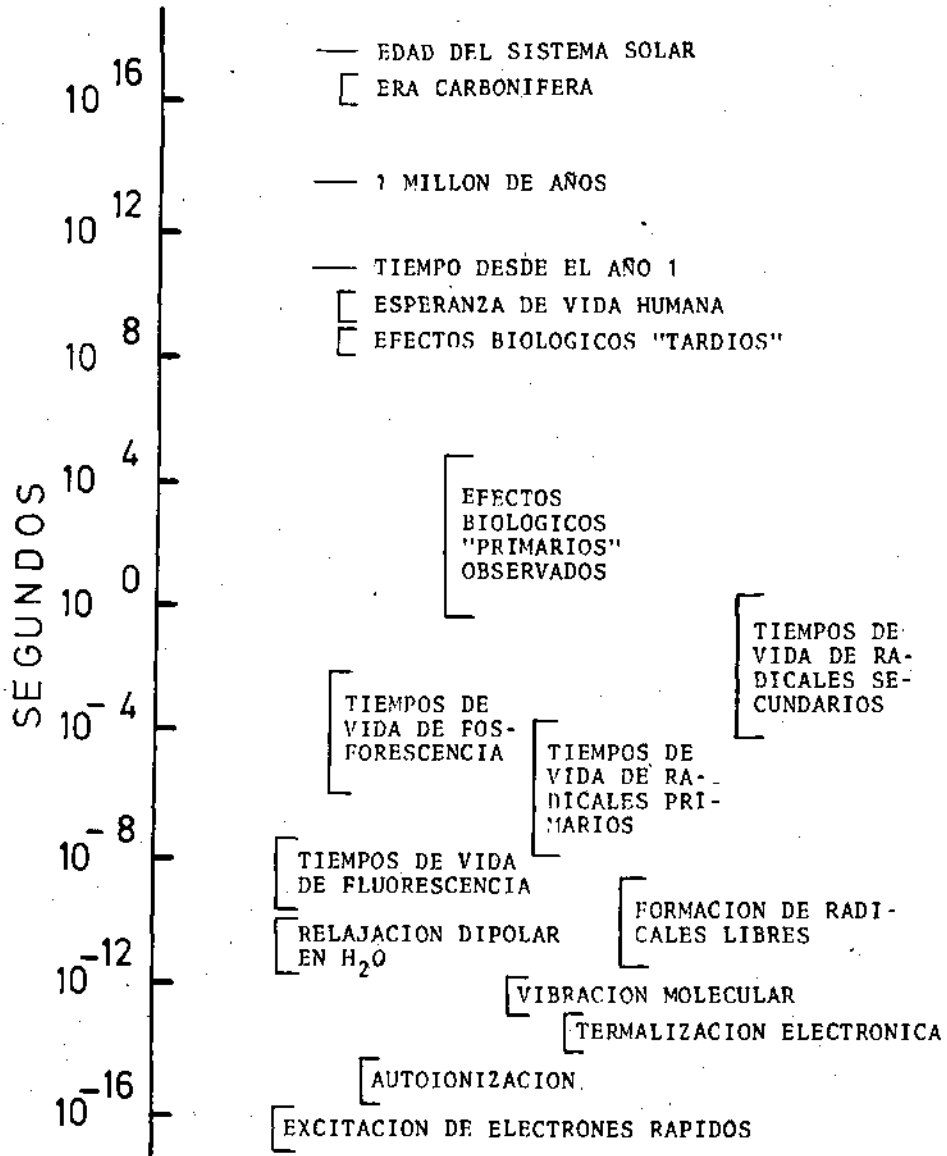


Figura 1

Intervalos de tiempo requeridos por distintos procesos.

tiana cubre una multitud de hechos y cambios que comprenden la mayor parte de nuestras tradiciones culturales actuales, pero en el panorama general de escalas de tiempo que nos presente el físico no es más que una pequeña fracción.

El efecto sobre la materia de las radiaciones de alta energía, tales como los rayos X, tiene lugar a través de electrones rápidos, los cuales transfieren energía a las moléculas en tiempos del orden de  $10^{-16}$  seg. La conexión entre el pasaje de uno de estos electrones a través de, por ejemplo, un cromosoma y la ruptura de este cromosoma en la mitosis subsiguiente, puede parecer a algunos simple y natural. Tal vez no parezca tan inevitable si observamos a la materia desde el punto de vista del electrón rápido.

Aunque parezca un poco extraño que un electrón tenga algún punto de vista, el antropomorfismo implicado en este concepto juega un papel importante en la física atómica contemporánea y, en realidad, lo ha cumplido siempre en el desarrollo de la ciencia física. Por supuesto, todos saben que en realidad las moléculas no quedan excitadas; son los científicos los que se excitan. A pesar de la teoría cuántica, la cual ciertamente demuestra que la analogía con la percepción humana no es tan clara como se suponía antes, los físicos experimentales hablan hoy comúnmente de electrones en un átomo que "ven la carga móvil" se "excitan" y "toman" energía de la carga móvil.

La carga móvil "ve" al cromosoma y deposita cierta energía en él, de lo cual presumiblemente resulta la ruptura. Sin embargo, mirando las escalas de tiempo vemos que la ruptura es tan remota en el tiempo desde el punto de vista del electrón como el origen del universo para nosotros. Esta simple comparación pone de manifiesto las grandes complejidades que puede haber en el intervalo entre el pasaje de la radiación y el efecto que es considerado por los genetistas como efecto "primario" en la escala que les interesa.

De esta manera, una revisión de lo que sabemos sobre los procesos "primarios" se convierte en una revisión de nuestro conocimiento de la sucesión de eventos que tienen lugar cuando la radiación interactúa con la materia. Mucho se ha llegado a sa-

ber sobre el tipo de procesos implicados, pero mucho queda aún por aclarar. Trabajando hacia atrás en el tiempo, buscando las causas de los efectos que se ven aparecer y refinando los métodos experimentales de detección de eventos que tienen lugar en tiempos cortos, ha sido posible establecer las últimas partes de la escala de tiempos. Partiendo del otro extremo, los físicos de radiaciones y los espectroscopistas nos han provisto de un conocimiento considerable sobre la distribución de las cantidades de energía depositadas y los estados resultantes en la materia irradiada. La mayor oscuridad parece residir en los eventos que siguen inmediatamente a la deposición de energía, o sea en las escalas de tiempo comprendidas entre  $10^{-15}$  y  $10^{-10}$  segundos.

La naturaleza de los eventos depende inevitablemente, por lo menos en parte, de la naturaleza del material irradiado y, en particular, de si éste es gaseoso, líquido o sólido. Consideraremos en primer término los gases, principalmente porque el sistema de referencia en el cual se encuadran usualmente los efectos de las radiaciones se deriva de un estudio del comportamiento de moléculas gaseosas.

Al hablar de "gas" nos referimos a un estado de densidad suficientemente baja como para que las interacciones entre moléculas durante la excitación no sean importantes. La radiación lleva a la molécula a estados excitados cuya naturaleza se conoce bien en el caso de moléculas diatómicas pero solo en principio para moléculas mayores y más complicadas. Definamos brevemente algunos de los conceptos utilizados en la descripción de los estados y de sus procesos de formación.

Los estados de más alta energía se encuentran en la zona *continua de ionización*. En estos estados, un electrón se ha separado de la molécula con más o menos energía cinética y ha dejado atrás un ion positivo el cual, a su vez, puede estar en un estado de excitación electrónica.

Cubriendo el extremo de baja energía de la zona continua de ionización hay una serie de *estados superexcitados o autoionizantes*. Estos estados tienen energía suficiente para formar

pares ion-electrón separados, pero inicialmente no lo hacen por que los electrones excitados son los que están más firmemente ligados en la molécula. Las moléculas que se encuentran en estos estados pueden pasar a estados ionizados, en tiempos del orden de  $10^{-15}$  segundos o más, mediante un reordenamiento de sus sistemas electrónicos, pero tienen también cierta probabilidad de descomponerse o de perder su energía de otras maneras.

Los estados electrónicos fundamentales de muchas moléculas se conocen como *singuletes*; esto significa que todos los electrones de la molécula están asociados de a pares. En estados excitados, los electrones de un par pueden separarse; con lo que sus espines ya no están coordinados entre sí. Estos estados se conocen como *tripletes*, ya que para dos electrones independientes girando en un campo magnético hay tres orientaciones relativas posibles.

La transición directa de estados singuletes a tripletes por absorción de energía está prohibida en moléculas compuestas por átomos de número atómico bajo, pero estados tripletes se pueden formar espontáneamente, por *conversión interna*, a partir de estados singuletes excitados, lo que ocurre a menudo en moléculas de tipo aromático.

La transición del estado fundamental a un nivel electrónico excitado particular bajo la influencia de radiación de longitud de onda apropiada tiene una probabilidad inherente, la cual depende de la naturaleza de esa transición particular en la molécula y se mide generalmente en términos de una magnitud llamada *fuerza del oscilador*; esta magnitud está normalizada en forma tal que la fuerza del oscilador total, para todas las transiciones, es igual al número de electrones de la molécula.

Todos estos conceptos se refieren a la interacción de las moléculas con radiación electromagnética (luz ó rayos X). Nosotros, en realidad, estamos más interesados en el efecto de partículas cargadas rápidas. Los dos efectos están muy estrechamente relacionados, sin embargo, dado que el campo eléctrico de la radiación electromagnética es el principal responsable de las transiciones a estados electrónicos excitados. La teoría física

demuestra que, en una buena aproximación, las probabilidades relativas de formación de varios estados, debidos al pasaje cerca de la molécula, de una partícula cargada rápida, están relacionadas muy simplemente con las probabilidades relativas de formación por absorción de radiación electromagnética. Esta relación se conoce como la *aproximación óptica* y ha demostrado ser muy útil para predecir en forma general la naturaleza de los estados que se forman por radiación de alta energía en un material del cual se conoce el espectro de absorción. Lamentablemente, la parte del espectro de absorción importante para predecir efectos de radiación de alta energía es la que cae en el extremo ultravioleta, que es precisamente la de más difícil acceso experimental.

En muchas moléculas, los estados excitados tienen tiempos de vida cortos y tienden a romperse en fragmentos. La razón básica de esto es que la energía de las uniones químicas es menor que la energía impartida a los electrones de la molécula en los estados excitados. Debido al reducido tiempo de vida, la energía de un estado está menos definida, y las líneas de absorción son más anchas, que en los espectros comunes de átomos. La Fig. 2 muestra el espectro de absorción de vapor de agua tomado de un artículo publicado por Mme. Fiquet-Fayard. Se ve una complicada serie de estados excitados, muchos de los cuales están más allá del potencial de ionización de la molécula, pero la excitación a cualquiera de estos estados resulta en una ruptura de las moléculas y ninguno de ellos tiene una energía bien definida; todos están ensanchados por la disociación. La determinación de productos formados por tales procesos de disociación constituye la finalidad de la *fotoquímica*. En el caso particular del vapor de agua, experimentos fotoquímicos han mostrado que la mayoría de los estados excitados conducen a una disociación de la molécula en los radicales H y OH, aunque algunos estados llevan, con cierta probabilidad, a la formación de la molécula  $H_2$  y un átomo de oxígeno, este último probablemente producido en un estado singulete excitado.

La formación de estos estados excitados y ionizados se conoce como la *etapa física* del proceso que se cumple en el

sistema luego de la absorción de radiación. A ésta sigue la etapa química, en la cual las moléculas se rompen espontáneamente y también reaccionan entre sí.

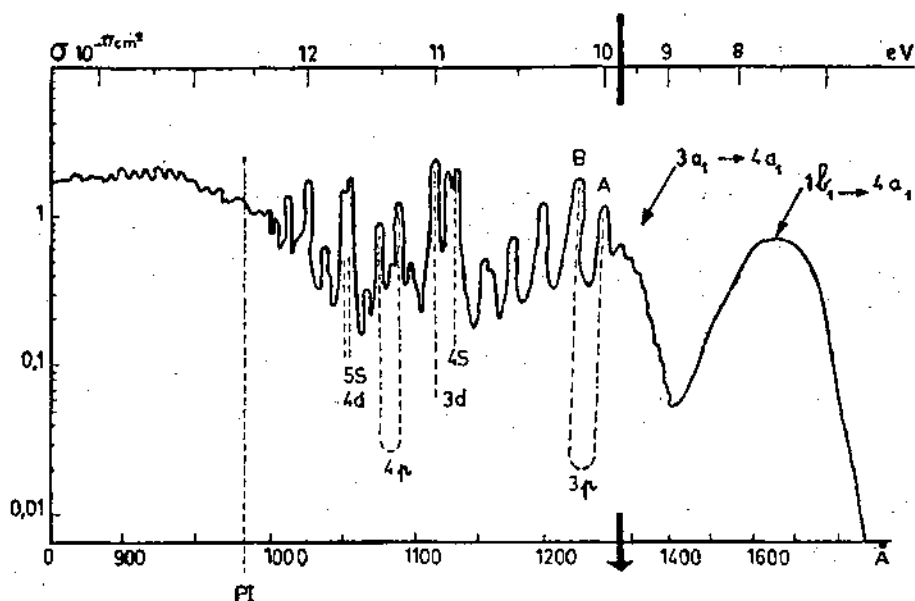


Figura 2

Espectro de absorción de vapor de agua (F. Fiquet-Fayard, en "Radiation Chemistry of Aqueous Systems", Proceedings of the 19th Farhas Memorial Symposium, G. Stein, Ed., Interscience, 1969).

Los iones entran casi siempre en reacciones químicas cuando chocan con una molécula del gas presente. Estas reacciones ion-molécula han sido estudiadas muy extensamente mediante espectroscopía de masa y otros métodos, y revisten gran importancia para determinar cuales serán los efectos finales producidos por la radiación.

Usualmente aparecen, como productos de las reacciones ion-molécula, uno o más radicales libres; los cuales se forman también comunmente en la ruptura espontánea de moléculas excitadas y iones.

Otro proceso de gran importancia en muchos casos es la captura de electrones. En este proceso, un electrón se une a un átomo o a un grupo de átomos de una molécula formando un ion negativo estable y dejando el resto de la molécula como radical libre; un ejemplo es la formación del radical  $\text{CH}_3$  y el ion bromuro a partir de la reacción de un electrón con bromuro de metilo.

Los iones positivos y negativos eventualmente se neutralizan entre sí liberando una cantidad considerable de energía, la cual vuelve a producir una nueva fragmentación de moléculas.

De esta manera, existe gran cantidad de procesos por los cuales se produce la ruptura de moléculas que dan radicales libres, junto con algunas moléculas estables, como productos más abundantes. Los productos reales observados al final dependerán por supuesto, de las reacciones químicas posteriores de los radicales libres. Estas consisten en reacciones de los radicales activos con las moléculas presentes y, eventualmente, en la re-combinación de radicales para formar moléculas mayores.

El hecho de que la ruptura de las moléculas por la radiación es completa, y la complejidad de las reacciones subsiguientes, hacen que, en el caso de sistemas inorgánicos, donde las combinaciones estables posibles de los átomos presentes son limitadas, sea regla general que la radiación lleva a la formación de todos los compuestos estables posibles de los elementos presentes. En sistemas orgánicos, en cambio, el número de compuestos concebibles es tan grande que no todos se formarán; de todos modos, de la irradiación de cualquier compuesto orgánico se espera normalmente un gran número de productos de reacción. En algunos casos, sin embargo, la reacción tiende a concentrar se en alguna ligadura en particular, usualmente la más débil de la molécula, de manera que pueden obtenerse cantidades de valor práctico de algún producto; por ejemplo, en la radiólisis del metanol, la mayor parte de los productos son etilenglilcol e hidrógeno.

Todos estos procesos, que tienen lugar secuencialmente

luego de la absorción de radiación por las moléculas, pueden ser aislados y estudiados separadamente mediante métodos físico-químicos. De esta manera es posible, en principio, entender casi completamente todo el curso de la radiólisis en un gas. En realidad, el análisis es tan complicado y requiere tantas experiencias auxiliares que no ha sido completamente realizado para ningún caso particular. La radiólisis de gases a presión atmosférica, o por debajo de ella, es de poca importancia práctica en sí misma, pero se realiza como un ejercicio útil e instructivo para aprender a entender los efectos de las radiaciones.

Pasando al estado líquido, debemos dar énfasis al hecho de que los efectos de las radiaciones en ellos plantean problemas distintos que en los gases y, en principio, se entienden menos. La razón es que la naturaleza y el comportamiento de los estados electrónicos excitados en líquidos no se conocen tan bien como en los gases. Perturbaciones del tipo de las que producen "ensanchamiento por efecto de presión" en los gases causan, en los líquidos, una degeneración completa de muchos estados ionizados y excitados hasta el punto que en algunos de ellos la distinción entre excitación y ionización puede carecer de sentido. La cuestión puede estudiarse por mediciones de fotoconductividad en líquidos no polares, pero es muy poco lo que se ha hecho en este campo dada su dificultad. Solo en líquidos aromáticos, en los cuales ciertas transiciones electrónicas están inhibidas pueden aplicarse sin modificaciones para los estados líquido y sólido los conceptos de estado, útiles para la fase gaseosa.

Los fenómenos de ionización en los líquidos son muy diferentes de los que se producen en los gases a raíz de la existencia de una recombinación inicial en el caso de los líquidos. En un gas, la ionización da como resultado un electrón de cierta energía que se separa del ion padre. Los dos productos cargados se independizan de su mutua influencia y, eventualmente, la recombinación de especies de cargas opuestas se produce al azar. En los líquidos, en cambio, la energía del electrón puede reducirse rápidamente por reacción con moléculas vecinas y, en ese caso, es atraído de nuevo por el mismo ión, recombinándose con él y teniendo un tiempo de vida propia extremadamente corto,

usualmente menor que  $10^{-10}$  seg. Este proceso se ha denominado *recombinación geminada*. La Fig. 3 muestra datos obtenidos en nuestro laboratorio para las corrientes inducidas en algunos hidrocarburos saturados al irradiarlos en estado líquido, comparadas con las corrientes que se encontrarían en los mismos materiales en estado gaseoso. En el gas, una tensión aplicada relativamente baja, es suficiente para llevar todos los iones a los electrodos; la corriente límite resultante es, por supuesto, la base de la medición de radiaciones mediante cámaras de ionización. En líquidos, las corrientes son mucho menores porque los electrones que entran en recombinación geminada no contribuyen a la corriente. La corriente crece gradualmente con el campo aplicado porque algunos de los electrones, los producidos con mayor energía, se alejan lo suficiente de sus iones padre como para que el campo aplicado sea suficiente para separarlos. Los aspectos básicos del fenómeno fueron establecidos por Jaffe en 1910, pero la teoría cuantitativa que propuso para el efecto no permite describir adecuadamente la forma de las curvas corriente-tensión observadas bajo radiación gamma, no existiendo aún una teoría completamente satisfactoria. Como puede verse en la figura, distintos hidrocarburos saturados muestran notables diferencias en el rendimiento de iones. Los resultados indican que la interacción de los electrones libres con las moléculas de un líquido es sorprendentemente sensible a la geometría detallada de la estructura del líquido.

Otro método para estudiar estos procesos implica la adición al líquido de sustancias que reaccionan rápidamente con los electrones y que se llaman usualmente "recolectores". A partir del rendimiento de productos de reacción observado, medido como función de la concentración de recolector, se pueden hacer deducciones sobre las probabilidades relativas de que los electrones se alejen una cierta distancia de sus iones padre positivos. Esta distribución debe relacionarse con la distribución de energía de los eventos producidos por ionización primaria por medio de las leyes de interacción entre el electrón y el líquido. De esta manera, todo este campo, que está ahora realmente comenzado a ser explorado, ofrece un medio para investigar la

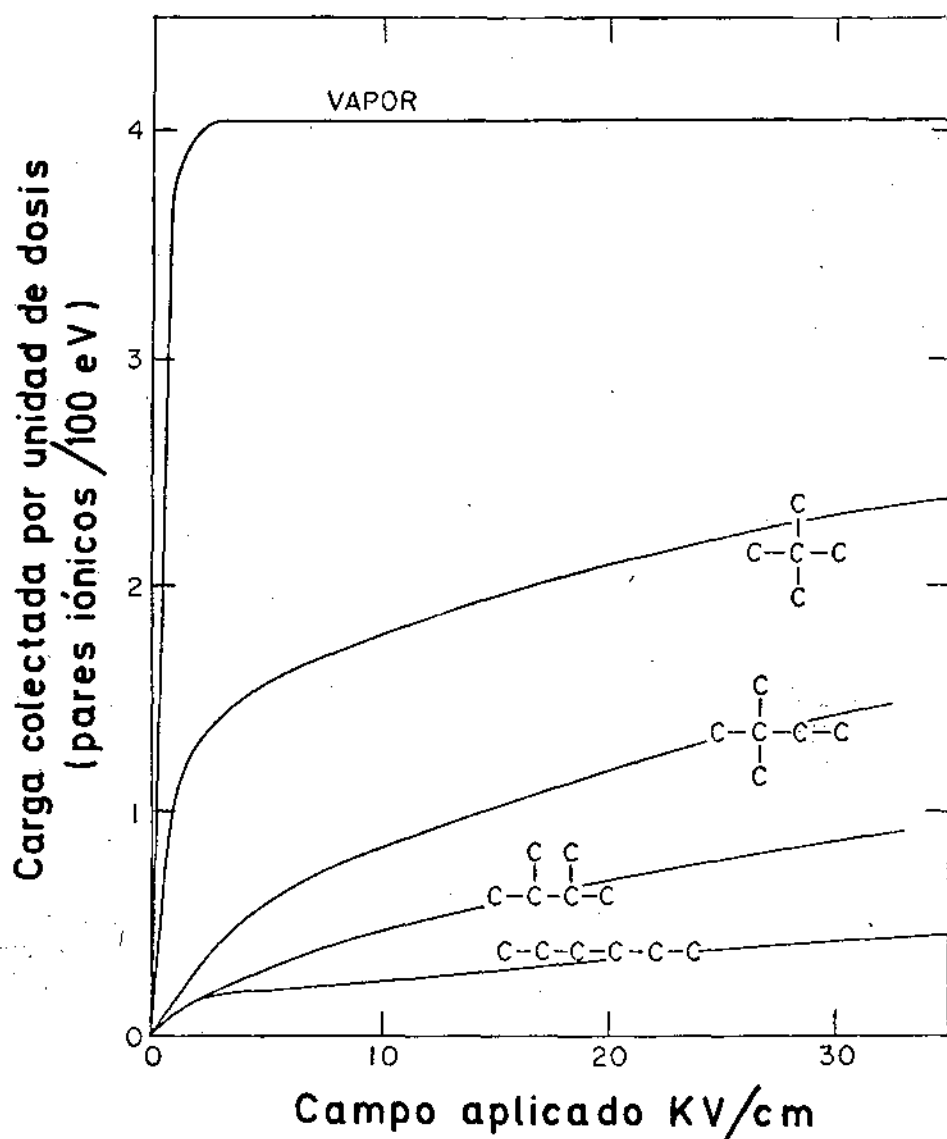


Figura 3

Corrientes de ionización en varios hidrocarburos saturados líquidos en función del campo aplicado. Cuando se irradian en fase vapor, todos los hidrocarburos dan resultados próximos a la curva superior.

naturaleza de los estados electrónicos excitados y libres en líquidos.

Un método de estudio del problema general estrechamente relacionado con el anterior surge del reciente descubrimiento de que, si se pone suficiente cuidado en la purificación de los materiales, es posible determinar la parte de la movilidad debida al arrastre de los electrones en hidrocarburos a los cuales se aplican campos eléctricos. Tales estudios proveerán nuevos conocimientos sobre la naturaleza básica de los efectos de radiación en el estado líquido y están entre los más interesantes que se llevan a cabo en estos momentos en el campo de efectos de radiación.

En la química de radiaciones de líquidos, como el proceso fisicoquímico inicial no ha permitido el análisis detallado posible en fase gaseosa, los mayores esfuerzos se han dedicado a identificar los primeros productos químicos, principalmente radicales libres. En compuestos orgánicos alifáticos se encuentra que los radicales que aparecen son los que se puede formar a partir de la molécula madre por ruptura de una ligadura simple y sin reordenamiento de átomos. Los radicales han sido identificados por la naturaleza de los productos formados cuando se recombinan entre sí, por los productos formados cuando reaccionan con los recolectores agregados y, en la forma más elegante, mediante un examen detallado de su espectro de resonancia electrónica de espín.

Además, parte del rendimiento de moléculas estables parece provenir directamente de las moléculas madre sin pasar por los radicales libres intermedios. El hidrógeno es un ejemplo importante. Parte del rendimiento de hidrógeno característico de los compuestos orgánicos irradiados se originó a partir de átomos de H libre intermediarios, pero otra parte parece formarse por abstracción directa de  $H_2$  de las moléculas orgánicas.

Los productos moleculares y los radicales resultan de rupturas iónicas, de reacciones ion-molécula o de la disrupción molecular que sigue a la recombinación de los iones. Las impurezas que forman iones negativos, tales como el  $O_2$ , que reacciona

con electrones para formar  $O_2^-$ , disminuirán la energía liberada al recombinarse los iones y, por lo tanto, reducirán el grado de descomposición, con lo que los átomos de estas impurezas entrarán en reacción. La extensión en que los estados excitados neutros contribuyen a la radiólisis de compuestos alifáticos es un tema de controversia.

En el caso de líquidos aromáticos, la existencia de estados excitados neutros es bien conocida. La radiación de alta energía produce frecuentemente fluorescencia y fosforescencia que revelan la presencia de los mismos estados excitados producidos por luz ultravioleta. Los estados tripletes, que tienen mayor tiempo de vida y son químicamente menos reactivos que los singuletes, se forman con buen rendimiento en la radiólisis de líquidos aromáticos; se cree que resultan principalmente de recombinaciones iónicas. A menudo, estos estados disipan su energía sin descomposición química, por lo que los compuestos aromáticos muestran menos descomposición química bajo radiación que los alifáticos. Como es frecuente que los aromáticos tengan energías de ionización menores que los alifáticos, el componente aromático de una mezcla tomará casi toda la carga positiva y de esa manera protegerá al compuesto alifático. Las propiedades aromáticas de las purinas y las pirimidinas pueden ser importantes para explicar algunos fenómenos radiobiológicos.

La radiólisis del agua y de las soluciones acuosas es un tema favorito de los químicos de las radiaciones, lo que se debe en parte a su aparente importancia para la comprensión de los efectos biológicos. Los productos formados en la radiólisis del agua incluyen electrones solvatados, átomos de hidrógeno, radicales OH y moléculas de hidrógeno y de peróxido de hidrógeno. Las cantidades de todos estos materiales que resultan de la exposición a un tipo dado de radiación han sido determinadas en base a las cantidades de productos formados cuando los distintos radicales y moléculas iniciales reaccionan con sustancias agregadas. Dado que se forman varias clases de especies reactivas simultáneamente, estos estudios son de cierta complejidad, y los resultados pueden ser ambiguos. Ha tomado años de trabajo en muchos laboratorios obtener el panorama que tenemos

ahora de los rendimientos de las primeras especies químicas que surgen del agua y del efecto del tipo de radiación sobre estos rendimientos. Se encuentra que al aumentar la transferencia lineal de energía (TLE) de la radiación disminuye notablemente el rendimiento de radicales libres y electrones solvatados y aumenta la producción de moléculas de  $H_2$  y  $H_2O_2$ . Esto se explica por el hecho de que los radicales no se forman con una distribución homogénea sino localizados inicialmente en las estelas de las partículas cargadas y, dentro de ellas, constituyendo pequeños grupos (llamados racimos) que aparecen cuando la energía liberada por una partícula primaria en un evento es más que suficiente para descomponer una molécula de agua. Los radicales libres OH formados muy próximos entre sí tienen posibilidad de combinarse para formar  $H_2O_2$ ; los electrones solvatados o los átomos de H pueden también combinarse para formar  $H_2$  gaseoso. En soluciones de compuestos que reaccionan con los radicales, esta reacción competiría con las reacciones de combinación de radicales, originando una disminución en el rendimiento de  $H_2$  y  $H_2O_2$ . Además, es de esperar que la disminución de rendimiento debido a estas sustancias agregadas siga la misma ley para todas ellas. La Fig. 4 muestra que esto se cumple realmente hasta aproximadamente un 40% de reducción en el rendimiento. Para concentraciones más elevadas de sustancias agregadas, sin embargo, los diversos recolectores comienzan a comportarse en forma algo diferente. La razón probable de esto es que una pequeña parte del hidrógeno y peróxido de hidrógeno se originan en otros procesos que ocurren antes de la formación de radicales en los racimos, los que comienzan a ser interferidos a concentraciones suficientemente altas de materiales agregados. Probablemente hay varios procesos diferentes que pueden dar lugar a pequeños rendimientos de moléculas de  $H_2$  y  $H_2O_2$ . Es importante, sin embargo, destacar que estos rendimientos son en realidad muy pequeños, alcanzando sólo aproximadamente al 10% del rendimiento de los productos más importantes, los cuales son radicales OH y electrones solvatados en el caso de radiaciones de baja TLE (rayos gamma, rayos X, electrones rápidos) y para radiaciones de TLE alta son las moléculas de  $H_2$  o  $H_2O_2$  que resultan de la combinación de estos radicales en las estelas densas.

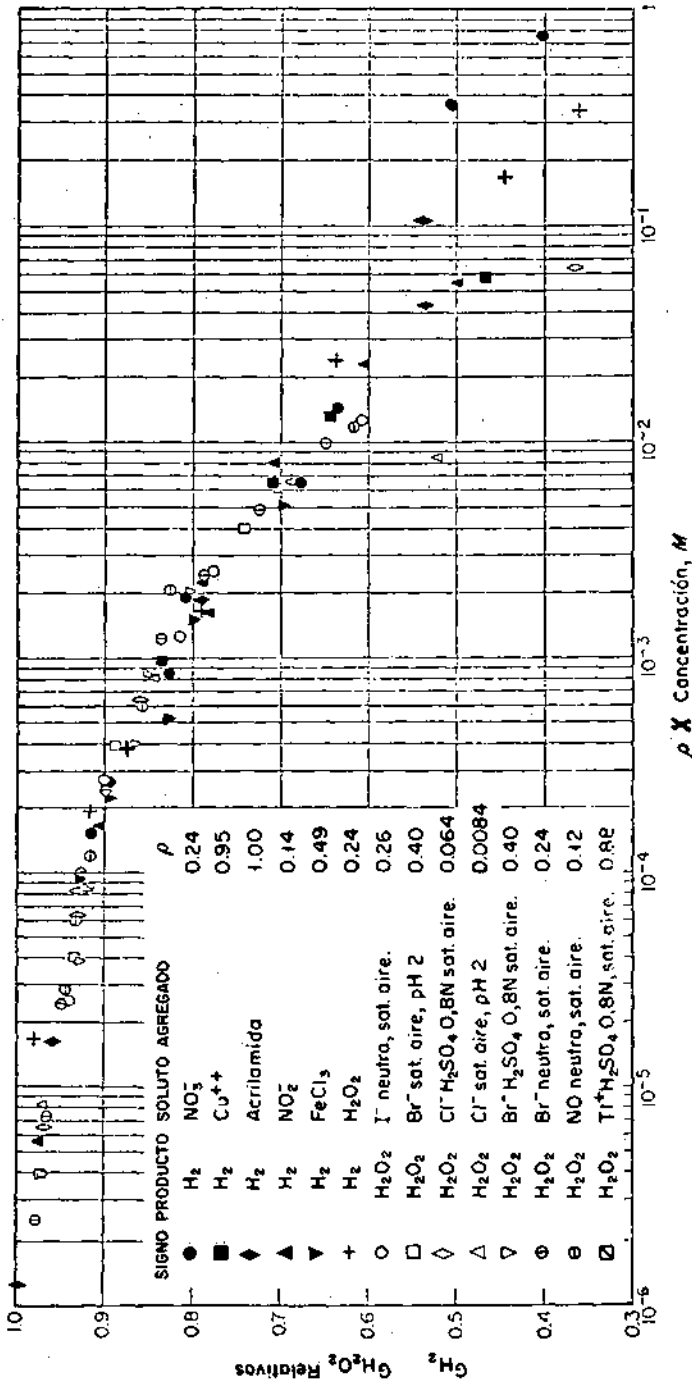


Figura 4

Efectos de algunos solutos en el rendimiento de  $H_2$  6  $H_2O_2$  en soluciones acuosas irradiadas con rayos gamma. Para representar los datos en un solo gráfico se ha multiplicado cada concentración por el factor de normalización correspondiente. (De A.O. Allen, "Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions", D. Van Nostrand Co. [1961]).

De esta manera, y como resultado de múltiples estudios, las reacciones que tienen lugar en soluciones acuosas diluidas se conocen relativamente bien. En cambio, en soluciones concentradas son cada vez más importantes los productos originados por la excitación directa de las moléculas de soluto, o por la transferencia de energía del agua a estas moléculas, en comparación con los formados por reacción de los radicales del agua sobre los solutos, por lo que el comportamiento de soluciones de concentraciones del 5% en peso, o mayores, no se conoce tan bien. La fase acuosa de una célula viviente, que contiene el 20% o más de materia orgánica, es a estos fines una solución altamente concentrada, y la transferencia de energía entre sustancias es de importancia principal para determinar la naturaleza de la "molécula blanco" inicial a que se dirige la radiación. Es por esto que los estudios de la química de radicales del agua tiene solamente una aplicación limitada en el caso de sistemas biológicos. Probablemente, el electrón solvatado nunca tiene posibilidades de formarse en las células vivientes; la materia orgánica presente, tomará la excitación del agua antes de la ionización o atrapará al electrón si este es eyectado.

Considerando ahora el estado sólido, encontramos una gran cantidad de diversos tipos de materiales que, para nuestros propósitos, pueden ser clasificados como metales, cristales iónicos, cristales covalentes, cristales moleculares y vidrios. Generalmente, los estados excitados en los sólidos se superponen con el continuo de ionización, de modo que la única excitación posible es a un estado en el que los electrones quedan libres y que se llama la banda de conducción. En los metales, la banda de conducción se encuentra a energías tan bajas que en ella los electrones pueden estar inclusive en el estado fundamental y, por lo tanto, la activación por radiación no tiene efecto en estos materiales. En los semi-conductores, la agitación térmica es suficiente para mantener una población permanente de electrones por lo que, nuevamente, la radiación tiene poco efecto.

Los sólidos aislantes, en cambio, tienen la banda de conducción a energías tan altas que normalmente no se encuentran electrones en ella; aquí, la radiación ionizante introducirá

electrones en la banda de conducción, con efectos que varían con la naturaleza del material. En redes iónicas en que los iones son átomos simples, tal como el cloruro de sodio, y en aquellos sólidos que se mantienen unidos en parte por fuerzas iónicas y en parte por fuerzas covalentes, como la sílice, la magnesia y otros óxidos metálicos, la mayor parte de los electrones enviados a la banda de conducción por la radiación se recombinan simplemente con cargas positivas, no resultando ningún efecto químico neto. Sin embargo, algunos de estos electrones y cargas positivas pueden quedar atrapados en algunas de las imperfecciones estructurales que están presentes en todos los cristales reales, o por impurezas que pueden estar presentes, y estos electrones atrapados y centros positivos dan lugar a menudo a colores extraordinariamente fuertes en el material irradiado, de forma tal que las cargas atrapadas son llamadas "centros de color". Han sido clasificados varios tipos de centros de color y su naturaleza ha sido extensamente estudiada.

Salas en las cuales algunos de los iones están compuestos por grupos de átomos, como los nitratos, dan a menudo altos rendimientos de descomposición química resultantes de la captura e interacción química de los electrones libres con estos iones. En los nitratos, una serie de reacciones complicadas da como resultado principal una descomposición en nitrito y oxígeno gaseoso.

Los sólidos orgánicos alifáticos muestran reacciones de descomposición muy similares a las exhibidas por los mismos materiales en estado líquido. Los compuestos aromáticos sólidos, como los cristales de antraceno, son particularmente interesantes, pues la radiación produce en ellos una variedad de fenómenos, como fotoconductividad, luminiscencia y migración de la energía de excitación de una parte del cristal a otra.

El hielo y los vidrios de hidrocarburos son en la actualidad temas populares para estudios de química de radiaciones. Trabajando a bajas temperaturas, los electrones son atrapados en estos medios, observándose varios tipos de radicales libres por resonancia electrónica de espín. Es singularmente extraño que no se observen átomos de hidrógeno libres en vidrios orgá-

nicos a bajas temperaturas a pesar de que se supone que éstos se forman en los mismos materiales irradiados en estado líquido a temperaturas más elevadas; la razón no se conoce aún.

En conclusión ¿qué parece decirnos esta rápida visión a vuelo de pájaro del campo de los efectos de radiaciones?

Primero: existe una base conceptual útil para comprender los efectos de las radiaciones que incluye el concepto de una sucesión de procesos que ocurren a lo largo de escalas de tiempo cada vez menores.

Segundo: aunque el análisis de los efectos en términos de sus precursores es lógico, no siempre es necesariamente útil; los procesos precursores pueden ser tan complejos que el análisis no mejore la posibilidad de predicción.

Tercero: los procesos básicos pueden tomar formas muy diferentes en distintos medios, y todas las aplicaciones del esquema general deben tener en cuenta las peculiaridades empíricas de los materiales específicos considerados.

INCOGNITAS EN LA CINETICA DE DIFUSION EN LA QUIMICA  
DE RADIACIONES DE SOLUCIONES ACUOSAS (\*)

Aron Kuppermann

Laboratorio de Físico-Química A.A.Noyes  
Instituto Tecnológico de California  
Pasadena, California 91109  
EE.UU.

I. INTRODUCCION

Siendo este un simposio sobre "Efectos Primarios", la escala de tiempos en consideración va desde el pasaje de la radiación de alta energía a través del sistema hasta aproximadamente un nanosegundo después. Hasta que se desarrolló, hace algunos años<sup>1</sup>, la radiólisis de pulsos, prácticamente todas las determinaciones químicas requerían tiempos del orden de los minutos o mayores luego del pasaje de la radiación a través del sistema. La radiólisis pulsada disminuyó ese lapso a un microsegundo. Sin embargo, en el modelo de cinética de difusión<sup>2</sup> todos los efectos de trayectoria o de racimos han concluido en ese tiempo. En este modelo se supone una cierta distribución "inicial" de productos, espacialmente no homogénea, en un tiempo del orden de 1 a 10 picosegundos ( $10^{-12}$  seg) luego del pasaje de la radiación. El modelo predice, entonces, la evolución en el tiempo de

(\*) Contribución N° 4174. Este trabajo fue patrocinado en parte por la USAEC., Informe N° CALT-767 P4-73.

este sistema, y aproximadamente 0,1 a 1 microsegundo más tarde el estado espacialmente no homogéneo no existe más, habiendo desaparecido todos los intermediarios reactivos (radicales libres y electrones solvatados) por reacción entre sí o con recolectores. Hasta hace poco, la única prueba de este modelo era su capacidad para predecir mediciones hechas en rangos de tiempo de un microsegundo o mayores. La cinética de difusión era una de las pocas herramientas experimentales o teóricas disponibles que daba una descripción detallada de los procesos que ocurrían en el rango de  $10^{-11}$  a  $10^{-9}$  segundos. Muy recientemente, la técnica de radiólisis pulsada ha sido extendida a la escala de tiempos de los picosegundos<sup>3</sup>, y por primera vez se dispone de una prueba experimental más directa de la validez del modelo de cinética de difusión para predecir eventos en la escala de tiempos de  $10^{-11}$  a  $10^{-9}$  segundos recién mencionada. Ya están apareciendo algunas discrepancias interesantes y la interacción entre teoría y experimentos promete ayudar a elucidar los eventos que ocurren en esas etapas primarias de la radiólisis de soluciones acuosas.

## II. HECHOS EXPERIMENTALES EN LA ESCALA DE TIEMPOS DE MAS DE UN MICROSEGUNDO.

Los hechos experimentales básicos disponibles hace alrededor de 15 años en la química de radiaciones de soluciones acuosas diluídas eran el efecto de la transferencia lineal de energía (T.L.E.) y de la concentración de recolectores sobre los rendimientos primarios moleculares y de radicales libres determinados en experimentos llevados a cabo en tiempos del orden de minutos o mayores. Estos han sido muy bien descritos en el libro de Allen<sup>4</sup>. Esencialmente, al pasar de radiaciones de baja T.L.E. a radiaciones de alta T.L.E. los rendimientos de radicales libres disminuyen y los rendimientos moleculares aumentan. Esto se ilustra en las Figuras 1 y 2. En la Figura 1 se puede ver, por ejemplo, que los rendimientos moleculares de  $H_2$  aumentan desde aproximadamente 0,45 moléc/100 eV para electrones de 2 MeV a aproximadamente 1,1 moléc/100 eV para partículas  $\alpha$  de  $^{210}Po$ . Los correspondientes rendimientos primarios de electro-

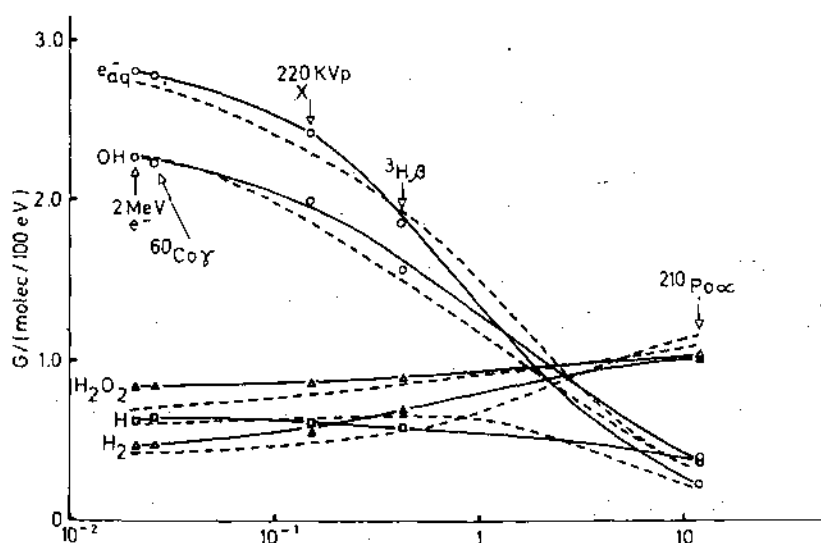


Figura 1

Variación de  $G_{e_{aq}^-}$ ,  $G_{OH^-}$ ,  $G_{H_2O_2}$ ,  $G_H$  y  $G_{H_2}$  con la T.L.E. promedio. Los puntos y líneas llenas representan cálculos teóricos correspondientes a las reacciones indicadas. Las líneas cortadas son experimentales.<sup>11</sup> Abscisas: T.L.E./[eV/Å].

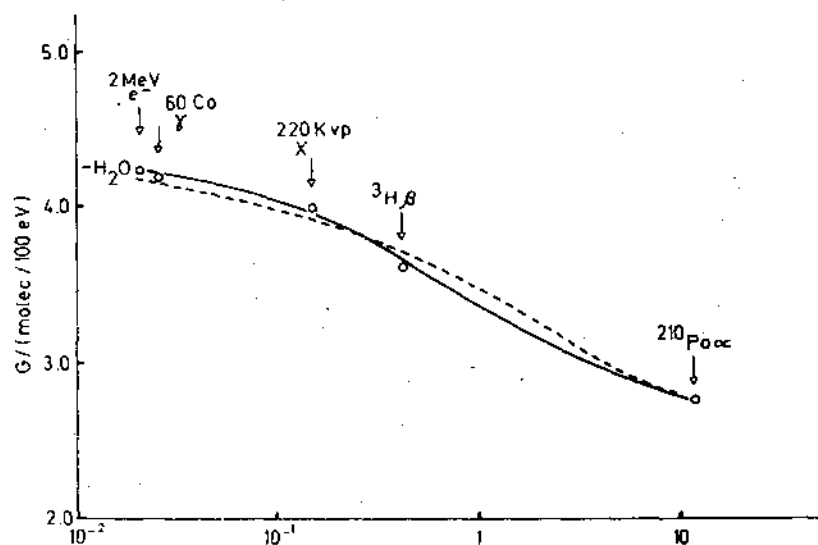


Figura 2

Variación del  $G_{H_2O}$  con la T.L.E. promedio. Los puntos y las líneas llenas representan cálculos teóricos correspondientes a las radiaciones indicadas. La línea cortada es experimental.<sup>11</sup> Abscisas: T.L.E./[eV/Å].

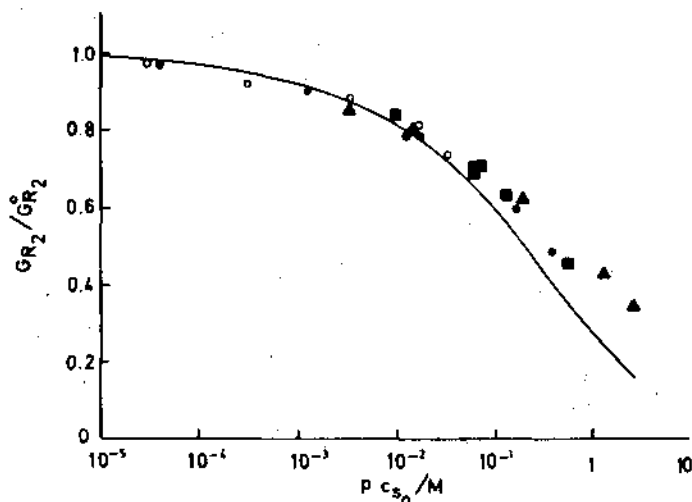


Figura 3

Variación del  $G_{R_2}/G_{R_2}^0$  con  $pc_{S_0}$  para rayos  $\gamma$  de  $^{60}\text{Co}$ . Los puntos son experimentales. La línea curva llena es teórica y está explicada en el texto.

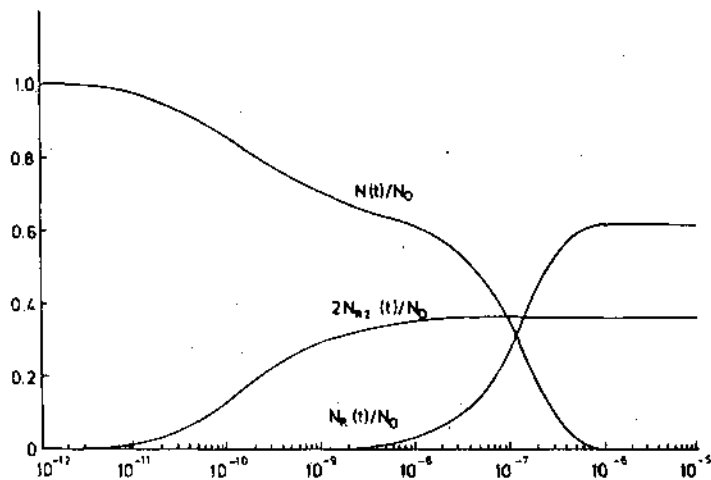


Figura 4

Variación del  $N(t)/N_0$ ,  $2N_{R_2}(t)/N_0$ , y  $N_R(t)/N_0$  con el tiempo para un racimo esférico. Distribución inicial gaussiana.  $N_0 = 12$  radicales,  $r_0 = 10 \text{ \AA}$ ,  $D_R = 4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ ,  $D_S = 4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$ ,  $k_{RR} = k_{RS} = 6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$ ,  $c_{S_0} = 10^{-3} \text{ M}$ . Abscisas:  $t/\text{seg}$ .

nes solvatados disminuyen desde alrededor de 2,8 a alrededor de 0,5 moléc/100 eV. El efecto de la concentración de recolector sobre los rendimientos moleculares se indica en la Figura 3. Las representaciones gráficas de  $G_{R_2}/G_{R_2}^0$  en función del logaritmo de la concentración de recolector, obtenidas para diferentes recolectores, se pueden hacer coincidir aproximadamente por traslación horizontal. En la figura,  $R_2$  representa  $H_2$ , o bien  $H_2O_2$ ,  $G_{R_2}^0$  es el rendimiento primario límite de  $R_2$  para concentración cero de recolector y  $G_{R_2}$  es el rendimiento con recolector presente. El valor de  $p$  se hizo igual a la unidad para recolector  $NO_2$  y producto molecular  $H_2$ . Para cada combinación recolector-producto molecular, se eligió  $p$  de modo que todos los puntos cayeran sobre la misma curva. Estos efectos de recolector son independientes de la dosis por unidad de tiempo hasta  $10^8$  rad/seg. Se puede ver en la Figura 3 que un aumento en la concentración de recolector de alrededor de cuatro órdenes de magnitud reduce los rendimientos moleculares en alrededor de 50%. La línea llena es teórica y será explicada en la Sección V.

Estos son los hechos experimentales básicos en una escala de tiempos largos que, junto con la información más reciente sobre tiempos más cortos, debe ser considerada por cualquier teoría que trate de describir la evolución del sistema comenzando a tiempos del orden de  $10^{-11}$  segundos o anteriores.

### III. MODELO DE RADICAL UNICO

Se han publicado ya estudios sobre el modelo de cinética de difusión en la química de radiaciones de las soluciones diluidas<sup>2</sup>. En su forma más simple, el modelo supone que el pasaje de la radiación de alta energía produce, en un tiempo del orden de  $10^{-12}$  a  $10^{-11}$  segundos, un tipo único de radical  $R$  distribuido inhomogéneamente en el espacio. Para radiaciones de baja T.L.E., tales como rayos  $\gamma$  de  $^{60}Co$ , estos radicales se distribuyen esféricamente alrededor de la molécula sobre la que tuvo lugar el evento de ionización de baja energía y este grupo de radicales constituye lo que se llama un racimo. El radio de un racimo es del orden de magnitud de 10 a 100 Å y la cantidad de energía involucrada en su formación del orden de 100 eV.

Para radiaciones de alta T.L.E., tales como las partículas del  $^{210}\text{Po}$ , se supone que estos racimos se superponen y forman una estela cilíndrica. El modelo de racimo esférico para radiaciones de baja T.L.E. fué propuesto en primer término por Samuel y Magee<sup>5</sup>, mientras que la inhomogeneidad asociada a estelas cilíndricas en sistemas acuosos se debe a Lea<sup>6</sup>. En esta versión simplificada del modelo basada en un único radical se supone además que sólo hay en el medio una sola clase de recolector de radicales S. Los radicales R pueden difundir acercándose para reaccionar entre sí y dar moléculas  $\text{R}_2$  ó alejándose para reaccionar con S y dar productos RS. El mecanismo correspondiente es:



La evolución de los radicales en el tiempo y el espacio está dada por las siguientes ecuaciones de cinética de difusión:

$$\frac{\partial c_{\text{R}}}{\partial t} = D_{\text{R}} \nabla^2 c_{\text{R}} - k_{\text{RR}} c_{\text{R}}^2 - k_{\text{RS}} c_{\text{R}} c_{\text{S}} \quad (3a)$$

$$\frac{\partial c_{\text{S}}}{\partial t} = D_{\text{S}} \nabla^2 c_{\text{S}} - k_{\text{RS}} c_{\text{R}} c_{\text{S}} \quad (3b)$$

en donde  $c_{\text{R}}$  y  $c_{\text{S}}$  son las concentraciones generalizadas locales (es decir, densidades de probabilidad<sup>7</sup>) del radical R y el recolector S a una distancia  $r$  del centro del racimo o del eje de la estela en el instante  $t$ .  $D_{\text{R}}$  y  $D_{\text{S}}$  son los coeficientes de difusión de R y S, respectivamente, y las  $k$  son constantes de velocidad para las reacciones radical-radical y radical-recolector.  $\nabla^2$  es el operador Laplaciano, dado por

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{a}{r} \frac{\partial}{\partial r} \quad (4)$$

donde  $a$  es 2 para racimos esféricos y 1 para estelas cilíndricas. El lado izquierdo de la Ec. (3a) representa la velocidad

de variación de la concentración de radicales en una posición dada en el racimo. El primer término del lado derecho representa la velocidad de difusión neta de radicales hacia esa posición por unidad de volumen (es decir, la diferencia entre lo que entra y lo que sale por difusión, por unidad de volumen alrededor de la posición); el segundo término representa la velocidad de desaparición de radicales por unidad de volumen debida a la reacción de recombinación (1) y el tercer término representa la disminución análoga asociada con la reacción radical-recolector. La ecuación (3a) es simplemente una ecuación de conservación para radicales R que detalla los procesos de difusión y reacción. Una interpretación similar es válida para la Ec. (3b).

La distribución espacial inicial de los radicales se supone corrientemente que es gaussiana, o sea

$$c_R(r,0) = c_R(0,0) \exp(-r^2/2 r_0^2) \quad (5)$$

donde  $r_0$  es el radio inicial del racimo o de la estela. Además, se supone que a  $t=0$ , el recolector está distribuido homogéneamente.

No es posible resolver las Ecs. (3) analíticamente. Sin embargo, con el uso de computadoras digitales se puede obtener soluciones numéricas adecuadas<sup>2,8</sup>. Tales soluciones suministran la distribución espacial de radicales para cualquier instante  $t$ .

Llamando, para racimos esféricos,  $N(t)$ ,  $N_{R_2}(t)$  y  $N_R(t)$ , respectivamente, al número de radicales R que quedan al tiempo  $t$  y al número de moléculas  $R_2$  y RS formadas hasta ese tiempo, y usando estos mismos símbolos para representar las densidades lineales equivalentes, es decir, el número de radicales o moléculas por unidad de longitud en el caso de las estelas cilíndricas, se tiene

$$N(t) = \int_0^{\infty} c_R(r,t) 2^a \pi r^a dr \quad (6)$$

$$N_{R_2}(t) = 1/2 \int_0^t d\theta \int_0^{\infty} k_{RR} c_R^2(r,\theta) 2^a \pi r^a dr \quad (7)$$

$$N_R(t) = \int_0^t d\theta \int_0^{\infty} k_{RS} c_R(r,\theta) c_S(r,\theta) 2^a \pi r^a dr \quad (8)$$

$$N(t) + 2N_{R_2}(t) + N_R(t) = N(0) = N_0 \quad (9)$$

Si las cantidades  $N_{R_2}(\infty)$  y  $N_R(\infty)$  se representan por  $N_{R_2}$  y  $N_R$ , respectivamente,  $2N_{R_2}/N_0$  y  $N_R/N_0$  representan la fracción del número inicial de radicales que han reaccionado según (1) y (2), respectivamente, y pueden calcularse numéricamente a partir de las ecuaciones (7) y (8) una vez que se hayan obtenido  $c_R(r,t)$  y  $c_S(r,t)$  a partir de la integración de las ecuaciones de cinética de difusión (3). Estas fracciones están relacionadas con los rendimientos molecular y de radicales libres y se llaman rendimiento molecular fraccionario y rendimiento radical fraccionario, respectivamente.

La Figura 4 muestra el comportamiento de  $N(t)/N_0$ ,  $N_{R_2}(t)/N_0$  y  $N_R(t)/N_0$  en función del tiempo para un racimo esférico típico. Se ve que a aproximadamente  $10^{-8}$  segundos la reacción de recombinación de radicales prácticamente ha finalizado, mientras que la reacción radical-recolector apenas ha comenzado; esta última habrá finalizado prácticamente en alrededor de  $10^{-6}$  segundos. De este modo, la historia química de este racimo termina en alrededor de 1 microsegundo y las reacciones radical-radical y radical-recolector no se superponen en el tiempo. Para concentraciones mayores de recolector, sin embargo, hay competencia entre estas reacciones. También se puede ver en la Figura 4 que una gran fracción de la reacción radical-radical ha finalizado en  $10^{-9}$  segundos y que para observar su evolución en el tiempo es necesario realizar observaciones a aproximadamente  $10^{-11}$  segundos después del pasaje de la radiación de alta energía por el medio.

Este simple modelo de radical único explica cualitativamente el efecto de T.L.E. y el efecto de recolector expuestos en las Figuras 1, 2 y 3.

#### IV. MODELO GENERALIZADO

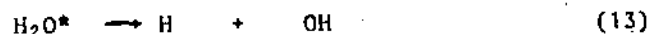
En un modelo más realista<sup>9</sup> es necesario tener en cuenta los diferentes tipos de especies reactivas formadas como resultado del pasaje de la radiación de alta energía a través de la solución acuosa. Estos son  $H$ ,  $e_{aq}^-$ ,  $H_3O_{aq}^+$  y  $OH$ . Un mecanismo razonable de formación de tales especies es el siguiente: la radiación de alta energía produce, directa o indirectamente, la ionización de las moléculas de agua:



Los iones  $H_2O^+$  reaccionan entonces rápidamente por transferencia protónica con las moléculas de agua vecinas, de acuerdo a:



y se solvatan convirtiéndose en  $H_3O_{aq}^+$ . Los electrones desprendidos en el proceso de ionización tendrían, en la mayoría de los casos, energía baja, y luego de desplazarse unas pocas decenas de Angstroms se termalizarían y solvatarían para dar  $e_{aq}^-$ . Según este modelo, las distribuciones espaciales iniciales de  $OH$  y  $H_3O_{aq}^+$  serían esencialmente iguales, mientras que la de  $e_{aq}^-$  estaría más expandida. Los procesos recién descritos serían los principales. Además, sin embargo, podrían haber algunos procesos menores, tales como la disociación de moléculas de agua excitadas y sobreexcitadas formadas por impacto electrónico:



Allen ha sugerido recientemente, a fin de explicar la falta de balance material entre las especies reductores y oxidantes, que una especie primaria adicional, presente en pequeña cantidad, podría ser el átomo de O.<sup>10</sup>. Esta especie se podría formar a partir de la disociación del H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> según



Pequeñas cantidades de tales átomos de O se incluyeron en algunos de los cálculos descriptos más abajo.

La distribución geométrica de estas especies primarias depende, en el modelo de difusión, de la naturaleza de la radiación ionizante que se utiliza. Por ejemplo, consideremos el caso de los rayos  $\gamma$  de <sup>60</sup>Co. La interacción de estos fotones de alta energía con las moléculas de agua produce principalmente electrones Compton de retroceso, con energías iniciales que varían dentro de un intervalo amplio. Estos ionizan a continuación más moléculas, produciendo electrones secundarios que pueden producir electrones terciarios, etc. La T.L.E. de los electrones de alta energía es baja y, dentro del marco del modelo de difusión, produce, por lo general, deposiciones "locales" de energía del orden de los 100 eV, generando racimos esféricamente simétricos que están lo suficientemente distantes entre sí como para no interactuar. Sin embargo, una cierta fracción de los electrones tienen baja energía y produce racimos que se superponen y si hay un número suficiente de éstos, se forman estelas cilíndricas. Además, a medida que un electrón de alta energía se va frenando, también produce racimos que se superponen. Por lo tanto, uno debe considerar la distribución total de distancias entre racimos correspondientes a todo este espectro de degradación de energía, antes que se pueda hacer una comparación con la experiencia que tenga sentido. Sin embargo, esta distribución está dominada, en el caso de los rayos  $\gamma$  de <sup>60</sup>Co, por racimos esféricos aislados. La distribución inicial de especies reactivas primarias dentro de estos racimos se supone que es una función gaussiana de la distancia a su centro.

Consideremos ahora una radiación de alta T.L.E., tal como las partículas  $\alpha$  de  $^{210}\text{Po}$ . En este caso, la interacción primaria produce ionizaciones locales correspondientes a una larga línea de racimos superpuestos que forman una estela cilíndrica a lo largo de la cual aumenta la densidad de la especie reactiva a medida que la partícula disminuye su velocidad. Además, pueden ser expulsados electrones energéticos secundarios, que forman sus propias estelas, algunas de las cuales corresponde a una T.L.E. más baja que la de la partícula inicial, y por lo tanto constituyen cilindros a lo largo de los cuales la densidad inicial de radicales varía de un modo relativamente lento con la distancia. Similarmente al caso de los racimos esféricos, se supone que esta densidad inicial de radicales es una función gaussiana de la distancia al eje de la trayectoria.

Como se dijo más arriba, estas especies reactivas primarias se distribuyen inhomogéneamente, con concentraciones iniciales altas en el centro de los racimos y a lo largo del eje de las estelas. Luego proceden a reaccionar entre sí o a difundir separándose y así reaccionando con otros solutos inicialmente presentes. El alto grado de inhomogeneidad espacial inicial de las especies reactivas y la competencia consiguiente entre la recombinación y la separación por difusión, seguida por reacción con solutos, es la esencia real del modelo de difusión.

La distribución inicial de las especies reactivas más prominentes,  $\text{OH}$ ,  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+$  se ilustra en la Figura 5.

En esta situación generalizada, las Ecs. (3) se extienden para incluir todas las reacciones apropiadas de las especies reactivas y de modo que haya una ecuación por especie reactiva. La investigación numérica del modelo de radical único descrito en la sección previa ha mostrado<sup>8</sup> que se puede suponer que los recolectores están distribuidos homogéneamente en el medio en todo momento, sin error significativo, es decir, que la disminución de recolectores en el racimo o estela es muy pequeña. En consecuencia, se pueden despreciar las ecuaciones correspondientes a (3b), y la  $c_s$  en las ecuaciones correspondientes a (3a) se puede tomar como constante. En la Tabla I se da un mecanismo

realista para el que se han realizado cálculos de cinética de difusión<sup>9</sup>, con sus correspondientes constantes de velocidad. Las S y las P simbolizan recolectores y productos, respectivamente.

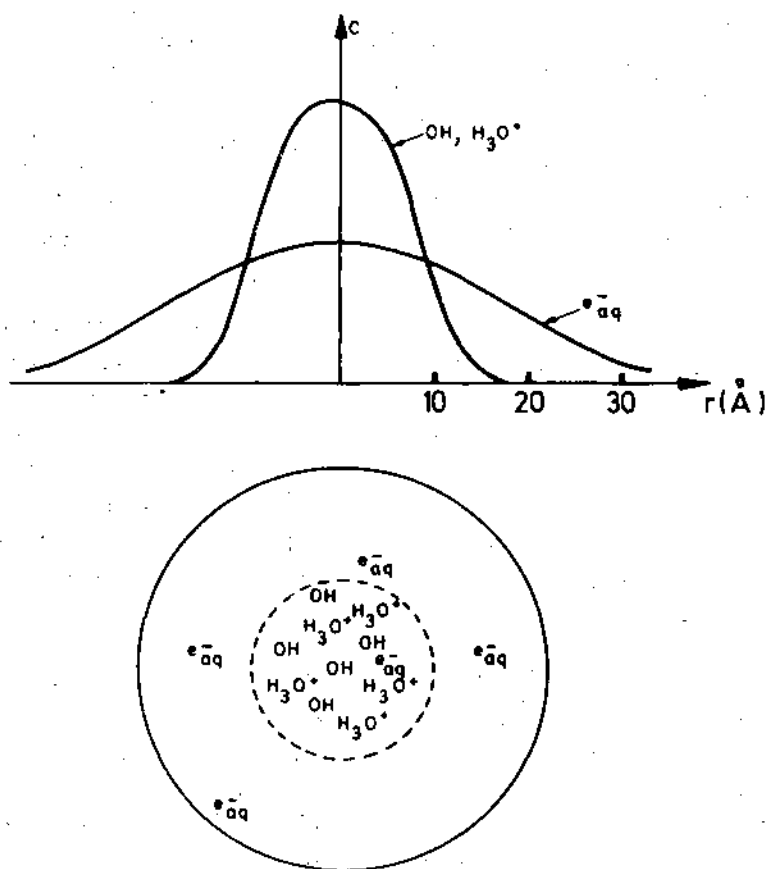


Figura 5

Distribución inicial de  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $e_{\text{aq}}^-$  en un racimo esférico tipo.

Como se conoce muy poco con respecto a las constantes de velocidad de átomos de O en soluciones acuosas, se les asignó arbi-

trariamente el valor  $6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ . El número de átomos de O inicialmente presente se supuso menor que el 4% del número inicial de radicales, por lo que la exclusión de estos átomos sólo produciría un cambio pequeño en los rendimientos principales. Los coeficientes de difusión  $D_i$ , radios gaussianos iniciales,  $r_{oi}$ , y número inicial de radicales por racimos,  $N_{oi}$ , se dan en la Tabla II. Este mecanismo, las condiciones iniciales, y las correspondientes ecuaciones de cinética de difusión se usaron para calcular el efecto de la T.L.E. sobre los rendimientos radical y molecular. Se tuvo en cuenta el espectro de degradación de energía. Los resultados obtenidos se representan por los puntos y líneas llenas de las Figuras 1 y 2. Las líneas cor-  
tadas son experimentales<sup>11</sup>. Como se puede ver, la concordancia es bastante satisfactoria.

TABLA 1  
MECANISMO

| Reacción                                                                                              | Constante de Velocidad<br>( $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$ ) | Número de la Reacción |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$                                              | 1,0                                                                   | 16                    |
| $\text{OH} + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{OH}_{\text{aq}}^-$                              | 3,0                                                                   | 17                    |
| $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}_{\text{aq}}^-$  | 1,0                                                                   | 18                    |
| $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ | 2,3                                                                   | 19                    |
| $\text{OH}_{\text{aq}}^- + \text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$         | 14,3                                                                  | 20                    |
| $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$                                                 | 3,2                                                                   | 21                    |
| $\text{H} + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}_{\text{aq}}^-$                  | 3,0                                                                   | 22                    |
| $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$                                                          | 2,6                                                                   | 23                    |
| $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}_{\text{aq}}^- + \text{OH}$       | 1,23                                                                  | 24                    |
| $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$                          | 0,016                                                                 | 25                    |
| $\text{OH} + \text{S} \rightarrow \text{P}$                                                           | 0,6                                                                   | 26                    |
| $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{S} \rightarrow \text{P}^-$                                            | 0,6                                                                   | 27                    |
| $\text{H} + \text{S} \rightarrow \text{P}^-$                                                          | 0,6                                                                   | 28                    |
| $\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$                         | 0,6                                                                   | 29                    |
| $\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$                                 | 0,6                                                                   | 30                    |
| $\text{O} + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{OH} + \text{OH}_{\text{aq}}^-$                   | 0,6                                                                   | 31                    |
| $\text{O} + \text{OH}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{HO}_2\text{aq}^-$                               | 0,6                                                                   | 32                    |
| $\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH}$                                                           | 0,6                                                                   | 33                    |
| $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2$                                                        | 0,6                                                                   | 34                    |
| $\text{O} + \text{S} \rightarrow \text{P}^-$                                                          | 0,6                                                                   | 35                    |

T A B L A II

COEFICIENTES DE DIFUSION Y CONDICIONES INICIALES

| i | Especies      | $D_{i2}$<br>( $10^{-5}$ cm /seg) | $r_{oi}$<br>(A) | $N_{oi}$<br>(radic) |
|---|---------------|----------------------------------|-----------------|---------------------|
| 1 | OH            | 2                                | 6,25            | 2,10                |
| 2 | $e^-_{aq}$    | 4,5                              | 18,75           | 2,08                |
| 3 | $H_3O^+_{aq}$ | 10                               | 6,25            | 2,08                |
| 4 | O             | 2                                | 6,25            | 0,08                |
| 5 | H             | 8                                | 6,25            | 0,18                |
| 6 | $OH^-_{aq}$   | 2                                | --              | --                  |
| 7 | $H_2O_2$      | 1,4                              | --              | --                  |

#### V. ENIGMAS EN LA COMPARACION DEL MODELO CON EXPERIMENTOS PARA TIEMPOS MAYORES QUE UN MICROSEGUNDO.

Como se puntualizó en la sección previa, la concordancia entre la teoría y la experiencia a lo largo de un intervalo grande de T.L.E. es suficientemente satisfactoria como para no presentar ningún enigma substancial. Sin embargo, hasta hace relativamente poco, quedaban algunas discrepancias asociadas a los efectos de pH y de concentración de recolector en los rendimientos primarios así como en los factores de separación isotópica. Procederemos a discutir las.

#### Efecto de Concentración de Recolector.

La curva llena en la Figura 3 es la curva teórica de cinética de difusión para el  $H_2$  obtenida del mecanismo y los parámetros descritos en la sección previa, es decir, los mismos parámetros que dieron buena concordancia con los efectos de T.L.E. El único cambio es que la constancia de velocidad de la

reacción (27) se hizo igual a  $0,46 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ , que es el valor experimental para la reacción del  $e_{aq}^-$  con las soluciones de  $\text{NO}_2$ <sup>12</sup>. El espectro de degradación de energía fue tenido en cuenta exactamente del mismo modo que para los efectos de T.L.E. Como se puede ver, la concordancia entre la teoría y la experiencia es bastante buena hasta concentraciones de recolector de alrededor de 0,3 M. Sin embargo, es evidente que la curvatura de la curva teórica es algo más pronunciada que la de la curva experimental. Esta discrepancia se puede eliminar suponiendo que una cierta fracción de los productos moleculares no tiene radicales libres precursores, sino que provienen de una desaparición de primer orden de moléculas excitadas de agua. La observación de la Figura 3 indica que, a concentraciones de recolector de alrededor de 10 M, todos los radicales deben haber sido esencialmente eliminados y, en consecuencia, que el rendimiento de  $\text{H}_2$  remanente, igual a alrededor de 1/5 de su valor a baja concentración, puede deberse a un precursor  $\text{H}_2\text{O}^*$ . Este problema ha sido analizado más cuantitativamente por Schwartz,<sup>13</sup> quien concluyó que la fracción del rendimiento de  $\text{H}_2$  molecular que no proviene de un precursor radical libre debe ser de alrededor de 1/3, más bien que de 1/5. De cualquier manera, se elimina con eso la discrepancia entre teoría y experiencia.

#### Efecto del pH

El mecanismo en la Tabla I incluye el efecto de pH debido a la presencia de las reacciones 19 y 20. Cuando se realizan experimentos en soluciones ácidas, la reacción 19 transforma la mayor parte de los electrones solvatados en átomos de H, aumentando la magnitud de las reacciones 21 y 23. Schwartz<sup>13</sup> calculó rendimientos primarios en soluciones ácidas, encontrando que existía buena concordancia con los rendimientos totales de H atómico más electrón solvatado, pero que los rendimientos de  $\text{H}_2$  resultaban 10 a 20% altos cuando se usaban los mismos parámetros que daban buena concordancia en soluciones neutras. Como en estas últimas la contribución de las reacciones 21 y 23 era relativamente pequeña, un aumento en el coeficiente de difusión de átomos de H no afectaría los rendimientos en medio neutro, pero conduciría a una concordancia mejor con los rendimientos

en medio ácido. Parece, por lo tanto, que no existe un desacuerdo real entre la teoría y la experiencia para soluciones ácidas.

#### Factores de Separación Isotópica

Anbar y Mayerstein<sup>14</sup> estudiaron los factores isotópicos en soluciones diluidas de HDO y determinaron los factores de separación  $(H/D)_{\text{gas}} / (H/D)_{\text{liq}}$  para los rendimientos moleculares de  $H_2$  y para las reacciones 18, 22 y 23 de la Tabla I en función de la concentración de ácido. Se encontró que el factor de separación para la reacción 18 es  $4,7 \pm 0,2$  y para la reacción 23 es 2,7 en soluciones neutras y 3,4 en soluciones ácidas 0,2 M. El factor de separación para la reacción 22 es 1,6 y 1,7 para estas dos soluciones, respectivamente. Sin embargo, en la radiólisis de soluciones que contienen 25% de deuterio, el factor de separación para el rendimiento de  $H_2$  molecular es esencialmente independiente del pH en el intervalo de pH de 1 a 11 y aproximadamente igual a 2,22. Esto fue inicialmente un enigma importante, ya que parecía indicar que las reacciones 18, 22 y 23 no podían ser contribuyentes iniciales al rendimiento molecular de  $H_2$ . Sin embargo, Schwarz<sup>13</sup> ha demostrado que un factor de separación de 1,8, para la parte del rendimiento de  $H_2$  molecular que no tiene un precursor radical libre, llevaría a una concordancia con los resultados de Anbar y Meyerstein en soluciones neutras. Suponiendo que este factor de separación es independiente del pH, lo que es muy razonable, pudo calcular, entonces, la variación del factor de separación para el rendimiento molecular total de  $H_2$  en función del pH y demostrar que existía una buena concordancia con todos los resultados de Anbar y Meyerstein. La razón por la que no se observaba variación con el pH era la coincidencia de que las mezclas de las reacciones 18 y 22 tienen un efecto isotópico promedio que es igual a la de la reacción 23 en soluciones ácidas. Por lo tanto, el enigma de los factores de separación ha sido resuelto.

#### VI ENIGMAS EN EL INTERVALO DE TIEMPO DE $10^{-11}$ A $10^{-8}$ SEGUNDOS

Recientemente, Hunt y colaboradores<sup>3</sup> desarrollaron técnicas de radiólisis pulsada que permiten observaciones de inter-

mediarios activos en la radiólisis de soluciones acuosas en una escala de tiempos de 20 picosegundos. La técnica utiliza los pulsos electrónicos de 10 picosegundos de duración existentes como estructura fina en un haz de 30 MeV de un acelerador lineal para producir especies transitorias. La luz de Cerenkov asociada a estos pulsos se utiliza para detectar los electrones solvatados producidos. Variando el retardo entre los destellos de luz de Cerenkov y los pulsos de estructura fina, lo que se logra desviando la luz por un camino de longitud variable, se crea un efecto estroboscópico. Un cambio en la longitud de este camino de 3,3 mm corresponde a un cambio en el retardo de un picosegundo. Con esta técnica, estudiaron el decaimiento de la señal del electrón solvatado en soluciones de ácido perclórico 0,75 M y 1,50 M.<sup>3b</sup> Durante los 350 picosegundos que separan los pulsos de estructura fina, la señal aumenta hasta un valor máximo en alrededor de 10 picosegundos y luego decae exponencialmente con el tiempo según una reacción de pseudo primer orden. El proceso responsable de este decaimiento es la reacción 19. La constante de velocidad bimolecular resultante, extrapolada a baja concentración de ácido, concuerda bien con las determinadas en la escala de tiempo del microsegundo<sup>15</sup>. Se podría pensar superficialmente que el decaimiento exponencial es característico de las reacciones de pseudo-primer orden para una distribución de reactivos espacialmente homogénea y, por lo tanto, que podría ser inconsistente con el modelo de racimos. Sin embargo, éste no es el caso. En soluciones ácidas a las concentraciones utilizadas, la reacción 19 es extremadamente importante y predomina sobre la reacción 18. En ausencia de la reacción 18, la reacción 19 mostraría un comportamiento de pseudo-primer orden, con un decaimiento exponencial del  $e_{aq}^-$  independientemente de que éste esté distribuido homogénea o inhomogéneamente. Un análisis detallado de los cálculos de cinética de difusión muestra que, a pesar de la presencia de la reacción 18 durante la vida del racimo, el decaimiento del  $e_{aq}^-$  es aún exponencial a las concentraciones ácidas consideradas. El efecto de la reacción bimolecular 18 es aumentar en algo la constante de velocidad de primer orden aparente obtenida del decaimiento exponencial. Este aumento ha sido observado experimentalmente por Hunt y colaboradores<sup>15</sup>. Sin

embargo, un factor adicional contribuye al aumento en la constante de velocidad aparente de la reacción 18 a medida que la concentración de ácido disminuye. Este es el efecto ácido que probablemente predomina sobre el efecto de cinética de difusión recién descrito. De cualquier modo, no existe desacuerdo entre la velocidad de desaparición del electrón solvatado y la cinética de difusión para soluciones ácidas en una escala de tiempos de  $10^{-10}$  segundos.

Por otra parte, la cinética de difusión realiza predicciones precisas para soluciones neutras que pueden ser puestas a prueba con observaciones experimentales. Como se puede ver en la Figura 4, debería haber un decaimiento de aproximadamente 35% en la concentración del electrón solvatado, al pasar de  $10^{-11}$  segundos a aproximadamente  $10^{-8}$  segundos, debido a reacciones inhomogéneas de estos electrones entre sí y con hidroxilos y átomos de hidrógeno en el racimo inicial. Estas reacciones han prácticamente finalizado cuando un recolector presente en concentraciones milimolares, o menores, comienza a reaccionar con los electrones solvatados, ya que  $G_{e_{aq}^-} = 2,8$  moléc/100 eV, éste debería ser el valor medido para tiempos del orden de  $10^{-8}$  segundos o mayores. Sin embargo, para tiempos del orden de 20 picosegundos, la Figura 4 predeciría un valor de 4,3 moléc/100 eV. Los cálculos más precisos<sup>9</sup> descritos en la Sección IV también predicen un valor de 4.6 moléc/100 eV. Esta diferencia es suficientemente grande para que sea posible medirla. La medición es algo difícil de hacer con el acelerador lineal de la Universidad de Toronto empleado por Hunt y colaboradores<sup>3</sup>, porque éste genera alrededor de 40 pulsos de estructura fina en un período de 12 nanosegundos, lo que empeora la resolución en tiempo de los experimentos en el caso de especies que viven más de 350 picosegundos. Para hacer una buena observación directa del decaimiento de los electrones solvatados de  $10^{-11}$  a  $10^{-8}$  segundos, sería necesario realizar experimentos utilizando un pequeño número de pulsos de electrones de 10 picosegundos, preferiblemente uno o dos.

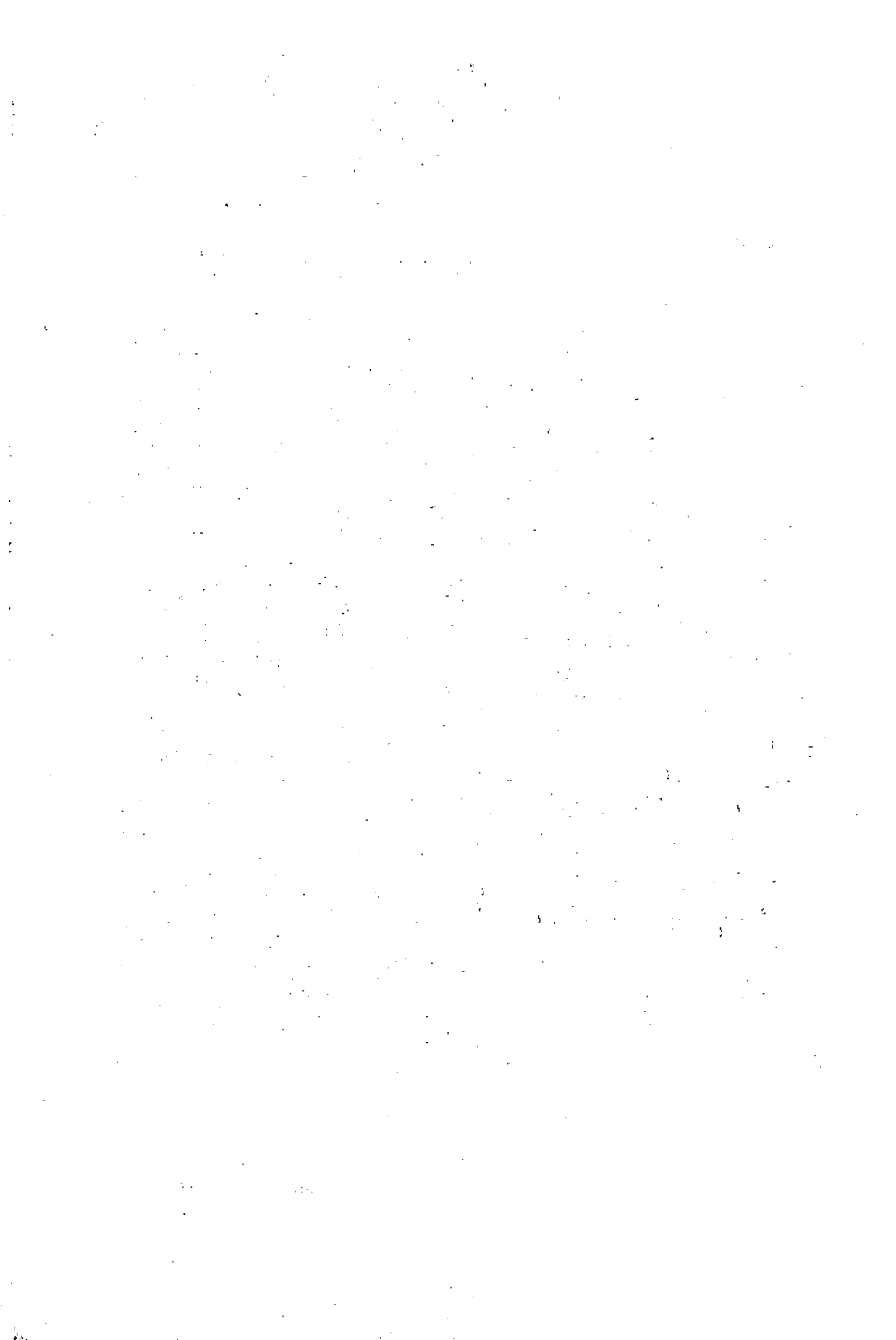
Sin embargo, Bronskill<sup>16</sup> ha podido, relacionando la dosis medida con la señal de absorción de  $e_{aq}^-$  observada a 30 picose-

gundos, hacer una estimación del  $G_{e_{aq}^-}$  absoluto para ese tiempo. El resultado es  $3,2 \pm 0,5$  moléculas/100 eV. Desgraciadamente, el error experimental de esta determinación es grande. Si el valor de 3,2 se confirma en una determinación más precisa, éste presentaría un enigma muy serio para el modelo de difusión y podría requerir una revisión significativa del modelo o bien del mecanismo que conduce a las condiciones iniciales supuestas. Otra observación experimental interesante es que la mayoría de los recolectores de  $e_{aq}^-$  reducen el rendimiento de  $e_{aq}^-$  para tiempos de unos 10 picosegundos. Esto sugiere que estos recolectores son capaces de reaccionar con un precursor del  $e_{aq}^-$  el que hasta ahora no ha sido incluido en el modelo de cinética de difusión. Sawai y Hamill<sup>18</sup> sugirieron que el  $H_2O^+$ , que ellos llaman el agujero seco, es también una especie que puede ser recolectada. Por lo tanto, como resultado de estas observaciones, puede ser necesario agregar dos intermediarios reactivos adicionales al modelo de difusión.

En conclusión, las medidas hechas durante los dos últimos años en una escala de tiempos de 10 picosegundos han suministrado nueva información experimental que ha creado, a su vez, nuevos enigmas los que, cuando se resuelvan, incrementarán sustancialmente nuestro entendimiento de los efectos primarios en la radiólisis de soluciones acuosas.

## REFERENCIAS

1. E.J.Hart, J.W.Boag, J.Amer.Chem.Soc. 84, 4090 (1962).
2. Aron Kuppermann, Diffusion Kinetics in Radiation Chemistry, en Actions Chimiques et Biologiques des Radiations, Vème Série, M. Haissinsky, Ed. (Academic Press, New York, 1961) p.85-166.
3. (a) M.J.Bronskill, J.W.Hunt, J.Phys. Chem. 72, 3762 (1968);  
(b) M.J.Bronskill, R.K.Wolff, J.W.Hunt, *ibid* 73, 1175 (1969)
4. A.O.Allen, The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions (D.Van Nostrand Co., Inc., Princeton, N.J., 1961)
5. A.H.Samuel, J.L.Magee, J.Chem.Phys. 21, 1080 (1953).
6. D.E.Lea, Actions of Radiations on Living Cells (Cambridge University Press, Cambridge, England); Brit. J. Radiol. Suppl. 1, 59 (1947).
7. Aron Kuppermann, G.G. Belford, J.Chem.Phys.36, 1412 (1962).
8. Aron Kuppermann, G.G.Belford, J.Chem.Phys. 36, 1427 (1962).
9. Aron Kuppermann, Proceedings of the Third International Congress of Radiation Research, G. Silini, Ed. (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1967), p. 212-234.
10. A.O.Allen, Radiation Res., Suppl. 4, 54 (1964).
11. H.A. Schwartz, J.M.Caffrey, G.Scholes, J.Amer.Chem. Soc.81, 1801 (1959).
12. H.A.Schwartz, J.Amer.Chem. Soc. 77, 4960 (1955).
13. H.A.Schwartz, J.Phys. Chem. 73, 1928 (1969).
14. M. Anbar, D.Meyerstein, Trans.Faraday Soc. 62, 2111 (1966).
15. M.J.Bronskill, R.K. Wolff, J.W. Hunt, a publicarse.
16. M.J.Bronskill, A Picosecond Pulse Radiolysis System: Studies of the Solvated Electron, Ph. D. Thesis, Department of Medical Biophysics, University of Toronto, 1970.
17. R.K. Wolff, M.J.Bronskill, J.W. Hunt, a publicarse.
18. T. Sawai, W.H. Hamill, J. Chem. Phys. 52, 3843 (1970).



## PROCESOS MOLECULARES PRIMARIOS Y DAÑO RADIOBIOLÓGICO

G. E. Adams

Cancer Research Campaign, Research Unit in Radiobiology,  
Mount Vernon Hospital, Northwood, Middlesex, England

Deseo agradecer a nuestros anfitriones argentinos la oportunidad de visitar esta hermosa ciudad y también a nuestros amigos de la Universidad de Notre Dame por haber propuesto mi participación en esta Reunión.

En esta conferencia discutiré distintos aspectos de efectos primarios involucrados en el daño radiobiológico en términos de algunos conceptos básicos de física y química de radiaciones. Me referiré a los resultados de estudios experimentales en sistemas biológicos a nivel celular y, también, a resultados obtenidos con varios sistemas modelo.

Gran parte de nuestra atención se ha dedicado esta semana a la discusión de procesos que tienen lugar en la escala de tiempos inferiores a nanosegundos, una región que es claramente remota vista desde la escala de tiempos de las respuestas observables en la mayoría de los sistemas biológicos sometidos a radiación, procesos éstos que pueden tener lugar durante horas, días, semanas, años y aún generaciones. Aún en un sistema relativamente simple como, por ejemplo, una solución acuosa de una enzima, el menor tiempo en el cual puede medirse una respuesta es, en realidad, el tiempo necesario para llevar el sistema desde la fuente de radiación a un espectrofotómetro de absorción para medir la actividad enzimática remanente.

La respuesta biológica es una síntesis de muchos procesos inducidos por las radiaciones: físicos, químicos, enzimáticos, metabólicos y, en sistemas animales, también fisiológicos. El primer paso, por lo tanto, en la búsqueda de procesos primarios sería proyectar experimentos que permitan que una respuesta biológica dada pueda ser resuelta en dos grupos de procesos: los que incluyen radicales libres rápidos como precursores y los que no los requieren. En principio, esto puede hacerse mediante el uso de técnicas de perturbación rápida. En estos experimentos, la perturbación se aplica usualmente mediante un pulso extremadamente corto de radiación que es precedido o seguido de otra perturbación, la cual puede ser otro pulso de radiación, la aplicación de calor, un cambio del ambiente gaseoso o la admisión de alguna sustancia química mediante un sistema de mezclado rápido. El tiempo de respuesta de estos sistemas es variado. En algunos, particularmente en las técnicas de mezclado, el tiempo de respuesta está limitado en última instancia por la velocidad con la cual el material puede difundir a través de la membrana externa de la célula, habiendo indicios de que este tiempo puede ser, en ciertas condiciones, menor que un milisegundo. Experimentos de este tipo son útiles para decidir cuándo un fenómeno radiobiológico dado incluye como precursores químicos radicales libres inducidos por la radiación o es enteramente una respuesta bioquímica.

El aparato que se muestra en la figura 1 es un dispositivo de mezclado rápido utilizado en algunos laboratorios <sup>1,2</sup>. Tiene dos jeringas conectadas a una pequeña cámara de mezclado mediante un tubo capilar fino. Cuando las dos jeringas se comprimen simultáneamente, los líquidos contenidos llegan rápidamente, a través de los tubos capilares, a la cámara de mezclado. La mezcla se irradia y el contenido se retira por medio de otra jeringa para ser analizado. Un ejemplo de la clase de experimentos que pueden realizarse en este aparato se tiene en el caso en que una de las jeringas contiene una suspensión celular y la otra una solución de algún agente químico modificador de la dosis. Los dos sistemas se mezclan entre sí muy rápidamente y son irradiados algunos milisegundos antes o después de ello. Se pue

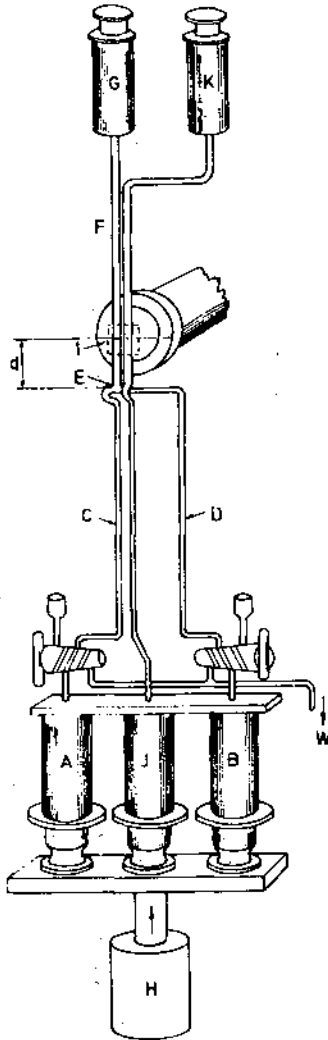


Figura 1

Aparato para mezcla rápida. (Para detalles ver referencia 1.)

de medir, por lo tanto, la respuesta biológica del sistema en función del intervalo de tiempo entre la radiación y el contacto con el agente modificador de dosis. Se ha demostrado, por ejemplo que un número de sustancias de este tipo, incluyendo oxígeno, N-etilmaleimida y cisteína, son capaces de modificar la radiosensibilidad de bacterias aún cuando el tiempo de contacto antes de la irradiación sea sólo de unos pocos milisegundos. Estos experimentos demuestran claramente que están involucrados procesos químicos rápidos radioinducidos.

Otra técnica promisoría es el método de explosión de oxígeno usado en nuestro laboratorio por Hewitt, Michael y yo mismo. El experimento consiste en exponer una delgada capa de células contenidas en un compartimiento libre de aire a un pulso de radiación de 2 microsegundos de duración. Las células son expuestas también a una onda de choque de oxígeno enviada desde un compartimiento adyacente. La onda de choque y el pulso de radiación pueden sincronizarse con aproximación de algunos centenares de microsegundos. Experimentos preliminares parecen indicar que tal tiempo de contacto entre oxígeno y células bacteriales es suficiente para producir un

apreciable efecto de oxígeno. Con modificaciones apropiadas de diseño, sería posible alcanzar resoluciones en tiempo de alrededor de  $10^{-5}$  segundos, pero para investigar escalas de tiempo más cortas es necesario utilizar sistemas subcelulares modelo, y deseo dedicar algún tiempo a la discusión de experimentos de este tipo.

### Sistemas Sub-celulares

En términos generales, la ionización es un proceso binario, ya que puede conducir, y generalmente conduce, a dos caminos de reacción distintos. Dependiendo de la naturaleza del sistema, el electrón puede escapar completamente del campo electrostático de su ión madre y adquirir una naturaleza independiente como entidad reductora. A la inversa, el ion positivo puede disociarse y dar lugar a un radical que puede iniciar un proceso de oxidación, aunque esto es una simplificación excesiva. El concepto básico de redox que se aplica tan rutinariamente en química de radiaciones puede ser utilizado en la interpretación de fenómenos radiobiológicos, y quisiera ilustrar esto con referencia al "efecto de la bromouridina".

### El efecto Bromouridina

Se sabe desde hace años que cuando ciertos tipos de células se exponen a un medio en el cual la timina ha sido reemplazada por su análogo, 5-bromouracilo, las células incorporan el bromouracilo en su ADN y se hacen más radiosensibles. El bromouracilo se incorpora sin mucha dificultad, dado que el átomo de bromo tiene más o menos el mismo radio de Van der Waals que el grupo metilo en la timina y, por lo tanto, la incorporación no perturba demasiado la estructura del ADN. Una ilustración del efecto se muestra en la Figura 2. Se ve claramente que la radiosensibilidad aumenta cuando las células han crecido en presencia de uridinas halogenadas. La eficiencia relativa de los tres derivados halogenados depende del tipo de sistema y, por cierto, del tipo de radiación. Por ahora, es difícil decir con precisión como se realiza este efecto, aunque hay considerable evidencia de que intervienen procesos de química de radiaciones.

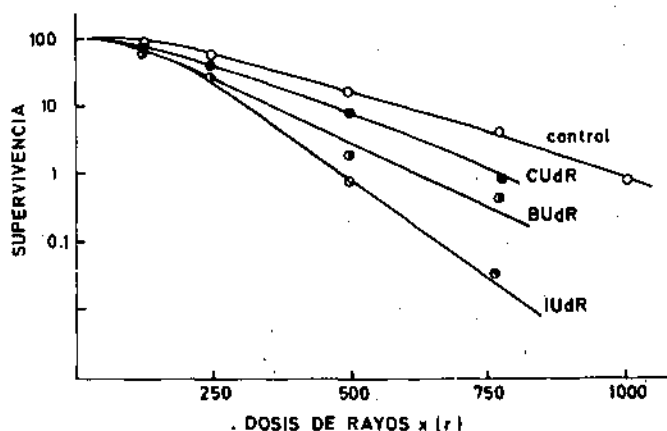


Figura 2

Supervivencia comparativa a los rayos X de células cultivadas D98/AG con pirimidinas halogenadas incorporadas. Resultados de Erikson, R.L. y Szybalski, W., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 4, 258, 1961.

Consideremos la estructura simplificada de una molécula de ADN (Figura 3), consistente en dos cadenas de diéster fosfórico entrelazadas por pares de bases unidas por puentes de hidrógeno. Cuando tiene lugar una ionización en esta molécula, hay una competencia entre la recombinación y la separación de cargas. Como hay considerable interacción resonante entre las bases del ADN, es posible que la molécula tenga propiedades conductoras y, por consiguiente, podría esperarse una migración de electrones. Finalmente, los electrones que escapan serán atrapados, el ión positivo se descompondrá y aparecerán centros de radicales libres dentro de la molécula. Es sabido que en numerosos sistemas químicos simples un átomo de halógeno, en virtud de su elevada electronegatividad, actúa como una trampa de electrones y, por lo tanto, en ADN al cual se ha incorporado 5-bromouracilo no deja de ser razonable esperar que los átomos de bromo actúen como trampas para los electrones liberados por ionizaciones en otros lugares de la molécula. Si esto sucediese tendría dos efectos. Primeramente, tendería a oponerse a los procesos de neutralización de cargas y, en segundo lugar, cana-

lizaría la energía a lugares específicos del ADN. La captura de electrones por el 5-bromouracilo llevaría a la eliminación de un ion bromuro y a la formación de un radical uracilo que estaría muy próximo a la cadena de diéster fosfórico. Se ha visto que el uracilo es capaz de extraer rápidamente un átomo de hidrógeno de tal estructura<sup>3</sup> y, por consiguiente, que existe un mecanismo directo para la ruptura de la cadena del ADN.

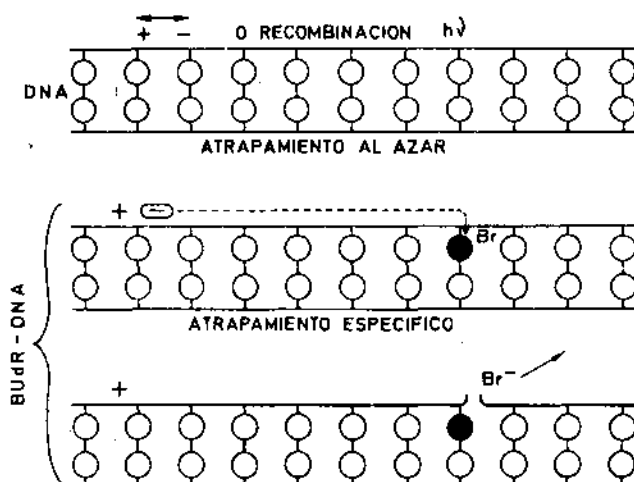


Figura 3

Representación diagramática de la migración electrónica en ADN que contiene bromouracilo.

Con referencia a esto, deseo mencionar un experimento realizado por Fielden y Lillicrap<sup>4</sup> en el cual se irradió ADN sólido con un único pulso de radiación. La luminiscencia post-irradiación se midió en función de la temperatura y el tiempo en el rango de 1 microsegundo a más de un segundo. El espectro de luminiscencia decae con el tiempo y esta dependencia temporal es a su vez función de la temperatura. El espectro es afectado también por la incorporación dentro del ADN de una pequeña cantidad de 5-bromouracilo. El hecho interesante que surge es que, a medida que crece la cantidad de 5-bromouracilo incorporada, la forma del espectro de luminiscencia del ADN sustituido se aproxima al observado con 5-bromodeoxiuridina pura.

Aunque la cantidad de energía emitida es sólo una pequeña fracción de la energía absorbida por el sistema, estos experimentos muestran directamente que la energía puede migrar en alguna forma una distancia considerable a lo largo de la cadena de ADN. Queda por aclarar si la migración se realiza por transferencia de la energía de excitación o por transferencia directa de electrones.

Estudios en soluciones acuosas que contienen enzimas.

Una célula contiene aproximadamente el 80% de agua aunque es, por supuesto, un sistema extremadamente heterogéneo. Por lo tanto, y dado que la mayor parte de la energía se depositará en el componente acuoso, el proceso de absorción de energía producirá radicales hidroxilo y electrones hidratados. Si bien no se sabe actualmente en qué grado contribuyen estas especies básicas al daño total de radiación expresado a nivel celular, la información básica relacionada con las reacciones de estas especies fundamentales con componentes moleculares de las células sigue siendo obviamente de interés. En los últimos años, particularmente desde el advenimiento de la radiólisis de pulsos, se han obtenido muchos datos cuantitativos de la reactividad de  $e_{aq}^-$  y OH con gran variedad de compuestos químicos simples de significación biológica. La Figura 4 muestra algunas de las conclusiones generales que han surgido. En general, los ácidos nucleicos reaccionan con ambos, OH y  $e_{aq}^-$ , a velocidades que, en la mayoría de los casos, están limitadas por la difusión. De la misma manera, los amino-ácidos reaccionan bastante rápidamente con ambas especies básicas, aunque las constantes de velocidad dependen algo del pH y también de la estructura molecular. Parece que los aminoácidos de estructura cíclica y también los que contienen azufre son particularmente reactivos.

Se conocen algunos datos sobre los mecanismos de inactivación de ciertas enzimas cuando son irradiados en solución acuosa. La química de radiaciones de la enzima lisozima, que ha sido estudiada en detalle, sirva para ilustrar algunos de los métodos usados en el estudio de estos procesos. La lisozima contiene 129 aminoácidos, que representan alrededor de 20 especies

moleculares diferentes. Es de particular interés la presencia de cuatro puentes de azufre en la estructura, los que se supone contribuyen a la estabilidad total de la enzima. Se sabe que estructuras similares aparecen en muchas otras enzimas, incluyendo la ribonucleasa, la tripsina, la quimotripsina y la papaina, y a menudo se ha sugerido que uno de los mecanismos de su inactivación por las radiaciones es la ruptura de algunos de estos puentes de azufre inducida por radicales libres.

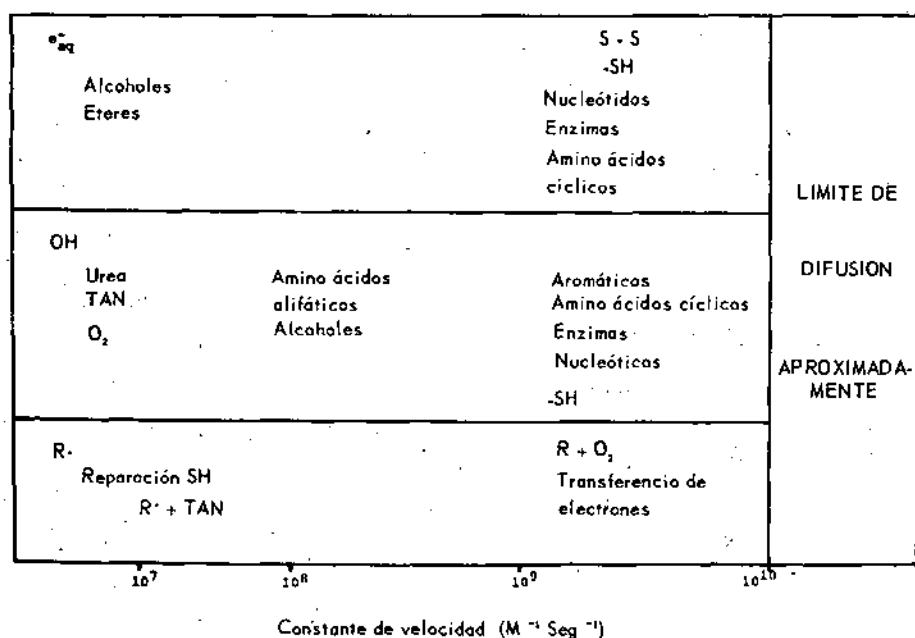
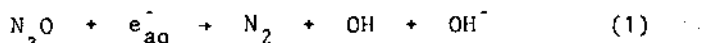


Figura 4

Algunas reactividades generales de biomoléculas  
con radicales libres.

Dos bandas de absorción transitorias con máximos en 320 y 420 nm respectivamente <sup>5,6</sup> se observan inmediatamente después de la radiólisis pulsada de una solución acuosa de lisozima. La banda en 420 nm es idéntica a la observada en radiólisis de pulsos de numerosos compuestos que contienen azufre y ha sido asignada al electrón unido al puente azufre-azufre. Este transiente que ha sido observado en soluciones irradiadas de ribonucleasa, quimotripsina y papaína, identifica por lo tanto uno de los lugares del ataque reductor. Estas reacciones invariablemente transcurren a velocidades limitadas por la difusión. El interrogante que surge, en consecuencia, es: ¿Cuán importante es el ataque reductor en el puente de azufre con respecto a la inactivación de la enzima? En el caso de la lisozima, pareciera que el ataque por los  $e_{aq}^-$  no es un proceso de inactivación importante, y datos recientes para ribonucleasa indican que esta enzima también es relativamente resistente a la inactivación por esta especie. En ambos casos se ha demostrado que la sensibilidad de la enzima a la radiación crece aproximadamente al doble cuando las soluciones se saturan con  $N_2O$  antes de la irradiación, siendo éste un soluto que convierte estequiométricamente los  $e_{aq}^-$  en radicales OH.



Por lo tanto, en el caso de la lisozima y la ribonucleasa el mecanismo de inactivación predominante en solución acuosa es el ataque por el radical OH. La banda de absorción transitoria en 320 nm observada luego de la radiólisis de pulsos de la lisozima aumenta aproximadamente al doble cuando la solución se satura previamente con  $N_2O$ , por lo que se llegó a la conclusión de que este transiente corresponde al radical precursor del proceso de inactivación.

Se comprobó que, en muchos aspectos, el espectro de absorción transitorio se asemeja al espectro de los radicales hidroxil ciclohexadienil producidos por adición de OH a bencenos sustituidos <sup>7</sup>. Dado que en la lisozima hay numerosos aminoácidos de estructura cíclica, se ha sugerido que el transiente se debe a la adición de OH a uno o varios de tales grupos. El hecho de que

los aminoácidos de estructura cíclica tiendan a ser más reactivos con los OH que los alifáticos, excluyendo la cisteína, sostiene esta hipótesis. Sin embargo, la ambigüedad persiste.

¿Cuáles aminoácidos están involucrados? Podría esperarse que el ataque por medio del OH fuese poco específico pero que sólo algunos de los lugares de reacción fuesen importantes con respecto a la inactivación. Se requirieron técnicas más específicas para identificar qué grupo o grupos, en caso de ser dañados por ataque de los radicales libres, conducían a la inactivación de la enzima.

Un método clásico usado en química enzimática para la identificación de grupos de aminoácidos, particularmente en lo referente a actividad, involucra el uso de reactivos que atacan grupos funcionales específicos. Se ha encontrado últimamente que algunos radicales libres poseen propiedades similares. El primer ejemplo<sup>6</sup>, encontrado accidentalmente, fue el radical  $(\text{CNS})_2^-$  formado por la oxidación hidroxílica del ión tiocianato:



Se había observado que varios recolectores de radicales OH protegían la lisozima contra la inactivación por irradiación. El ión tiocianato constituía una excepción. Una solución acuosa de lisozima saturada con  $\text{N}_2\text{O}$  mantenía su sensibilidad a la inactivación por irradiación aún en una solución que contenía una alta concentración de ión tiocianato. Se concluyó que el producto de la reacción de recolección, el radical  $(\text{CNS})_2^-$ , podía inactivar a la enzima con una eficiencia por lo menos igual a la del radical OH que reemplazaba (Figura 5).

El radical tiocianato absorbe fuertemente en la región visible del espectro, y se demostró directamente por radiólisis pulsada que la lisozima reacciona rápidamente con esta especie (Figura 6). Sin embargo, cuando se midió la reactividad del  $(\text{CNS})_2^-$  con cada uno de los diferentes aminoácidos presentes en

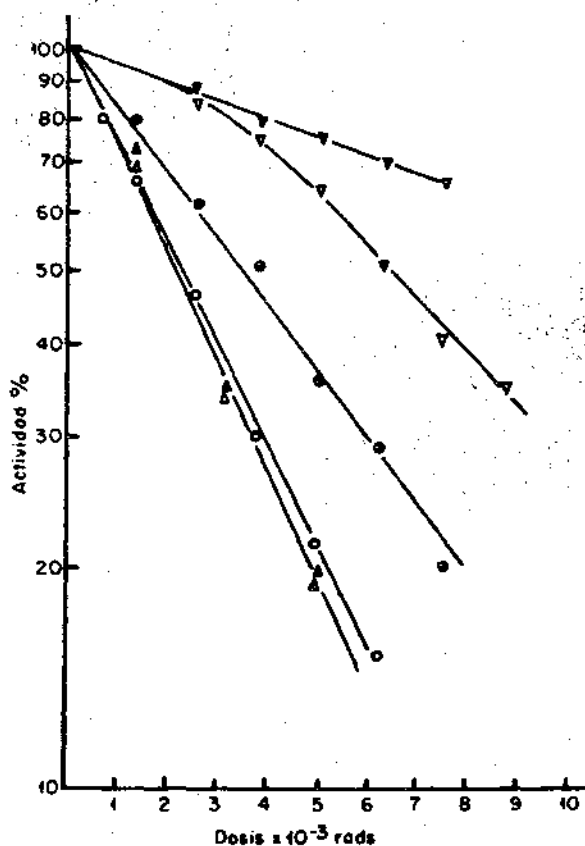


Figura 5

Descenso en la actividad de la lisozima con la irradiación en presencia de varios recolectores de radicales. Concentración de enzima, 7  $\mu$ M; ●, saturado con  $N_2$ , pH 6.9; ○,  $N_2O$ , pH 6.9; △,  $N_2O$ , pH 5.2,  $10^{-2}$  M KCNS; ▲,  $N_2O$ , pH 8.8,  $10^{-2}$  M KCNS; ▽,  $N_2O$ , pH 7.0, 0.2 mM  $t$ -Bu OH; ▼  $N_2O$ , pH 7.0, 1.0 mM  $t$ -Bu OH.

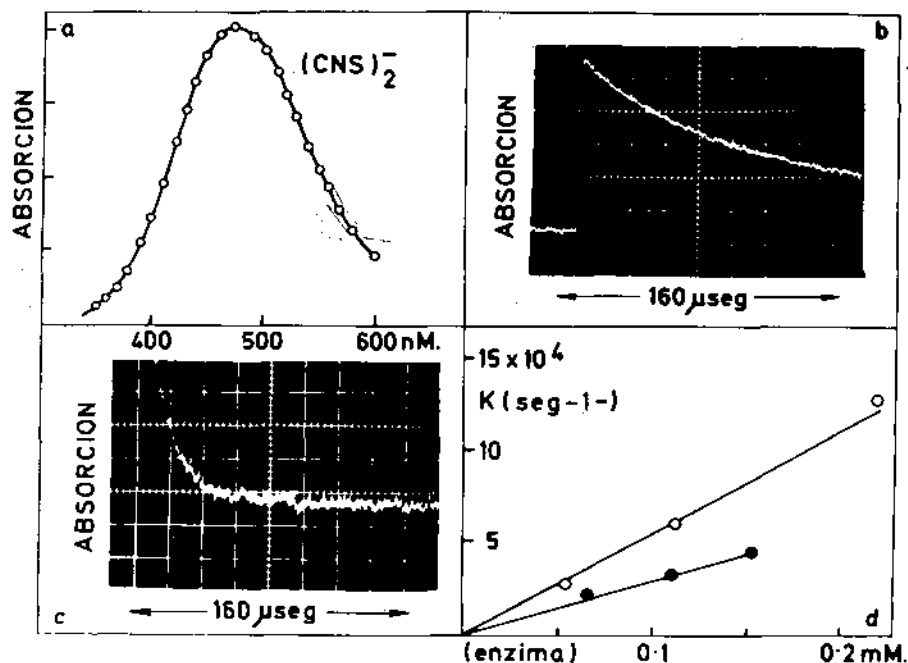


Figura 6

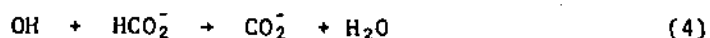
Reacción del  $(\text{CNS})_2^-$ 

- Reacción de absorción del  $(\text{CNS})_2^-$  observada en radiólisis pulsera de soluciones de tiocianato saturadas con  $\text{N}_2\text{O}$ ;
- Decaimiento de la absorción a 500 nm en ausencia de otros solutos;
- Decaimiento de la absorción a 50 nm en presencia de 112  $\mu\text{M}$  de lisozima;
- Constante de velocidad de primer orden vs. concentración de lisozima; o, lisozima original (madre); •, lisozima oxidada en posición 108.

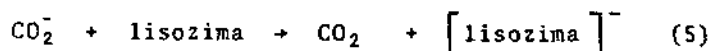
presentes, 19 reaccionaban muy lentamente con el radical. La excepción fue el triptofano, que reaccionaba con una constante de velocidad muy similar a la encontrada en la reacción con la enzima intacta. La conclusión fue obvia. El daño producido por radicales libres en el triptofano de la lisozima conducía directamente a la inactivación. Por supuesto, se había demostrado ya por cristalografía con rayos X que el daño en el triptofano de la lisozima podía conducir a la inactivación de la enzima. Sin embargo, la observación era interesante porque sugería la posible existencia de otros radicales con reactividad selectiva respecto de otros aminoácidos. De ser así, tales especies serían útiles en la investigación de los mecanismos de inactivación de otras enzimas.

Trabajos recientes han demostrado que los radicales inorgánicos  $\text{Br}_2^-$  y  $\text{CO}_3^-$  también inactivan la ribonucleasa, aunque no se han identificado aún la mayoría de los lugares de reacción. Aunque algunas enzimas son indudablemente más sensibles al ataque por radicales OH, el ataque reductor por  $e_{aq}^-$  ó átomos de H puede conducir también a la inactivación en algunos casos. Sin duda, debe ocurrir una reducción monoelectrónica de los puentes azufre-azufre a continuación de la reacción del  $e_{aq}^-$  con la enzima. Sin embargo, además de los aminoácidos que contienen azufre, hay numerosos aminoácidos en la lisozima cuya reactividad con el  $e_{aq}^-$  es muy alta. Existe cierta evidencia reciente, proveniente de fotólisis de destellos<sup>8</sup>, que sugiere la posible migración intramolecular del electrón a los puentes azufre, luego de quedar libre en otra parte del sistema. Si esto es así, el ataque del  $e_{aq}^-$  a varios lugares de la molécula puede ser seguido por una migración rápida a los grupos azufre.

Se ha demostrado también que se puede introducir cierta especificidad en el ataque de los radicales utilizando el ion-radical  $\text{CO}_2^-$  como dador de electrones<sup>9</sup>. Después de la radiólisis pulsada de una solución de lisozima con una concentración relativamente alta de ácido fórmico y saturada con  $\text{N}_2\text{O}$ , se observan las bandas de absorción del grupo  $\text{RSSR}^-$ . En este sistema, los radicales OH reaccionan exclusivamente con el ion formiato para producir la especie  $\text{CO}_2^-$ :



Este proceso es seguido por una reacción rápida en donde el electrón es transferido del  $\text{CO}_2^-$  a la lisozima



Un oscilograma demostrativo de la reacción se presenta en la Figura 7.

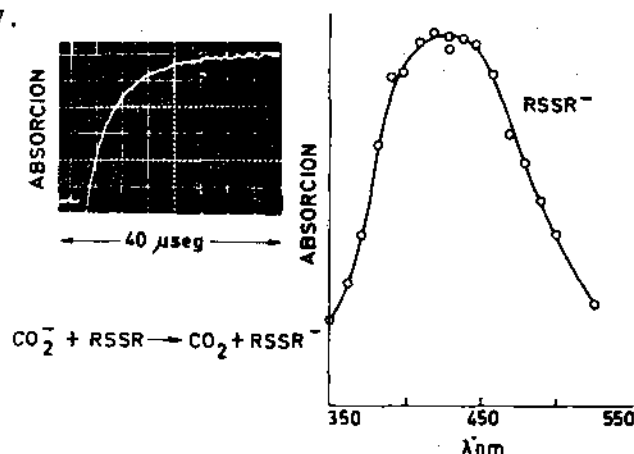


Figura 7

Transferencia de electrones de  $\text{CO}_2^-$  a lisozima. La solución contenía  $10^{-1}$  M de formiato de sodio, lisozima (2 mg/ml) y estaba saturada con óxido nítrico. Oscilograma tomado a 420 nm. Ordenada: 5% absorción/división grande; dosis: 2 K rads/pulso.

El espectro transitorio es claramente el del  $\text{RSSR}^-$ . Es de notar, sin embargo, que la absorción aumenta en intensidad y aparece más rápidamente si la solución se pre-irradia con varios pulsos. Parecería que la pre-irradiación de la enzima modifica su estructura, permitiendo de este modo que el radical  $\text{CO}_2^-$  se aproxime a una distancia de reacción de los puentes azufre-azufre que no era accesible en la enzima no irradiada. Estos resultados sugieren, por lo tanto, que la transferencia electrónica desde este radical sólo ocurre con puentes expuestos e indica un método posible para estudiar el efecto de la radiación sobre la estructura terciaria y, en consecuencia, la conformación de la enzima (Figura 8).

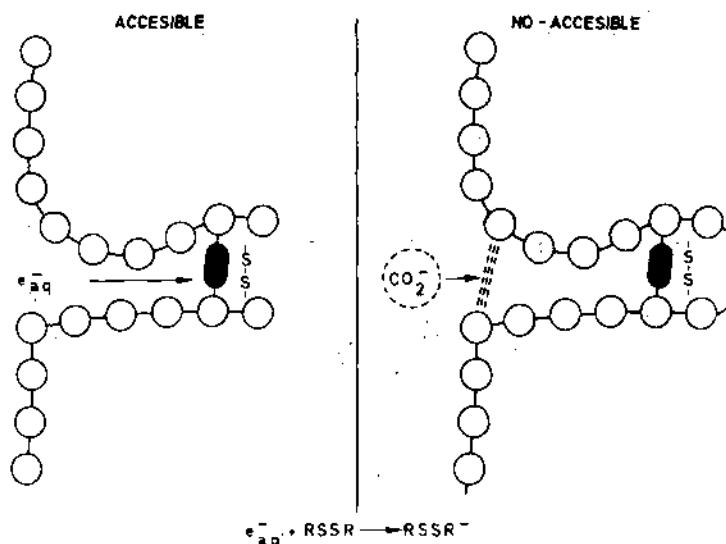


Figura 8

Reducción de los puentes azufre en estructuras enzimáticas.

#### Procesos Rápidos que modifican la Dosis de Radiación en Sistemas Celulares Intactos.

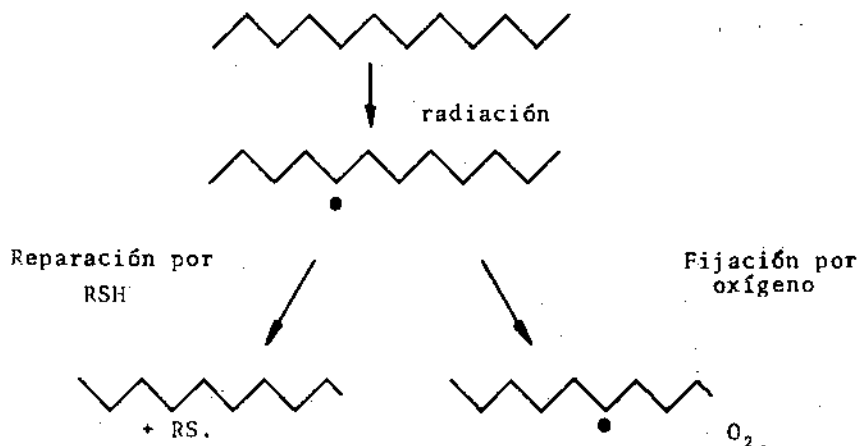
Deseo decir unas palabras con respecto al problema de la modificación de la dosis en células irradiadas. Se ha aceptado durante mucho tiempo que muchas especies de células pueden ser protegidas de los efectos letales de la radiación ionizante o bien sensibilizadas respecto de los mismos efectos, por el agregado de una variedad de sustancias químicas al medio en el que se encuentran suspendidas las células.

#### Protección

Durante la década del 50, poco después de descubierto el fenómeno de la radioprotección, se sugirieron numerosos mecanismos para explicarla. Uno de ellos, conocido como el modelo de donación de hidrógeno, discutido por Alexander y Charlesby<sup>10</sup>, Howard-Flanders<sup>11</sup> y otros, es de interés actual. Se trata esencialmente de un mecanismo de radicales libres en el cual se su-

pone que se produce inicialmente una "lesión" transitoria (radical libre) en una molécula vital, lo que puede ocurrir por absorción directa de energía o, indirectamente, por acción de los radicales del agua.

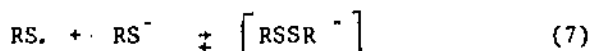
Según esta hipótesis, las propiedades radioprotectoras de los compuestos que contienen el grupo SH se deben a la capacidad de estas sustancias de reparar o "cicatrizarse" el daño en la molécula vital, por donación o transferencia de un átomo de hidrógeno del grupo SH. También se postuló que, en presencia de oxígeno, esta reacción se podía suprimir o prevenir por un proceso competitivo en el cual el oxígeno se adicionaba directamente al centro de radical libre para producir un radical de tipo peroxídico:



Se consideraba a la estructura peroxídica como irreparable y precursora del daño que aparecía en última instancia a nivel celular. Los resultados de varios experimentos con radiólisis pulsada han sido de cierto valor en lo referente a la factibilidad de esta hipótesis. Se ha demostrado directamente, con esta técnica, la reparación mediante cistamina de radicales libres provenientes de una serie de solutos orgánicos simples. El radical RS, formado a partir de la cistamina en la reacción de transferencia de hidrógeno



se compleja con otra molécula de cistamina para producir el ion radical  $\text{RSSR}^\cdot$ , intensamente absorbente



En presencia de cistamina en exceso, el equilibrio se desplaza hacia la derecha y, en consecuencia, el tiempo de vida del  $\text{RSSR}^\cdot$  es suficiente para permitir que la velocidad de la reacción de reparación, que es mucho más lenta, sea determinable por observación directa de la velocidad de aparición de la absorción correspondiente al  $\text{RSSR}^\cdot$ . Se ha determinado un gran número de constantes de velocidad para reacciones de reparación de este tipo y, por lo general, son menores que las constantes de velocidad de las reacciones de los correspondientes radicales con el oxígeno por factores que van de 30 a varios centenares. Este rango de eficiencias relativas está de acuerdo con el obtenido por Howard-Flanders<sup>11</sup> a partir de un estudio del efecto de la cisteína sobre la sensibilidad a la radiación de bacteriófagos irradiados en solución oxigenada.

También se ha estudiado por la técnica de mezclado rápido, la relación entre la sensibilización por el oxígeno y la protección por el SH. Se ha encontrado, en una serie de experimentos, que el efecto protector del SH desaparecía cuando se mezclaban, unos milisegundos antes de la irradiación, suspensiones anóxicas de bacterias conteniendo cisteína con soluciones reguladoras oxigenadas. También se encontró, que se observaba protección cuando se mezclaba cisteína con bacterias anóxicas unos milisegundos antes de la irradiación. En consecuencia, tanto el oxígeno como la cisteína operan en una escala de tiempos propia de un proceso químico inducido por radiaciones, lo que apoyaría el modelo de donación de hidrógeno.

Armstrong<sup>12</sup> estudió el efecto de la cistamina en la formación de uniones transversales radio-inducidas en el polímero de óxido de polietileno y comparó las observaciones con resultados obtenidos por radiólisis pulsada. El punto final empleado fue el de "dosis de gelificación", es decir, la dosis mínima requerida para el comienzo de la gelificación. La cistamina tie

ne efecto protector en soluciones ácidas y alcalinas y, bajo condiciones en que el RSH puede competir por radicales del agua la protección se debe en parte a recolección de OH y en parte a la inhibición de la formación de uniones cruzadas entre los radicales del polímero que están creciendo y los radicales cistamina. Sin embargo, un componente extra de protección, presente tanto a pH neutro como ácido y que totaliza alrededor del 40% de la protección total, desaparece en solución alcalina. La línea llena en la figura 9a muestra el efecto del pH sobre la constante de velocidad de la reacción de reparación de radicales libres óxido de polietileno. La línea punteada representa la curva de disociación para el grupo SH de la cistamina.

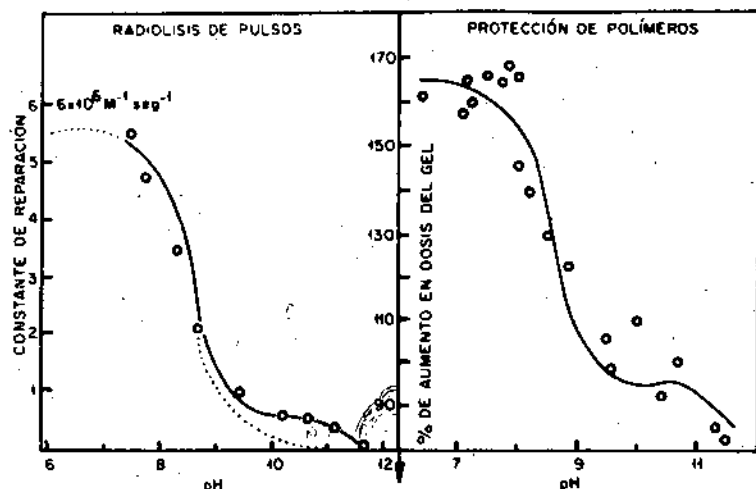


Figura. 9

a) Efecto del pH sobre las constantes de velocidad para la reparación de radicales del óxido de polietileno (6000); línea punteada: curva de disociación para el -SH en cistamina; b) componente dependiente del pH del efecto de protección inducido por la cistamina en una solución de óxido de polietileno irradiada con  $\gamma$

En la figura 9b, la línea llena representa la curva de la figura 9a normalizada a los resultados de protección obtenidos en los experimentos de "dosis de gelificación". Los puntos confirman la hipótesis de que el componente que depende del pH en la protección del polímero se debe a la donación de hidrógeno de la cistamina.

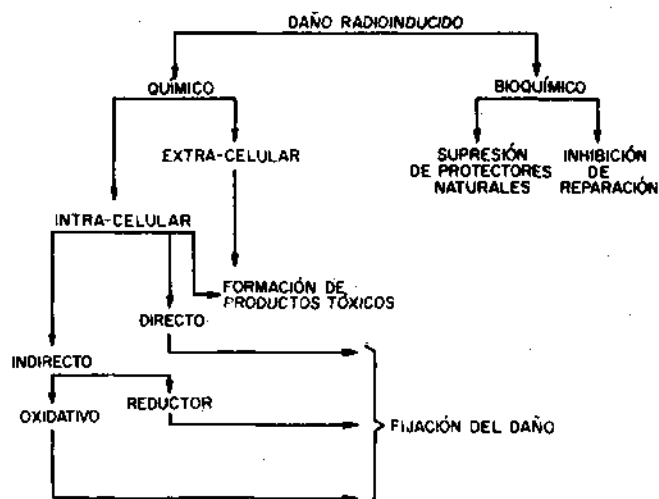


Figura 10

*Categorías de mecanismos de sensibilización.*

### Radiosensibilización

Discutiré en forma breve, algunos de los rasgos generales de la radiosensibilización celular.

El oxígeno es ciertamente el radiosensibilizador celular más ampliamente estudiado, aunque en años recientes se ha demostrado que un gran número de otros productos químicos sensibilizan varios tipos de células. La mayoría de los experimentos se han llevado a cabo sobre sistemas bacterianos, aunque se han publicado también algunos ejemplos de sensibilización de células de mamíferos. Hay numerosas hipótesis en lo referente al mecanismo de acción de los radiosensibilizadores, incluyendo varios procesos bioquímicos con participación o no de radicales libres.

El diagrama que se muestra en la Figura 10 sugiere una clasificación posible de los mecanismos de radiosensibilización propuestos. Se proponen dos categorías principales de lesiones que son: las producidas por procesos químicos radioinducidos que involucran radicales libres, y las provenientes de procesos bioquímicos sin radicales libres como precursores. La diferenciación experimental entre estas dos categorías puede ser muy

precisa, ya que las reacciones de radicales libres son muy rápidas mientras que, ~~por lo general~~<sup>000000</sup>, las reacciones que se llevan a cabo entre moléculas intactas térmicamente estables son mucho más lentas.

Se pueden utilizar las técnicas de mezclado rápido para aprovechar esta diferencia en la escala de tiempo. Como se mencionó más arriba, se ha demostrado que la sensibilización de la bacteria *Serratia marcescens* con N-etilmalimida (NEM) ocurría aún cuando el agregado del sensibilizador se realizaba sólo unos pocos milisegundos previos a la irradiación de la suspensión. El agregado de NEM 4 milisegundos después de la irradiación de la bacteria sólo producía una débil sensibilización. El objetivo del experimento era intentar contestar la pregunta: "El NEM, que es un conocido agente ligante de sulfhidrilos, ¿sensibiliza por un mecanismo de radicales libres, o su acción se debe a la unión intracelular de grupos SH libres presentes normalmente en la célula, con lo que disminuye el componente natural de la protección atribuible a estos compuestos?". Se llegó a la conclusión de que el tiempo de contacto previo a la irradiación era demasiado corto para permitir una reacción entre el SH y el NEM y que, por lo tanto, en este sistema estaba involucrado en la sensibilización un mecanismo de química de radiaciones. Análogamente, se demostró que la radiosensibilización bacteriana por el radical libre orgánico N-oxil triacetonaamina (TAN)<sup>13</sup> también ocurría en una escala de tiempo muy corta, indicando otra vez la participación de una reacción rápida de radicales libres.

Se ha demostrado que ciertos compuestos que presentan fuerte afinidad electrónica son radiosensibilizadores celulares activos<sup>14</sup>. Entre ellos se incluyen quinonas, varios compuestos dicarbonílicos y, particularmente, la acetona aromática p-nitroacetofenona (PNAP)<sup>15</sup>. Los resultados hasta el momento indican que estos compuestos también actúan por algún mecanismo de radicales libres.

Existen algunos sensibilizadores, particularmente el ion cúprico y la iodoacetamida, que parecen actuar extracelularmente. En tales casos, los productos tóxicos provenientes de la interacción del sensibilizador con los radicales libres producidos en el medio externo son responsables de la muerte de la célula.

Sin embargo, se ha demostrado que la sensibilización por otros compuestos, principalmente PNAP y NEM, no es inhibida por la presencia en el medio de altas concentraciones de recolectores de radicales, indicando que la sensibilización aparece después de las reacciones entre radicales libres que tienen lugar dentro de la célula.

Hasta el momento, no es posible decir en forma definitiva en qué sitio de la molécula tiene lugar la radiosensibilización aunque existe una considerable evidencia circunstancial que señala hacia los ácidos nucleicos. Nuevamente, no es posible decidir si el fenómeno involucra modificación del daño debido a una absorción directa de energía en la molécula blanco o si lo importante es la lesión indirecta proveniente de los radicales producidos por radiólisis del agua. Sin embargo, algunos experimentos sobre modelos de ácidos nucleicos han suministrado cierta información. Willson y Emmerson<sup>16</sup> estudiaron la radiólisis pulsada de soluciones acuosas de ADN que contenían el sensibilizador TAN. Se muestran algunos de sus resultados en la figura 11. El oscilograma de la izquierda muestra la aparición de una absorción transitoria debida a la reacción de los radicales OH con ADN.

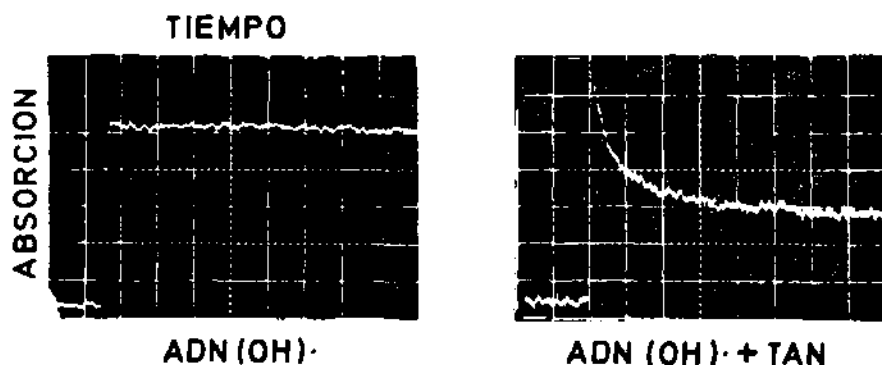


Figura 11

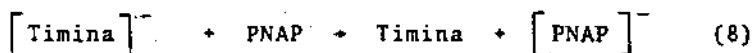
Decaimiento de la absorción a 310 nm en la radiólisis pulsada de una solución de ADN (0.06%) saturada con  $N_2O$  con y sin  $1.5 \times 10^{-4}$  M TAN.

Ordenada: 1% de absorción por división grande.

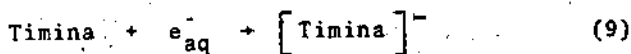
Abcisa: Tiempo, 50 useg por división grande.

Por analogía con resultados de experimentos estacionarios y de radiólisis pulsada con nucleótidos libres, Willson y Emmerson concluyeron que esta absorción se debía a un compuesto de adición del OH con ADN. La absorción tiene una vida relativamente larga, decayendo sólo débilmente a lo largo de los primeros 500 microsegundos posteriores al pulso de radiación. Sin embargo, en presencia de TAN  $1.5 \times 10^{-4}$  M, alrededor del 50% de la absorción decae rápidamente en aproximadamente los primeros 100 microsegundos, lo que llevó a la conclusión de que el decaimiento se debía a la adición de TAN en el radical libre del ADN resultante de la adición de OH a los componentes básicos.

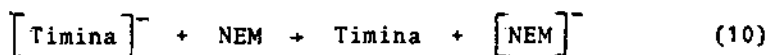
En experimentos de radiólisis pulsada se ha encontrado también que otros sensibilizadores, particularmente NEM, PNAP y 2-metilnaftoquinona, son agentes oxidantes muy eficientes y pueden transferir electrones en forma rápida y cuantitativa de radicales libres derivados de las bases del ADN, por ejemplo, timina



Un ejemplo se muestra en la Figura 12.<sup>17</sup> En este experimento de radiólisis pulsada, la solución oxigenada contenía 5 milimoles de timina, 0,5 de butanol terciario como recolector de radicales OH y  $1,5 \times 10^{-4}$  moles de NEM. Inmediatamente luego del pulso, todos los electrones hidratados producidos por radiólisis del agua son recolectados por la timina para producir el ion radical timina



Este radical reacciona luego con NEM con transferencia de electrones para formar el compuesto de adición del electrón con NEM



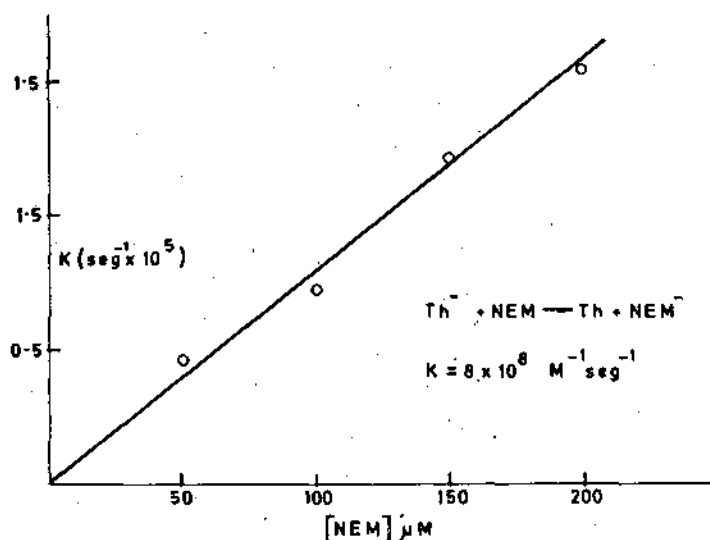


Figura 12

Efecto de la concentración de NEM sobre la velocidad de formación del anión radical del NEM ( $\text{NEM}^-$ ) por transferencia de electrones de  $\text{th}^-$ . Las soluciones fueron desoxigenadas y contenían 5 mM de timina y 0.5 M de *t*-butanol a pH 11.5.

La reacción se demuestra por el crecimiento exponencial de la absorción debida a  $\text{NEM}^-$ . Aunque este experimento se llevó a cabo a pH 11.5, se han observado reacciones similares con otras moléculas sensibilizadoras a pH neutro, por ejemplo, metilnaftoquinona y PNAP. En general, las reacciones de transferencia de electrones de este tipo son rápidas, llevándose a cabo con constantes de velocidad que se aproximan a las de las reacciones limitadas por difusión.

Tales experimentos, sin embargo, son sólo sistemas modelo que demuestran que los sensibilizadores de este tipo tienen más afinidad electrónica que los componentes de los ácidos nucleicos. Es posible, no obstante, especular con provecho sobre como pueden operar tales compuestos con afinidad por el electrón bajo condiciones celulares (Figura 13).

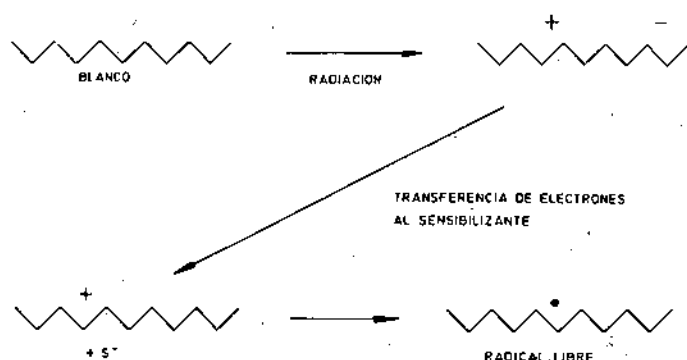


Figura 13

*Modelo de atrapamiento de electrones para sensibilización.*

Uno de los mecanismos que se han propuesto sugiere que, a continuación de la ionización directa en la molécula blanco, electrones termalizados migran a trampas de electrones en la molécula. El tiempo de vida de esta separación de carga radioinducida dependería sin embargo, de la competencia entre la neutralización de las cargas y la estabilización de las mismas resultante de interacciones resonantes en sitios adecuados de la molécula. Si, por lo tanto, existiese, como complejo o como molécula libre, una molécula de afinidad electrónica mayor, en la vecindad inmediata podría ocurrir una transferencia electrónica de la molécula ionizada a ésta (sensibilizador). Esto competiría con la recombinación de carga, proceso que contribuiría a la autoreparación. Una transferencia electrónica irreversible al sensibilizador disminuiría la probabilidad de esta autoreparación y favorecería el decaimiento del ion positivo a un radical libre neutro. Existe cierta evidencia directa en favor de esto. Nicholau, Korner y Cristea<sup>18</sup> irradiaron ADN sólido que contenía una pequeña cantidad de metilnaftoquinona y registraron el espectro de resonancia electrónica paramagnética. Encontraron que el rendi-

miento de radicales en la mezcla era varias veces mayor que en ADN puro. Estos hallazgos, que han sido confirmados desde entonces, demuestran claramente que la presencia de pequeñas cantidades de compuestos con afinidad electrónica elevada, aumenta el daño por radiación total que sufre el ADN. Si el sensibilizador también es capaz de reaccionar fijando radicales libres en competencia con cualquier reparación inducida por el SH, es decir, por mecanismos similares a los postulados para el oxígeno y para el TAN, el daño irreversible aumentaría más aún.

En conclusión, agregaré que, si bien mucha de nuestra información relativa a la participación de procesos rápidos en daños radiobiológicos proviene del estudio de sistemas-modelo simples, puede anticiparse que el progreso en las técnicas de medición de los efectos inmediatos de las radiaciones proveerán pronto medios para estudiar directamente procesos extremadamente rápidos en la irradiación de sistemas celulares intactos.

## REFERENCIAS

1. Adams, G.E., Cooke, M.S. y Michael, B.D., *Nature*, 219, 1369, 1968.
2. Brustad, T., *Scand. J.Clin.Lab.Invest.Suppl.*, 106, 22, 31, 1968.
3. Zimbrich, J.D., Ward, J.F. y Myers, L.S., Jr., *Int.J.Rad. Biol.* 16, 505, 1969.
4. Fielden, E.M. y Lillicrap, S.C. en "Radiation Protection & Sensitization", ed.Moroson, H.L. y Quintilliani, M., Taylor & Francis, London, 1970, p.81.
5. Davies, J.V., Ebert, M. y Shalek, R.J., *Int. J. Rad. Biol.*, 14, 19, 1968.
6. Adams, G.E., Willson, R.L., Aldrich, J.E. y Cundall, R.B., *Int. J.Rad.Biol.*, 16, 333, 1969.
7. Dorfman, L.M., Taub, J.A., Buhler, R.E., *J.Chem.Phys.*, 36, 3051 1962.
8. Usui, Y. y Grossweiner, L.I., 1970 (comunicación privada).
9. Adams, G.E., Cundall, R.B. y Willson, R.L., *Biochem. J.* 1970 (en prensa).
10. Alexander, P. y Charlesby, A., "Radiobiology Symposium", Butterworth's, London, 1954, p. 49.
11. Howard-Flanders, P., *Nature*, 186, 485, 1960.
12. Armstrong, R.C., *Int. J.Rad.Biol.*, 1969, 16, 197.
13. Emmerson, P.T., *Rad.Res.*, 30, 841, 1967.
14. Adams, G.E. y Cooke, M.S., *Int. J.Rad.Biol.*, 15, 457, 1969.
15. Asquith, J., Adams, G.E. y Willson, R.L. *Abst. Int.Cong.Rad. Res.*, Evian, 1970.
16. Willson, R.L. y Emmerson, P.T. en "Radiation Protection & Sensitization", ed.Moroson, H.L. y Quintilliani, M.Taylor & Francis, 1970, p.73.
17. Greenstock, C.L., Adams, G.E. y Willson R.L., en "Radiation Protection & Sensitization", ed.Moroson, H.L. y Quintilliani M.Taylor & Francis, London, 1970, p.65.
18. Nicolau, C., Korner, O. y Cristea, A., *Studia.Biophys.*, Berlin, 1, 59, 1966.

## BUSQUEDA DE LOS PROCESOS MAS INMEDIATOS

Robert R. Hentz

Radiation Laboratory, University of  
Notre Dame, Indiana, 46556, EE.UU.

### INTRODUCCION

Me siento muy honrado de tener la oportunidad de presentar una conferencia plenaria en esta Reunión sobre "Efectos Primarios de las Radiaciones" ante un auditorio que incluye a la mayoría de los mas importantes contribuyentes al tema. Debo también expresar mi agradecimiento a nuestros anfitriones por su hospitalidad y eficiencia , que han hecho de esta Reunión una de las más agradables y valiosas experiencias de mi vida.

El propósito de esta conferencia es presentar un resumen de la Reunión y particularmente del simposio sobre "Efectos inmediatos".

Mi resumen reflejará necesariamente mis limitaciones e inclinaciones, por lo que me disculpo de antemano por no cubrir ciertos aspectos del tema de especial interés para algunos miembros de la audiencia. Pondré énfasis en los trabajos relacionados con los procesos inducidos por las radiaciones en líquidos de baja constante dieléctrica y espero tener tiempo para hacer algunas observaciones sobre estudios recientes de radiólisis de soluciones acuosas muy concentradas.

La búsqueda de los procesos más inmediatos en los efectos de las radiaciones comenzó activamente hace alrededor de 25 años y ha constituido el interés primario del moderador de nuestro simposio, Prof. Milton Burton. Al principio de la década

del 60, la iniciación de cuatro líneas de investigación dió nuevo impulso y dirección a esa búsqueda: (1) observación del es-pectro de absorción del electrón hidratado,<sup>1</sup> que culmina hoy en el brillante trabajo de J.W. Hunt presentado en esta reunión<sup>2</sup>; (2) estudio de la conductividad inducida por las radiaciones en líquidos de baja constante dieléctrica<sup>3</sup>; (3) estudio de los procesos iónicos inducidos por las radiaciones en vidrios orgánicos a bajas temperaturas (77°K y menores)<sup>4</sup>; (4) estudio, con referencia a un modelo, de los procesos iónicos inducidos por las radiaciones en líquidos de baja constante dieléctrica<sup>5</sup>.

Consideremos, en primer término, la absorción de un electrón de 1 MeV en un líquido molecular de baja constante dieléctrica, por ejemplo, un hidrocarburo. Se genera un gran número de electrones con energías que van desde cero hasta la mitad de la energía del electrón primario. Cuando un electrón energético se aleja de su catión hermano (en lo que sigue se entenderá por esto un par hermano catión-electrón), pierde energía en ionización y excitación electrónica del medio hasta que su energía cae por debajo de la del nivel de excitación más bajo. La distancia de separación catión-electrón a la cual el electrón alcanza esta energía de sub-excitación se llama alcance. El electrón subexcitado entrega ahora energía a vibraciones intramoleculares hasta llegar a la energía subvibracional y, en este proceso, la distancia de separación se extiende hasta 17Å más allá del alcance<sup>6</sup>. El comportamiento de los electrones subvibracionales es actualmente tema de conjeturas. Tentativamente, suponemos que estos electrones se termalizan por algún mecanismo y que en este proceso la distancia de separación aumenta hasta llegar a una separación total catión-electrón llamada *distancia de termalización*. Surgen ahora numerosas preguntas. ¿Cuál es la probabilidad de que un electrón sea atrapado en el solvente, o capturado por un soluto, antes de la *termalización*? ¿Qué significa exactamente *termalización* del electrón, es decir, cuál es la naturaleza de un electrón *termalizado* en un hidrocarburo líquido?. ¿Está el electrón *termalizado* atrapado o localizado en una cavidad del solvente, como en helio líquido y en solventes polares (por ejemplo, H<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub>)? y si lo está, ¿puede el comportamiento posterior del electrón ser descripto más o menos

clásicamente, como el de un anión?. ¿Hasta donde puede describirse el retorno del electrón a su catión hermano mediante la ecuación de Smoluchowski de difusión en un gradiente de potencial?. O bien, ¿es el electrón *termalizado* un electrón cuasilibre, como un electrón en exceso en argón líquido, para el cual es necesaria una descripción mecánico-cuántica? Entonces, y dentro de un cierto rango de distancia de separación catión-electrón, ¿debe ser considerado el par catión-electrón como un estado excitado con un orbital extendido y altamente perturbado cuyo decaimiento al estado fundamental (neutralización) debe ser descrito mediante un modelo de conversión interna y para el cual la recolección corresponde a la formación y disociación de un complejo de transferencia de carga? ¿O puede aplicarse una situación intermedia, como en un modelo de semiconductor, en el cual el electrón pasa parte de su tiempo en trampas y el resto moviéndose entre trampas como un electrón cuasi libre?. ¿En qué extensión, y de qué manera, depende la naturaleza y el comportamiento de un electrón de la naturaleza del líquido molecular huésped de baja constante dieléctrica? Finalmente, y muy importante, ¿cuáles son las funciones de distribución para las distancias de termalización catión-electrón y los tiempos de neutralización para un electrón primario de 1MeV?. Vale decir, ¿cuál es la forma de  $f(r) dr$ , la fracción de todos los pares catión-electrón para los cuales la distancia de termalización cae entre  $r$  y  $r+dr$ , y de  $f(t) dt$ , la fracción de todos los pares catión-electrón para los cuales el tiempo de neutralización cae entre  $t$  y  $t+dt$ ?

#### Estudios de recolección: Un Modelo.

Al considerar algunos de los interrogantes anteriores, es útil comenzar con un modelo que ha sido la base de muchos de los trabajos realizados en esta área. Se supone que el electrón es atrapado por termalización a una distancia  $r$  del catión hermano y que el comportamiento posterior del par catión-electrón puede ser descrito mediante la ecuación de Smoluchowski de difusión en un gradiente de potencial, como en la Ec.1, donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica,  $e$  la carga electrónica,  $\mu$ , la movilidad

del catión y  $\mu_e$  la movilidad del electrón:

$$-dr/dt = (\mu_+ + \mu_e) (e/\epsilon r^2) \quad (I)$$

Integrando se obtiene la Ec.II para el tiempo de neutralización  $\tau$ , en el cual el electrón llega a la distancia de neutralización  $r_0$  partiendo de una distancia de termalización  $r$  a  $t=0$

$$\tau = \epsilon(r^3 - r_0^3)/3e(\mu_+ + \mu_e) \quad (II)$$

Por supuesto, la Ec.II es una simplificación excesiva. To dos los electrones que tengan la misma distancia de termalización  $r$  no tardarán el mismo tiempo  $\tau$ . El retorno es un proceso aleatorio; algunos de tales electrones volverán antes de  $\tau$ , algunos más tarde, y algunos no regresarán sino que escaparán del campo del catión. Sin embargo, puede considerarse a  $\tau$  como el tiempo medio de neutralización para la distancia de termalización  $r$ . La probabilidad  $P$  de que un electrón de distancia de termalización  $r$  no se neutralice con su catión hermano acoplado (neutralización geminada) está dada por la relación de Onsager<sup>7</sup>.

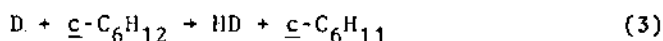
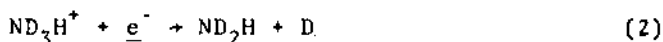
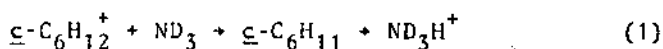
$$P = e^{-e^2/\epsilon r kT} \quad (III)$$

Si llamamos distancia de escape crítica,  $r_c$ , a la distancia de termalización para la cual  $P = 1/e$ , se obtiene la Ec.IV. Para  $\epsilon=2,0$  y  $T=300^\circ K$ ,  $r_c=280\text{\AA}$

$$r_c = e^2/\epsilon kT \quad (IV)$$

$$r_c = 280\text{\AA}.$$

Williams<sup>5</sup> ha estudiado  $G$  (HD) en soluciones de  $ND_3$  en  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$  irradiadas con  $\gamma$ . Se supuso que la formación de HD era una consecuencia de la cadena de reacciones (1) - (3)



La representación de  $\underline{G}$  (HD) en función de  $\sqrt{ND_3}$  es lineal, con una ordenada al origen  $\underline{G}^0$  (HD) = 0.08.  $\underline{G}^0$  (HD) se consideró equivalente al rendimiento  $\underline{G}_{fi}$  = 0.10 de iones libres (es decir que escapan a la neutralización geminada) medido en experimentos de conductividad<sup>3</sup>. El incremento lineal de  $\underline{G}$  (HD) con  $\sqrt{ND_3}$  fué asociado con la recolección de  $\underline{C}-C_6H_{12}$  + por pares catión-electrón. Una extrapolación (no justificada por experimentos de recolección posteriores) sugirió que el 50% de estos cationes serían recolectados por  $ND_3$  1  $\underline{M}$ , a partir de lo cual se calculó un tiempo medio de neutralización para todas los pares geminados de  $\tau_m = 1$  nseg. con  $K=10^{-9} \underline{M}^{-1} \text{seg}^{-1}$ . Con  $\epsilon=2,0$ ,  $\underline{r}_0=0$  y  $(\mu_+ + \mu_-) = 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{seg}^{-1}$  en la Ec.II se calcula una distancia de thermalización media  $\underline{r}_m = 60 \text{\AA}$  sustituyendo  $\tau$  por  $\tau_m = 1$  nseg. Sustituyendo en la Ec.II el valor de  $\underline{r}$  por  $\underline{r}_c = 280 \text{\AA}$  se obtiene  $\tau_c = 100$  nseg. Mediciones posteriores<sup>8</sup> indican una movilidad en ciclohexano de alrededor de  $0.2 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{seg}^{-1}$ . Para ese valor se calcula  $\underline{r}_m = 350 \text{\AA}$  y  $\tau_c = 0,5$  nseg, a partir de la Ec.II, para  $\tau_m = 1$  nseg y  $\underline{r}_c = 280 \text{\AA}$ , respectivamente.

El valor de  $\underline{r}_0$  a usarse en la Ec.II corresponde a la distancia a la cual deja de ser aplicable la ecuación de Smoluchowski. La condición límite ha sido definida<sup>5</sup> en términos de la intensidad del campo  $\underline{E}_0$  para la cual la energía de deriva alcanza da en un camino libre medio  $\sigma$  (por pérdida de energía) se hace igual a  $kT$ . El tiempo de deriva  $\underline{t}_d$  es aproximadamente el que da la Ec.V,

$$\underline{t}_d = \sigma / \sqrt{3kT/m_e} \quad (V)$$

con una velocidad térmica  $\underline{v}_{th} = \sqrt{3kT/m_e}$ , y la distancia de deriva  $\underline{s}_d$  la que da la Ec.VI.

$$\underline{s}_d = \underline{E} \underline{e} \underline{t}_d^2 / 2m_e = \underline{E} \underline{e} \sigma^2 / 6kT \quad (VI)$$

De esta manera, la energía de deriva  $\underline{W}_d$  está dada por la Ec.VII,

$$\underline{W}_d = \underline{E}^2 \underline{e}^2 \sigma^2 / 6kT \quad (VII)$$

y la condición límite por la Ec.VIII,

$$\underline{E}_0^2 \underline{e}^2 \sigma^2 / 6kT = \underline{e}^4 \sigma^2 / 6kT \epsilon^2 \underline{r}_0^4 = kT \quad (VIII)$$

Con  $\sigma = 3 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon = 2,0$  y  $T=300^\circ\text{K}$ , se obtienen los valores  $r_0 = 18,5 \text{ \AA}$  y  $E_0 = 2,1 \times 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ .

Freeman<sup>9</sup> ha aplicado el modelo de Williams para calcular la eficiencia con que son recolectados los cationes o los electrones como función de la concentración de recolector en varios líquidos. Se calculó una función de distribución para las distancias de separación catión-electrón (presumiblemente correspondientes a la separación para la cual se produce el atrapamiento del electrón por el solvente), a partir de un espectro electrónico secundario y datos de alcance-energía dados por Lea<sup>10</sup>. Para cada  $r$ , se utilizó la Ec.II, con  $r_0 = 10 \text{ \AA}$ , para calcular  $\tau$ . Multiplicando  $\tau$  por la suma, para recolector y catión o electrón (según cual de ellos esté siendo recolectado), de los productos de la frecuencia de salto y los nuevos vecinos encontrados por salto, se obtiene el parámetro  $\beta$ , el cual determina la probabilidad de que el catión o el electrón sea recolectado para cierto valor de  $r$  y cierta concentración de recolector. En la Ec.IX,  $D$  indica un coeficiente de difusión,  $\lambda$  una distancia promedio de salto, y  $b$  el número de nuevos vecinos encontrados por salto; los símbolos sin subíndice se refieren al catión o al electrón del solvente y los con subíndice a los del recolector. Los coeficientes de movilidad y de difusión están relacionados mediante  $\underline{D} = kT\underline{\mu}/e$  que da  $\underline{D} = 0,026 \text{ } \mu\text{cm}^2\text{seg}^{-1}$  a  $300^\circ\text{K}$  con  $\underline{\mu}$  en unidades de  $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ .

$$\beta = (\underline{b} \underline{D}/\lambda^2 + \underline{b}_{\text{S-S}} \underline{D}_{\text{S}}/\lambda_{\text{S}}^2)/(\underline{\mu}_{+} + \underline{\mu}_{\text{e}}) \quad (\text{IX})$$

En un trabajo anterior<sup>9</sup>, Freeman utilizó  $\underline{\mu}_{\text{e}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ seg}^{-1}$  para un electrón en ciclohexano; usando el valor recientemente medido<sup>8</sup> de  $\underline{\mu}_{\text{e}} = 0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ seg}^{-1}$  se introduciría una discrepancia considerable entre las eficiencias de recolección calculadas y las medidas, particularmente para la recolección de cationes. En un trabajo posterior<sup>9</sup>,  $\beta$  ha sido utilizado como un parámetro ajustable (sin asignar valores a las cantidades individuales de la Ec.IX) para obtener concordancia con los resultados experimentales. Para la función de distribución usada en la bibliografía, la distancia de separación en ciclohexano cae dentro de los  $17 \text{ \AA}$  para el 43% de todos los pares catión-electrón y de los  $32 \text{ \AA}$  para el 87%. En un trabajo

presentado en esta Reunión, se encuentra totalmente satisfactorio un valor de separación media de  $\bar{r}_m \sim 30 \text{ Å}$ . Es importante notar que para  $\sigma = 3 \text{ Å}$  se calcula un límite para la aplicabilidad de la Ec. de Smoluchowski de  $\bar{r}_0 = 18,5 \text{ Å}$  y  $\sigma = 12 \text{ Å}$  daría  $\bar{r}_0 = 37 \text{ Å}$ .

Hummel<sup>11</sup> ha tratado el problema de la recolección aplicando una ecuación derivada por Monchick<sup>12</sup> a partir de la ecuación de Smoluchowski para calcular la probabilidad de que la neutralización de un par catión-electrón de separación inicial  $r$  tenga lugar en presencia de un recolector. El cálculo de  $G_s$ , rendimiento de electrones o cationes del solvente recolectados, para una concentración de recolector dada  $C_s$  requiere, como en el tratamiento de Freeman, (1) un espectro de deposición de energía (o de energía electrónica), (2) una relación entre deposición de energía y distancia de separación catión-electrón, y (3) asignación de un valor a un parámetro  $\alpha = k / (D_+ + D_-)$  en el cual  $k$  es la velocidad específica de la reacción de recolección. Se obtuvo una concordancia razonable con los resultados experimentales para varios recolectores en ciclohexano ajustando  $\alpha$  y usando una de las dos relaciones empíricas existentes entre deposición de energía y distancia media de separación (se supuso una distribución Gaussiana de separaciones para cada energía). Las dos relaciones energía-distancia usadas han dado buen resultado en cálculos de dependencia de  $G_{fi}$  con la temperatura para varios líquidos. En una de esas dos relaciones, la distancia media de separación es constante y de  $\sim 62 \text{ Å}$  para energías de hasta 80 eV y luego crece monótonamente con la energía. En la otra relación la distancia crece monótonamente con la energía en todo el rango. Para ambas relaciones, las distancias de separación son considerablemente mayores que las de Freeman correspondientes a la misma energía.

Del tratamiento de Hummel se obtienen dos resultados importantes. Primero, para valores pequeños de  $C_s$  la ecuación teórica de recolección se reduce a  $G_s - G_{fi} \propto \sqrt{C_s}$ , lo que coincide con los valores experimentales. Segundo, los valores de  $\alpha$  para buenos recolectores de electrones son 17 a 34 veces mayores que los valores de  $\alpha_+$  correspondientes a buenos recolectores de cationes. Suponiendo que las reacciones recolectoras sean contro-

ladas por la difusión, y con  $\alpha_e/\alpha_+ = 32$ , resultaría, por ejemplo  $R_e(D_s + D_e) / R_+(D_s + D_+) = 32$ . Suponiendo los radios de reacción aproximadamente iguales, es decir  $R_e \approx R_+$ , y, en ciclohexano,  $D_+ \approx D_s / 4$ , se calcula  $D_e \approx 40 D_s$ . Usando  $D_s = 2,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$  para un recolector típico, resulta  $\mu_e = 0,04 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ seg}^{-1}$  que es 5 veces menor que el valor recientemente medido<sup>8</sup>.

La cinética de la neutralización catión-electrón ha sido analizada por Mozumder mediante la aproximación de "difusión prescripta" a la solución de la ecuación de Smoluchowski<sup>13</sup>. La solución da la probabilidad de que un par catión-electrón con una separación inicial  $r$  permanezca sin neutralizar al tiempo  $t$  y se reduce a la ecuación de Onsager, Ec.III, para tiempo infinito. Para calcular la dependencia temporal del proceso de neutralización en un líquido irradiado con energías altas a  $T = 293^\circ\text{K}$ , se supuso una distribución Gaussiana de las distancias de termalización catión-electrón con un valor medio de  $r_m = 80\text{\AA}$  y una dispersión de  $20\text{\AA}$ , ya que una distribución de este tipo, tal como la de Hummel, habría probado ser apropiada para calcular la influencia de la temperatura sobre  $G_{fi}$  en hexano<sup>6</sup>. Con  $\epsilon = 2,0$  y  $(\mu_+ + \mu_e) = 1,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ , se calculó  $\tau_m = 6 \text{ nseg}$  como el tiempo al cual el 50% de todos los pares catión-electrón permanecen sin neutralizar. Usando el valor  $\mu_e = 0,2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ seg}^{-1}$  medido<sup>8</sup> se obtiene  $\tau_m = 0,045 \text{ nseg}$ . En un trabajo no publicado, Mozumder ha demostrado que para tiempos grandes ( $t/\tau_m \gg 1$ ) la fracción de pares iónicos que permanece sin neutralizar se hace proporcional a  $t^{-1/2}$ , como se observó en experimentos recientes<sup>14,15</sup>. Asimismo, mediante la transformación de Laplace se ha obtenido una ecuación de recolección que se reduce a  $G_s \cdot G_{fi} \propto \sqrt{C_s}$  para valores de  $C_s$  pequeños.

#### Estudios de Recolección; Una Ecuación Empírica

Schuler y colaboradores han usado una aproximación empírica al problema de los procesos iónicos radioinducidos en líquidos de baja constante dieléctrica. Los resultados satisfacen la ecuación para un gran número de recolectores de cationes y electrones en hexano y ciclohexano<sup>16</sup>.  $G_{gi}$  indica el rendimiento de pares geminados catión-electrón y  $d$  es un parámetro que está re

lacionado con el de Hummel pero no es el mismo. Los otros símbolos han sido definidos ya.

$$\underline{G}_s = \underline{G}_{fi} + \underline{G}_{gi} \sqrt{\alpha \underline{C}_s} / (1 + \sqrt{\alpha \underline{C}_s}) \quad (X)$$

El parámetro  $\alpha$  es  $\alpha = k \tau$ , donde  $k$  es la velocidad específica de recolección y  $\tau$  es un tiempo de neutralización característico de la distribución catión-electrón tal que  $\tau = 1/(\mu_+ + \mu_e)$ . La Ec.X se reduce a  $\underline{G}_s = \underline{G}_{fi} + \underline{G}_{gi} \sqrt{\alpha \underline{C}_s}$  para pequeños valores de  $\underline{C}_s$ , lo que está de acuerdo con la experiencia, y la extrapolación de resultados experimentales para varios recolectores hasta  $\underline{C}_s = 0$  da  $\underline{G}_{fi} \approx 0,10$  que concuerda con resultados de estudios de conductividad. Extrapolando  $(\underline{G}_s - \underline{G}_{fi})^{-1}$  en función de  $\underline{C}_s^{-1/2}$  se obtiene  $\underline{G}_{gi} = 3.8$ . El rendimiento total de pares iónicos,  $\underline{G}_{fi} + \underline{G}_{gi} = 3.9$ , corresponde a una energía promedio por par iónico,  $\underline{W}$ , próxima al valor correspondiente a la fase gaseosa.

Para buenos recolectores de electrones  $\alpha_e \approx 16 M^{-1}$ , y para  $\underline{C}-C_3 D_6$  en su calidad de recolector de cationes,  $\alpha_+ = 0,4 M^{-1}$ . Suponiendo que las reacciones de recolección son controladas por difusión con  $\underline{R}_e \approx \underline{R}_+$  y  $\underline{D}_+ \approx \underline{D}_s/4$  en ciclohexano, se obtiene  $\underline{D}_e \approx 50 \underline{D}_s$ . Así con  $\underline{D}_s = 2.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$  para un recolector típico, resulta  $\mu_e = 0,05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ , que es 4 veces menor que una determinación reciente<sup>8</sup>.

En un estudio muy interesante<sup>17</sup>, se determinó el rendimiento  $\underline{G}_s$  de cationes de ciclohexano recolectados por una concentración fija de  $\underline{C}-C_3 D_6$  en función de la concentración de  $CCl_4$ , que es un eficiente recolector de electrones, existente en la solución. Para cada concentración de  $\underline{C}-C_3 D_6$ ,  $\underline{G}_s$  aumenta con la concentración de  $CCl_4$  y alcanza una meseta para altas concentraciones de  $CCl_4$  (0,1 - 1,0 M). Tal comportamiento se atribuye a la conversión, por reacción con  $CCl_4$ , del electrón de un par geminado catión-electrón en un anión de movilidad considerablemente menor que la del electrón. De esta manera, el tiempo de neutralización para tal par iónico geminado aumenta, y la probabilidad de recolección del catión también aumenta por este motivo. Aunque a concentraciones de  $CCl_4$  correspondientes a la de la obtención de la meseta, no todos los electrones existentes son recolectados, parece que para esas concentraciones:

(1) la recolección de cationes tiene lugar casi completamente a partir de pares catión-anión, y (2) los restantes pares catión-anión tienen tiempos de neutralización tan cortos que su aumento por conversión al anión no incrementa apreciablemente la recolección del catión para esa concentración particular de  $\underline{c} - C_3D_6$ .

En ausencia de  $CCl_4$ , la influencia de la concentración de  $\underline{c} - C_3D_6$  sobre  $\underline{G}_s$  está de acuerdo con la Ec. X para  $\alpha_+ = 0,4 M^{-1}$ . La relación de los valores de meseta de  $\underline{G}_s$  (para grandes concentraciones de  $CCl_4$ ) con la concentración de  $\underline{c} - C_3D_6$  satisface también la Ec. X pero con  $\alpha_+ = 6,8 M^{-1}$ . Para recolección de cationes a partir de pares catión-electrón,  $\alpha_+ = k_+ \tau \alpha_+ / (\mu_+ + \mu_e)$ ; para recolección de cationes a partir de pares catión-anión  $\alpha_+ = k_+ \tau' \alpha_+ / (\mu_+ + \mu_-)$  en la cual  $\mu_-$  indica la movilidad aniónica. De este modo se obtiene la Ec. XI para el mismo<sup>18</sup>

$$17 = \alpha'_+ / \alpha_+ = \tau' / \tau = (\mu_+ + \mu_e) / (\mu_+ + \mu_-) \quad (XI)$$

$$\mu_+ = 0.25 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ and } \mu_- = 0.36 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

A partir de la Ec. XI, se obtiene  $\mu_e = 0,010 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ seg}^{-1}$  comparable con el valor experimental<sup>8</sup>  $\mu_e = 0,2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ . Obviamente, los problemas subsisten.

A partir de la Ec. X se deduce que  $(1 + \sqrt{\alpha_e \underline{C}_s})^{-1}$  representa la fracción de pares geminados catión-electrón que se neutralizan, es decir, cuyos electrones no son recolectados por un recolector de electrones presente en la concentración  $\underline{C}_s$ . Así, siendo  $\underline{f}(\underline{t}) \underline{dt}$  la fracción de todos los pares geminados catión-electrón para los cuales el tiempo de neutralización está comprendido entre  $\underline{t}$  y  $\underline{t} + \underline{dt}$  se obtiene la Ec. XII<sup>19</sup>.

$$(1 + \sqrt{\alpha_e \underline{C}_s})^{-1} = \int_0^{\infty} e^{-k_e \underline{C}_s \underline{t}} \underline{f}(\underline{t}) \underline{dt} \quad (XII)$$

Hummel<sup>18</sup> ha señalado que la Ec. XII corresponde a una transformación de Laplace inversa de la cual puede obtenerse  $\underline{f}(\underline{t})$ . De más interés es  $\int_0^{\infty} \underline{f}(\underline{t}) \underline{dt}$ , que da la fracción  $\underline{E}_t$  de pares catión-electrón geminados que permanecen sin neutralizar y, por lo tanto, que pueden ser observados experimentalmente al tiempo  $\underline{t}$ .

El resultado se da en la Ec. XIII

$$F_t = \int_0^\infty f(t) dt = e^{(k_e t / \alpha_e)} \operatorname{erfc}(k_e t / \alpha_e)^{1/2} \quad (\text{XIII})$$

Como  $\alpha_e = k_e \tau$ , se tiene  $k_e t / \alpha_e = t / \tau$ . Para  $t / \tau \gg 1$ , la Ec. XIII se reduce a la Ec. XIV:

$$F_t(t \gg \tau) = (\alpha_e / \pi k_e t)^{1/2} = (\tau / \pi t)^{1/2} \quad (\text{XIV})$$

Para tiempos largos ha sido observada<sup>15</sup> una dependencia de este tipo entre la concentración de pares catión-electrón no neutralizados y  $t^{-1/2}$ .

Se ha demostrado<sup>19</sup> que las Ecs. XIII y XIV describen el decaimiento geminado de aniones de difenilo para  $G \approx 0$  a 900 nseg a partir de un  $G$  inicial igual a 0,93 inmediatamente después de aplicar un pulso de electrones de 3 MeV de 12 nseg de duración a una solución 0,1 M de difenilo en ciclohexano<sup>14</sup> (valores de  $G$  obtenidos restando  $G_{fi} = 0,12$  del rendimiento aniónico medido). El valor de  $G = 0,2$ , obtenido 100 nseg después del pulso<sup>14</sup>, fue utilizado en una forma modificada de la Ec. XIV para calcular  $k_e$ <sup>19</sup>. Debido a que lo que se observa es el decaimiento de los pares geminados catión-anión, en la Ec. XIV debe usarse  $\tau'$  de la Ec. XI en lugar de  $\tau$ ; la Ec. XIV queda entonces  $F_t = (\tau' / \pi t)^{1/2} = (17 \tau / \pi t)^{1/2} = (17 \alpha_e / \pi k_e t)^{1/2}$ .

Con  $\alpha_e = 15 \text{ M}^{-1}$  para fenilbenceno como recolector de electrones,  $t = 100 \text{ nseg}$ , y  $F_t = 0,2/3,8$ , se calculan valores de  $\tau = 0,05 \text{ nseg}$  y  $k_e = 3,0 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ . Con tales valores, de la Ec. XIII se obtiene  $\tau_m = 0,03 \text{ nseg}$  como valor del tiempo para el cual el 50% de los pares geminados catión-electrón permanecen sin neutralizar (es decir,  $f_t \approx 0,5$ ). Debe notarse que el valor obtenido para  $k_e$  es 30 a 50 veces mayor que los valores para reacciones controladas por difusión de átomos y moléculas en ciclohexano.

#### Estudios de Conductividad

Los primeros estudios de conductividad inducida por radiaciones en líquidos de baja constante dieléctrica, junto con otros datos, sugirieron que  $G_{fi}$  aumenta al aumentar la constan-

te dieléctrica del líquido<sup>20</sup>. Tal correlación es la que se espera de la ecuación de Onsager (Ec.III), por sí sola; a medida que  $\epsilon$  aumenta, la probabilidad de escape para cada distancia de separación  $r$  crece. Sin embargo, mediciones posteriores<sup>21,22</sup> han demostrado que otros factores, tales como la estructura molecular, pueden ser muy importantes en la determinación de  $G_{fi}$ , probablemente por sus efectos sobre la función de distribución para distancias de separación catión-eléctron. Por ejemplo,  $G_{fi} = 0,86$  en neopentano<sup>21</sup> comparado con  $G_{fi} = 0,13$  en hexano<sup>21</sup>, aún cuando las densidades difieren en sólo 8% y las constantes dieléctricas difieren en menos del 4%.

En el curso de la determinación de  $G_{fi}$  en neopentano, Tewari y Freeman<sup>22</sup> notaron que inmediatamente después de un pulso de radiación de 0,6 mseg la corriente creció rápidamente hasta un máximo y decayó luego rápidamente para dar una curva corriente vs. tiempo del tipo observado en hexano, para el cual no se observa tal máximo sobre la curva normal. Con neopentano al que se agregó un recolector de electrones, no fue observado dicho máximo (es decir, el comportamiento del gráfico corriente vs. tiempo fue similar al del hexano) y  $G_{fi}$  se redujo, pero a un valor todavía 4 veces mayor que para hexano. Los autores atribuyeron el máximo a un electrón de alta movilidad en neopentano que es rápidamente convertido en anión al ser atrapado por una impureza recolectora de electrones, probablemente oxígeno. Los resultados sugirieron una correlación entre la magnitud del máximo sobre la curva normal (o la movilidad electrónica) y  $G_{fi}$ . La existencia de tal correlación fue apoyada por determinaciones posteriores de  $G_{fi} \approx 5$  para argón líquido a  $-186^\circ$  (en el cual el electrón es cuasi-libre o localizado) y por la observación de un máximo en la curva de corriente vs. tiempo aproximadamente 40 veces mayor que el observado en neopentano<sup>22</sup>.

El valor de  $G_{fi} \approx 5$  para argón líquido indica que en este medio esencialmente todos los electrones escapan de sus cationes hermanos. Los resultados de Klassen y Schmidt<sup>23</sup> apoyan a esta conclusión. Para bajas dosis por unidad de tiempo de rayos X aplicadas a argón líquido, la representación gráfica de la corriente en función del potencial alcanza un valor constante a

alrededor de  $10 \text{ kv cm}^{-1}$ . Este hecho, y su dependencia de la dosis por unidad de tiempo, indican que la corriente compite solamente con la neutralización homogénea de pares iónicos. De los valores de la corriente de saturación por unidad de dosis horaria se obtiene  $G_{fi} = 4,4$ , que corresponde a  $W = 23 \text{ eV}$ , en buen acuerdo con los valores correspondientes a la fase gaseosa.

Minday, Schmidt y Davis<sup>24</sup> han publicado movilidades de electrones en hexano, determinadas por una técnica de fotoemisión, en el rango  $0,1 - 1,0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ . Conrad y Silverman<sup>25</sup> han obtenido resultados compatibles con los de Minday y colaboradores<sup>24</sup> en el estudio de la conductividad transitoria que sigue a un pulso de radiación de 25 nseg en hexano. Se observó una especie de alta movilidad con decaimiento de primer orden (con una vida media de 50 nseg, que disminuía con el aumento de la concentración de oxígeno) que daba origen a una especie de baja movilidad con decaimiento lento de segundo orden. Los resultados son compatibles con una movilidad aniónica para la especie de vida larga para la cual se calcula  $G = 0,11$  (prácticamente igual al valor para  $G_{fi}$  obtenido en otros estudios). Los autores llegan a la conclusión de que la especie de vida corta es un electrón que se convierte en anión por atrapamiento, probablemente por oxígeno, y con  $G = 0,11$  calculan  $\mu_e = 0,22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ .

Schmidt y Allen<sup>26</sup> han confirmado la observación del máximo en la curva corriente-tiempo para neopentano y en un trabajo muy reciente<sup>8</sup> han tenido éxito al medir las movilidades electrónicas correspondientes a tales máximos para gran número de líquidos. En general, pero con algunas excepciones, se encuentra que  $\mu_e$  aumenta con  $G_{fi}$ . Algunos de los resultados de movilidad de Schmidt y Allen<sup>8</sup>, figuran junto con los del argón líquido, en la siguiente tabla:

| Líquido                                        | $\mu_e (\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ seg}^{-1})$ | $G_{fi}$ |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------|
| Ar                                             | 475 <sup>27</sup>                                     | 4.4      |
| $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$                     | 93                                                    | 0.74     |
| $(\text{CH}_3)_4\text{C}$                      | 50                                                    | 0.86     |
| $\underline{\text{c}}\text{-C}_6\text{H}_{12}$ | 0.2                                                   | 0.15     |
| $\underline{\text{n}}\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | 0.2                                                   | 0.13     |

Los líquidos de la tabla fueron elegidos con fines ilustrativos. Ha sido incluida una excepción a la correlación de  $\mu_e$  con  $G_{fi}$ ; tal excepción es atribuible a la presencia de trazas de una impureza recolectora de electrones en el neopentano. La correlación aparente entre  $G_{fi}$  y  $\mu_e$  sugiere que las mismas especies o centros del solvente están incluidos en la termalización o atrapamiento de <sup>(1)</sup> los electrones subvibracionales con energía inicial cercana a 0,4 eV<sup>6</sup> y (2) los electrones cuasi-libres que en las mediciones de movilidad, presentan velocidad de deriva pequeña en comparación con la velocidad térmica. Así, para un solvente particular el camino libre medio  $\sigma$  puede ser el mismo para ambos procesos. En tal caso, un valor de  $\sigma$  alto da como resultado valores altos de  $\mu_e$  y  $r_m$  (distancia media de termalización catión-electrón), y por lo tanto un valor también alto de  $G_{fi}$ .

Resulta de particular interés la observación de Schmidt y Allen<sup>8</sup> de un valor de  $\mu_e = 0,2$  en pentano constante hasta  $1,4 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$ , que es la máxima intensidad de campo eléctrico usada. Tal resultado indica que en pentano  $E_0 > 1,4 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$  con lo cual se obtiene  $r_0 < 72 \text{ Å}$  y  $\sigma < 45 \text{ Å}$  (ver Ec.VIII). En consecuencia, un modelo de difusión basado en la ecuación de Smoluchowski puede ser aplicable al proceso de neutralización geminada en líquidos tales como el pentano, hexano y ciclohexano, en los cuales  $\mu_e < 1,0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ . En cambio, el modelo no es aplicable a argón líquido, para el cual  $E_0 \sim 400 \text{ V cm}^{-1}$ , <sup>27</sup> y, por lo tanto,  $r_0 \sim 1500 \text{ Å}$  y  $\sigma \sim 4600 \text{ Å}$  (evidentemente, ésta es una falla del criterio simple expresado por la Ec.VIII). Parece también muy poco probable que el modelo sea aplicable a neutralización geminada en líquidos tales como  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$  y  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ .

Es posible llegar a una ecuación para la movilidad electrónica en líquidos que, a pesar de basarse en un modelo excesivamente simplificado, permite obtener algunas conclusiones interesantes. Supongamos que un electrón, durante su permanencia en una trampa por un tiempo  $\underline{t}_t$ , tiene deriva despreciable. Entonces, si el tiempo de deriva y la velocidad promedio de deriva entre trampas como electrón cuasi-libre son  $\underline{t}_d$  y  $\underline{v}_d$ , respectivamente, resulta  $\underline{s}_d = \underline{v}_d \underline{t}_d$  y la velocidad de deriva medida está dada por  $\underline{v}_d \underline{t}_d / (\underline{t}_d + \underline{t}_t)$ . Si  $\underline{v}_d$  es pequeña comparada con la velocidad térmica, las Ec. V y VI dan  $\underline{v}_d = \underline{E} e \sigma / \sqrt{12 kT m_e}$ . En consecuencia,  $\underline{v} = \underline{E} e \sigma \phi / \sqrt{12 kT m_e}$  en la cual  $\phi = \underline{t}_d / (\underline{t}_d + \underline{t}_t)$ , y la movilidad está dada por la Ec. XV, con  $\underline{\nu}_e$  en unidades de  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{seg}^{-1}$  y  $\sigma$  en Å.

$$\underline{\nu}_e = e \sigma \phi / \sqrt{12 kT m_e} = 0.75 \sigma \phi \quad (\text{XV})$$

Aún para el pequeño valor de  $\sigma = 3\text{Å}$  supuesto originalmente por Williams<sup>5</sup> para ciclohexano, se obtiene de la Ec. XV  $\underline{\nu}_e \approx 2 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{seg}^{-1}$  para  $\phi = 1$  (es decir, para un electrón cuasi-libre en ciclohexano). Así para  $\sigma = 3 \text{ Å}$ , el valor medido de  $\underline{\nu}_e = 0.2 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{seg}^{-1}$  requiere  $\phi \approx 0.1$ , es decir, el electrón pasa el 90% de su tiempo en trampas y el 10% del mismo moviéndose entre trampas. Tal resultado sugiere que un modelo similar al utilizado para semiconductores puede ser aplicable a líquidos tales como el pentano, el hexano y el ciclohexano, para los cuales  $\underline{\nu}_e < 1.0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{seg}^{-1}$ . Sin embargo, como indicó Harold Schwarz en esta Reunión, tal conclusión puede no ser correcta si se utiliza la masa efectiva del electrón para  $\underline{m}_e$  en la Ec. XV.

Con  $\underline{\nu}_e = 50 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{seg}^{-1}$  para  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$  y  $\underline{\nu}_e = 93 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{seg}^{-1}$  para  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  si se calculan, mediante la Ec. XV, los valores para  $\sigma$  de 67 Å y 124 Å, respectivamente, para  $\phi = 1.0$ . Tales valores sugieren que en estos líquidos el electrón puede ser cuasi-libre durante gran parte, y tal vez todo el tiempo. Con la Ec. VIII se calculan  $\underline{E}_0 = 10^5 \text{ V cm}^{-1}$  y  $\underline{r}_0 = 90 \text{ Å}$  para  $\sigma = 67 \text{ Å}$   $\underline{E}_0 = 5 \times 10^4 \text{ V cm}^{-1}$  y  $\underline{r}_0 = 120 \text{ Å}$  para  $\sigma = 124 \text{ Å}$ . En consecuencia, para  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$  y  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  parece improbable que la neutralización geminada se pueda describir mediante modelos

basados en la Ec. de Smoluchowski o que la recolección pueda ser descripta mediante la ecuación empírica X aplicable para el hexano y el ciclohexano. Los mayores valores de  $\underline{G}_{fi}$  para  $(CH_3)_4C$  y  $(CH_3)_4Si$  implican una mayor  $\underline{r}_m$ . Si la única otra consecuencia de una  $\underline{r}_m$  grande fuese un  $\tau$  mayor, entonces podría esperarse la aplicabilidad de la Ec. X, pero con  $\alpha_e$  mayor, para un recolector dado, que el que se encuentra para el ciclohexano. Sin embargo, parece darse el caso opuesto. Con los datos de Rząd y Warman<sup>28</sup> puede calcularse un valor de  $\alpha_e \approx 9,2 \text{ M}^{-1}$ , para  $CH_3Br$  como recolector de electrones en iso-octano, para el cual  $\underline{G}_{fi} = 0,33$ <sup>21</sup>; en ciclohexano (con  $\underline{G}_{fi} = 0,15$ )  $\alpha_e = 15,4 \text{ M}^{-1}$ , para  $CH_3Br$ . Así aunque el mayor  $\underline{G}_{fi}$  en iso-octano implica una mayor  $\underline{r}_m$ , el menor  $\alpha_e$  indica un  $\tau$  menor. Tal resultado sugiere una falla de la Ec. de Smoluchowski, al menos para el iso-octano. Parece entonces, que el éxito de los actuales modelos y ecuaciones para el análisis cuantitativo de los procesos iónicos inducidos por radiaciones en líquidos de baja constante dieléctrica pueden haber sido resultados fortuitos debidos a la elección de hexano y ciclohexano y pueden estar limitados a líquidos con  $\mu_e < 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ .

Taub y Gillis<sup>15</sup> han publicado un trabajo que tiene relación directa con los resultados y las implicaciones de los estudios de conductividad y recolección. Luego de aplicar un pulso de radiación de 1  $\mu\text{seg}$  a escualeno (p.f.  $\sim 193^\circ\text{K}$ ) a temperaturas en el rango de 108 a  $203^\circ\text{K}$ , se observa un espectro de absorción en el infrarrojo cercano que es similar al identificado para electrones atrapados en vidrios de alcanos a  $77^\circ\text{K}$ . En presencia de recolectores de electrones, se reducen tanto la intensidad cuanto el tiempo de decaimiento. Por lo tanto, la absorción se atribuye a un electrón para el cual se calcula  $\underline{G} = 0,6$  luego del pulso a  $133^\circ\text{K}$ . El comportamiento del decaimiento es característico de la neutralización geminada. La densidad óptica recíproca es aproximadamente lineal respecto de  $\underline{t}^{1/2}$ , y  $\underline{t}_{1/2}$  (tiempo observado para que la densidad óptica inicial decaiga 50%) es independiente de la dosis. Cuando la temperatura se aumenta de  $108^\circ\text{K}$  a  $203^\circ\text{K}$ ,  $\underline{t}_{1/2}$  decrece de 4  $\text{mseg}$  a  $< 2 \text{ } \mu\text{seg}$ . Es de particular interés la observación del mismo espectro de absorción e igual  $\underline{t}_{1/2}$  (a  $123^\circ\text{K}$ ) en 3 metil-octano,

y en escualeno, aunque las viscosidades difieren en un factor de  $10^{10}$ . Como fue notado por los autores, los resultados excluyen la migración de electrones por difusión estructural y sugieren un modelo de tipo semiconductor en el cual esencialmente toda la migración es de electrones cuasi-libres entre trampas en las cuales queda ligado por una energía de activación de 0,1-0,2 eV.

#### Soluciones Acuosas

Está escrito que el dios o dioses de la química de radiaciones del agua han dicho, "Háganse racimos con ciertas características y de allí surgirá toda la química de radiaciones del agua". Recientemente, si puedo tomar prestado de San Agustín, y no me refiero al Dr. A.O.Allen, al menos dos especialistas en química de radiaciones han reservado para sí mismos un lugar muy especial en el infierno de la química de radiaciones del agua. Uno de ellos ha decidido cuestionar la misma existencia de los racimos y ambos han preguntado ¿si es que existen los racimos, qué precedió a los mismos?

Hamill (comunicación privada) ha estudiado la eficiencia de un gran número de recolectores de electrones, en concentraciones cercanas a la molar, para la supresión del rendimiento de hidrógeno molecular,  $g(H_2) = 0,45$ , en la radiólisis de agua. Este autor encuentra una buena correlación entre esas eficiencias y las de recolección de electrones móviles en vidrios de alcano irradiados a 77°K. Sin embargo, no hay correlación con las velocidades específicas de reacción con el electrón hidratado. Hamill argumenta, por lo tanto, que a las altas concentraciones de recolector para las cuales  $g(H_2)$  es nulo, el recolector reacciona con los electrones antes de la hidratación, supone que tales electrones son similares a los electrones móviles en un vidrio de alcano a 77°K y se refiere a ellos como electrones "secos". Hamill también ha supuesto que ciertos resultados sugieren la existencia de reacciones de un agujero positivo "seco" en el agua, es decir,  $H_2O^+$  ó  $H_3O^+$ , anteriores a la relajación dieléctrica o hidratación. Por ejemplo, el  $G(Cl_2^-)$  obtenido en soluciones acuosas de  $Cl^-$  se atribuye a oxi-

dación del  $\text{Cl}^-$  por el agujero "seco", seguido de la formación del complejo con  $\text{Cl}^-$ .

En el trabajo de J.W.Hunt expuesto por H.E.Johns en esta Reunión se observan efectos similares. Hunt y colaboradores estudiaron la efectividad de un gran número de sustancias, a concentraciones cercanas a la molar, para la supresión de la absorción del electrón hidratado observada dentro de los 20 pseg posteriores al pulso de radiación. No hay correlación de los resultados con las velocidades específicas de reacción del electrón hidratado. Se ha sugerido que los recolectores están reaccionando con los electrones antes de su hidratación y que las reacciones pueden estar relacionadas con las de los electrones "secos" postulados por Hamill. Independientemente de qué mecanismos precisos se invoquen, los resultados de Hunt demuestran inequívocamente la intercepción de los recolectores por un precursor del electrón hidratado.

#### Conclusión

Pienso que es evidente que se han realizado considerables progresos en 25 años de investigación sobre los procesos primarios en efectos de las radiaciones. Resulta igualmente claro que queda mucho interesante por hacer aún en esta área.

## REFERENCIAS

1. E.J.Hart y J.W.Boag, J.Am.Chem.Soc., 84, 4090 (1962).
- 2.\*Informes de técnicas y resultados preliminares por M.J. Bronskill y J.W.Hunt, J.Phys.Chem., 72, 3762 (1968) y M.J.Bronskill, R.K.Wolff y J.W.Hunt, J.Phys.Chem., 73, 1175 (1969)
3. A.O.Allen y A.Hummel, Discussions Faraday Soc., 36, 95,(1963); G.R.Freeman, J.Chem.Phys., 39, 988 (1963)
4. J.P.Guarino, M.R.Ronayne y W.H.Hamill, Radiation Res., 17, 379 (1962).
5. F.Williams, J.Am.Chem.Soc., 86, 3954 (1964); F.Williams, J.Chem.Phys., 48, 4077, (1968).
6. A.Mozumder y J.L.Magee, J.Chem.Phys., 47, 939 (1967).
7. L.Onsager, Phys.Rev., 54, 554 (1938).
8. Comunicación privada de A.O.Allen y W.F.Schmidt (J.Chem.Phys. en prensa).
9. G.R.Freeman, J.Chem.Phys., 46, 2822 (1967); K.N.Jha y G.R.Freeman, J.Chem.Phys., 51, 2846 (1969).
10. D.E.Lea, "Actions of Radiations on living cells", Cambridge University Press, New York, N.Y., 1955.
11. A.Hummel, J.Chem.Phys., 48, 3268 (1968).
12. L.Monchick, J.Chem.Phys., 24, 381, (1956).
13. A.Mozumder, J.Chem.Phys., 48, 1659 (1968).
14. J.K.Thomas, K.Johnson, T.Klippert y R.Lowers, J.Chem.Phys., 48, 1608 (1968).
15. I.A.Taub y H.A.Gillis, J.Am.Chem.Soc., 91, 6507 (1969).
16. J.M.Warman, K.-D.Asmus, y R.H.Schuler, Advances in Chemistry Series, N°82, American Chemical Society, Washington.D.C., 1968, p.25; J.Phys.Chem., 73, 931 (1969)
17. S.J.Rzad, R.H.Schuler, y A.Hummel, J.Chem.Phys., 51, 1369 (1969).
18. A.Hummel, J.Chem.Phys., 49, 4840 (1968).
19. S.J.Rzad, P.P.Infelta, J.M.Warman, y R.H.Schuler, J.Chem.Phys., 50, 5034 (1969) (trabajo completo en prensa).(J.Chem.Phys.)
20. G.R.Freeman y J.M.Fayadh, J.Chem.Phys., 43, 86, (1965).
21. W.F.Schmidt y A.O.Allen, Science, 160, 301 (1968); J.Chem.Phys., 52, 2345 (1970).

22. P.H.Tewari y G.R.Freeman, J.Chem.Phys., 49, 954 (1963); J.Chem.Phys., 49, 4394 (1968); J.Chem.Phys., 51, 1276 (1969)
23. N.V.Klassen y W.F.Schmidt, Can J.Chem., 47, 4286 (1969).
24. R.M.Minday, L.D.Schmidt, y H.T.Davis, J.Chem.Phys., 50, 1473 (1969).
25. E.E.Conrad y J.Silverman, J.Chem.Phys., 51, 450 (1969).
26. W.F.Schmidt y A.O.Allen, J.Chem.Phys., 50, 5037 (1969).
27. L.S.Miller, S.Howe, y W.E.Spear, Phys.Rev., 166, 871 (1968).
28. S.J.Rzad y J.M.Warman, J.Chem.Phys., 49, 2861 (1968).

## PRIMARY PROCESSES: WHAT WE KNOW

A. O. Allen

Brookhaven National Laboratory, U.S.A.

The word "primary" would appear to have a simple straight forward meaning, clear to all. Nevertheless, among the scientists of various disciplines who have approached the complicated subject of radiation effects, the word has been used in quite different ways. To the geneticist the primary effect seems to be the breakage of chromosomes during cell replication; to other radiobiologists the formation of free radicals or other chemical reactions in the cell; to the chemist the succession of energized states that precede the establishment of new chemical species. In fact, the energizing of matter by radiation is followed by a bewilderingly complex series of events taking place on an increasing series of time scales. Various scientists are interested in events occurring on different time scales-nanoseconds to milliseconds for the chemist, minutes to years for many biologists. In Figure 1 the time intervals characteristic for various types of radiation effects are plotted on a logarithmic scale. For reference, the scale is somewhat extended in the direction of long times. When such a scale is presented, a point which should impress us is the complexity of events which may be comprehended within a small fraction of the total manifold, once we look at time in terms of its logarithm. For example, the factor of about 30 between man's life expectancy and the time elapsed since the age of

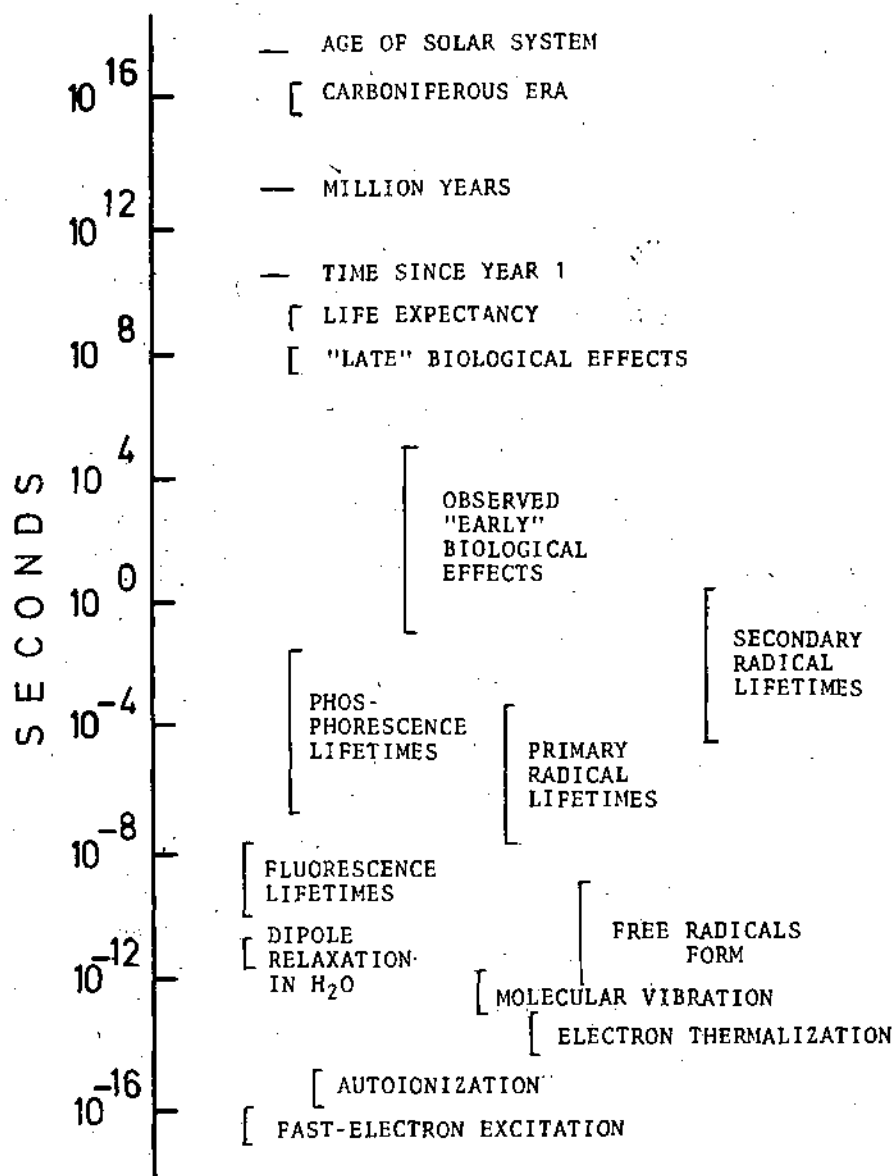


Figure 1.

Characteristic time intervals required for various processes to manifest themselves.

Jesus Christ covers a multitude of events and changes which comprise most of our present cultural traditions, yet on the grand panorama of time scales which the physicist presents to us, this is but a minor space.

The effect of high energy radiation such as x rays on matter occurs through the agency of fast-moving electrons, which transfer energy to molecules in times of the order of  $10^{-16}$  sec. The connection between the passage of such an electron through a chromosome (for example), and the breaking of this chromosome in the subsequent mitosis, may seem simple and natural to some. Perhaps it does not appear quite so inevitable if we look at the matter from the viewpoint of the rapidly moving electron.

Although it may seem a little strange for an electron to have a viewpoint, nevertheless, the anthropomorphism implied in this concept pervades atomic physics today and in fact always has played a strong role in development of physical science. Of course everybody knows that molecules do not really become excited--it is the scientists that become excited. Despite the quantum theory, which certainly shows that the analogy with human perception is not as clear as was formerly supposed, experimental physicists today commonly speak of electrons in an atom as "seeing the moving charge", becoming "excited" and "taking" energy from that of the moving charge.

The moving charge "sees" the chromosome and deposits some energy in it, which presumably results in the break. Yet looking at the time scales we see that the break is as remote in time from the viewpoint of the electron as the origin of the universe is to us. This comparison simply emphasizes the great complexities which may lie in the interval between the passage of the radiation and the effect, which to the geneticist is regarded as the "primary" effect on his scale of interest.

Thus a review of what we know about "primary" processes becomes in effect a review of our knowledge on the succession of events which result when radiation interacts with matter. Much has been learned about the type of processes involved, while a great deal still remains unclear. By working backwards in time searching out the causes of the effects which are seen to occur

at later times, and refining experimental methods of detecting events occurring at short times, the later parts of the time scale have been worked out. Starting at the other end, the radiation physicists and spectroscopists have provided us with considerable knowledge of the distribution of amounts of energy deposited and resulting states of the matter being irradiated. The greatest obscurities seem to lie in the events immediately following the deposition of the energy--that is in the time scales lying between  $10^{-15}$  and  $10^{-10}$  seconds.

The nature of the events reviewed must inevitably depend to some extent on the nature of the material being irradiated; and, in particular, whether it exists in the gaseous, liquid, or solid state. We consider gases first, mainly because the frame of reference in which radiation effects are commonly regarded is mainly derived from a study of the behavior of gaseous molecules.

By a gas we mean a state of density low enough that interactions between molecules during the excitation event are not important. Radiation puts the molecule into excited states, the nature of which is well known for diatomic molecules, and in principle for larger and more complicated molecules. Let us briefly define some of the concepts used in describing the states and the process of their formation.

The states of highest energy lie in the *ionization continuum*. In these states an electron has separated from the molecule with more or less kinetic energy, leaving a positive ion behind which itself may be in a state of electronic excitation.

Overlying the low-energy end of the ionization continuum are a series of *super-excited or auto-ionizing states*. These states have sufficient energy to form separated ion-electron pairs but do not initially so separate because the electrons that are excited are those which are more firmly bound in the molecule. Molecules in these states may, within times of the order of  $10^{-15}$  seconds or more, convert to ionized states by rearrangement of their electronic systems, but also have a

certain probability of decomposing, or losing their energy in other ways.

The ground electronic states of most molecules are known as *singlets*; this means that all the electrons in the molecule are associated in pairs. In excited states the electrons of a pair may become separate so that their spins are no longer coordinated with each other. These states are known as *triplets*, since there are three possible relative orientations of two independent spinning electrons in a magnetic field.

The direct transition from singlet to triplet states by energy absorption is forbidden in molecules composed of low atomic number atoms, but triplet states can form by spontaneous *internal conversion* from excited singlet states, and often do in molecules of the aromatic type.

The transition from the ground state to any particular excited electronic level under the influence of radiation of the appropriate wave lengths has an inherent probability, which depends upon the nature of the particular transition in the molecule and is generally measured in terms of a quantity known as the *oscillator strength*, which is so normalized that the total oscillator strength to all transitions is equal to the number of electrons in the molecule.

All these concepts refer to the interaction of molecules with electromagnetic radiation--light or x-rays. We are really concerned more with the effect of fast charged particles. The two effects are very closely related, however, since it is the electric field of the electromagnetic radiation which is mainly responsible for the transitions to excited electronic states. Physical theory shows that to a good approximation the relative probability of formation of various states due to passage of a fast charged particle near a molecule is very simply related to the relative probability of formation by absorption of electromagnetic radiation. This relationship is known as the *optical approximation*. This approximation has proved quite serviceable in predicting in a general way the nature of the states that are formed by high energy radiation in a material, providing the absorption spectrum of this material is known.

Unfortunately the important part of the absorption spectrum for predicting effects of high energy radiation is that part which lies in the extreme vacuum ultraviolet, and is precisely the most difficult of access by experiment.

The excited states in many molecules have a short lifetime and tend to break up into fragments. The basic reason is that the energy of chemical bonds is less than the energy imparted to the electrons of the molecule in the excited states. The reduced lifetime results in the energy of a state becoming less well-defined, and the absorption lines broader, than is common in the spectra of atoms. Figure 2 shows the absorption spectrum of water vapor taken from a review article by Madame Fiquet-Fayard. A complicated series of excited states is revealed, many lying above the ionization potential of the molecule, but excitation to any of these states results in a breakup of the molecules and we see that none of these states has a really well-defined energy; all are broadened by dissociation. To determine the products formed by such dissociation processes is the business of *photochemistry*. In the particular case of water vapor, photochemical experiments have shown that most of the excited states lead to a dissociation of the molecule into the radicals H and OH, though some states lead with a certain probability to the formation of the  $H_2$  molecule and an oxygen atom, the latter probably produced in an excited singlet state.

The formation of all these excited and ionized states is known as the *physical stage* of development of the system following absorption of radiation. Next comes the *chemical stage* in which molecules break up *spontaneously* and also react with one another.

The ions nearly always enter into chemical reactions whenever they collide with a molecule of gas present. These *ion-molecule reactions* have been very extensively studied by mass spectroscopy and other methods, and are of extreme importance in determining what will be the final effects produced by the radiation.

One or more *free radicals* usually occur as products of ion-molecule reactions. Free radicals are also commonly formed in the spontaneous breakup of excited molecules and ions.

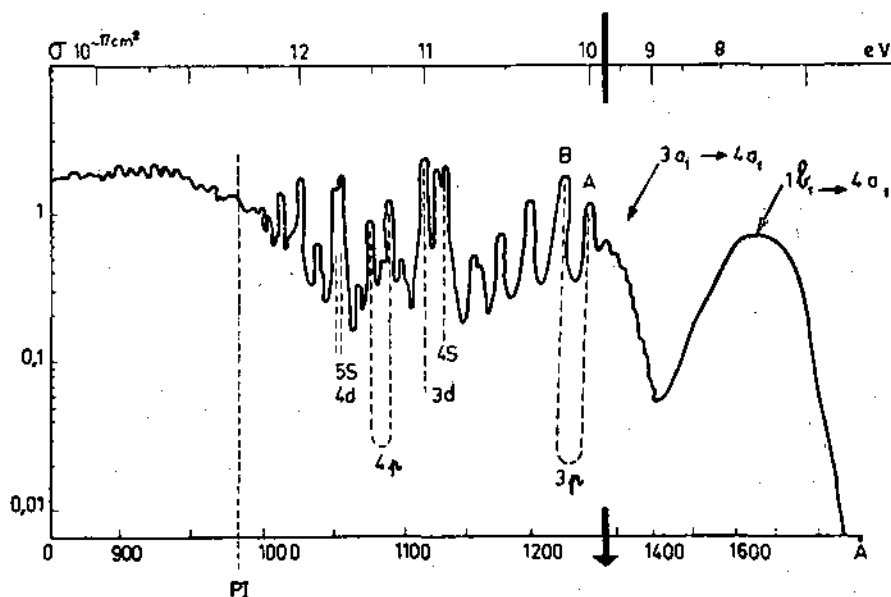


Figure 2.

Absorption spectrum of water vapor (from F. Fiquet-Fayard, in "Radiation Chemistry of Aqueous Systems", proceedings of the 19th Farhad Memorial Symposium, G. Stein, Ed., Interscience Publishers (1969)).

Another process of great importance in many cases is *electron capture*. In the process an electron attaches itself to an atom or group in a molecule forming a stable negative ion and releasing the rest of the molecule as a free radical; an example is the formation of  $\text{CH}_3$  radical and bromide ion from reaction of an electron with methyl bromide.

Positive and negative ions eventually *neutralize* each other with liberation of considerable energy, which in turn produces further fragmentation of molecules.

Thus a great many processes exist which result in molecules breaking up, with free radicals being the major products, together with some stable molecules. The actual

products observed in the end will of course depend on the chemical reactions undergone by the free radicals. These consist of reactions of active radicals with the molecules present, and eventually recombination of radicals to form larger molecules. The thoroughness with which molecules are broken up by radiation and the complexity of the subsequent reactions are such that, in the case of inorganic systems where the possible stable combinations of the atoms present are limited, it is a general rule that radiation leads to formation of all possible stable compounds of the elements present. With organic materials, of course, the number of conceivable compounds is so great that not all would be formed; nevertheless a large number of reaction products are normally expected on irradiation of any organic compound. In some cases, however, the reaction tends to concentrate at some particular bond, usually the weakest of the molecule, so that usefully high yields of some particular product may be obtainable; for example, in the radiolysis of methanol most of the product consists of ethylene glycol and hydrogen.

All these processes which occur sequentially following absorption of radiation by molecules, can be isolated and studied separately by the methods of chemical physics. Thus it is possible in principle to understand almost completely the whole course of radiolysis in a gas.

In fact the analysis is so complicated and requires so many auxiliary experiments that it has not been completely carried through for any particular case. Radiolysis of gases at or below atmospheric pressure is of little practical importance in itself, but is carried out as a useful and instructive exercise in learning to understand radiation effects.

Turning to the liquid state we must emphasize that radiation effects in liquids pose different problems than in gases and are less well understood in principle. The reason is that the nature and behavior of the excited electronic states in liquids is not as well understood in general. Perturbations of the sort that produce "pressure broadening" in gases will

cause complete degeneracy of many excited and ionized states to the point that in some liquids the notion that excitation is distinct from ionization may be meaningless. The question can be studied by photoconductivity measurements in nonpolar liquids but these are difficult and little has been done. Only in aromatic liquids where certain electronic transitions are "shielded" can the excited state concepts of the gas phase be carried over unchanged to the liquid and solid states.

The phenomena of ionization in liquids are quite different from those in gases because of the existence of initial recombination in liquids. In a gas ionization results in an electron of some energy which flies away from its parent ion. The two charged products become free of each other's influence and eventually recombination of oppositely charged species occurs at random. In liquids, however, the energy of the electron may be quickly reduced by reaction with surrounding molecules while it came. It is then immediately attracted back to the parent ion and recombines with it, and has an extremely short lifetime of its own, usually less than  $10^{-10}$  sec. This process has been called "geminate" recombination. Figure 3 shows data obtained in our laboratory on the currents induced in some saturated hydrocarbons under irradiation in the liquid state, as compared with the current that would be found from the same materials in the gaseous state. In the gas a relatively low applied voltage is sufficient to pull all the ions to the electrodes; the resulting "plateau" current is of course the basis for the measurement of radiations by ionization chambers. In liquids the currents are much less because those electrons that undergo geminate recombination do not contribute to the current. The current increases gradually with the applied field as some of the electrons, which are formed with the greatest energy, get far enough away from their parent ions so that the applied field is sufficient to detach them. The basic features of the situation were worked out by Jaffe in 1910, but the quantitative theory which he proposed for the effect failed to describe accurately the course of the current-voltage curves observed under gamma

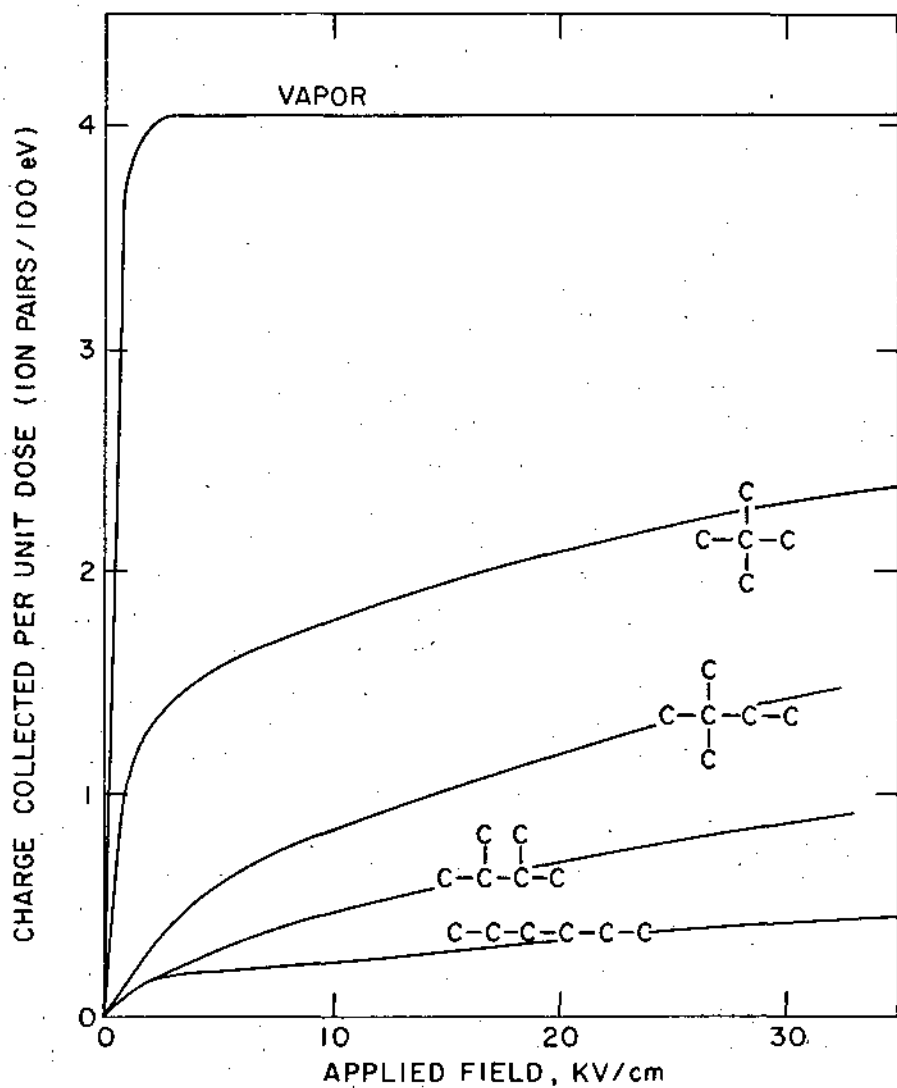


Figure 3.

Ionization currents in various liquid saturated hydrocarbons, as a function of the applied field. When irradiated in the vapor phase, all the hydrocarbons would give results following very near the upper curve.

rays, and a completely satisfactory theory has yet to be worked out. As may be seen from the figure, different saturated hydrocarbons show a remarkable difference in the ion yields. The results indicate that the interaction of the free electrons with the molecules in a liquid is surprisingly sensitive to the detailed geometry of the liquid structure.

Another method of studying the processes involves the addition of substances to the liquid which readily react with electrons and which are usually called "scavengers". From the observed yield of products of the reaction, measured as a function of the scavenger concentration, deductions can be made regarding the relative probabilities for electrons to escape certain distances from their *parent positive ion*. This distribution must be related to the distribution in energy of the *primary ionization events through the interaction laws* between the electron and the underlying liquid. Thus this whole field, which is really now only beginning to be effectively explored, offers one means of investigating the nature of the excited and free electronic states in liquids.

A closely related method of study of the general problem is afforded by the recent discovery that the drift mobility of free electrons in hydrocarbons in applied electric fields can be determined if sufficient care is taken in purification of the materials. Such studies will afford new insights into the basic nature of radiation effects in the liquid state and are among the most exciting now being carried out in the field of radiation effects.

In the radiation chemistry of liquids, the initial physicochemical process not being subject to the detailed analysis possible in the gas phase, major effort has gone into identification of the first chemical products--mostly free radicals. In aliphatic organic compounds the radicals are found to be those which can be formed from the *parent molecule* by breaking a single bond, without rearrangement of the atoms. The radicals have been identified by the nature of the products

formed when they recombine with one another, by the products formed when they react with added scavengers, and most elegantly by detailed examination of the electron spin resonance spectra which they exhibit.

In addition a certain yield of stable molecules appears to be formed directly from the parent molecules without going through the intermediary of free radicals. Hydrogen is an important example. Part of the hydrogen yield characteristic of irradiated organic compounds arises through the intermediary of free H atoms, but much appears to be formed by a direct splitting of  $H_2$  from the organic molecules.

The radical and the molecular products result from ion breakup, from ion-molecule reactions or from molecular disruption which follows ion recombination. Negative-ion-forming impurities such as  $O_2$ , which reacts with electrons to form  $O_2^-$ , will lower the energy released when the ions recombine, and will therefore reduce the amount of decomposition; and the atoms of the impurity will themselves be brought into reaction. The extent to which neutral excited states contribute to the radiolysis of aliphatic compounds is a controversial topic.

In aromatic liquids, neutral excited states are well known. Fluorescence and phosphorescence frequently occur under high-energy radiation, and reveal the presence of the same excited states as those produced by ultraviolet light. The triplet states, which are longer lived and lesser reactive chemically than the singlets, are formed in good yield in the radiolysis of aromatic liquids and are believed to result mainly from ion recombination. These states often dissipate their energy without chemical decomposition. Hence the aromatics show less chemical decomposition under radiation than the aliphatics. Aromatics often have lower ionization energies than aliphatics;

in a mixture the aromatic component will take up most of the positive charge and the aliphatic compound is thereby protected. The aromatic properties of purines and pyrimidines may be important in explaining some radiobiological phenomena.

The radiolysis of water and aqueous solutions is a favorite topic of radiation chemists, in part because of its apparent significance in the understanding of biological effects. The products arising from water radiolysis include solvated electrons, hydrogen atoms, OH radicals and molecules of hydrogen and hydrogen peroxide. The quantities of all these materials resulting from exposure to a given quality of radiation have been determined by noting the quantities of the products formed when the various initial radicals and molecules undergo reaction with added substances. Since several kinds of reactive species are formed simultaneously these studies are of some complexity and the results may be ambiguous; it has taken years of work in many laboratories to obtain the agreed-upon picture we now have of the yields of the first chemical species to arise from water, and the effect of radiation quality upon these yields. It is found that with increasing LET (track density) of the radiation there is a marked decline in the yields of the free radicals and solvated electrons, and a corresponding increase in the yield of the molecules of  $H_2$  and  $H_2O_2$ . This is explained by the fact that the radicals are not formed homogeneously distributed, but are initially located in the tracks of the charged particles, and especially in little groups within the tracks (called "spurs") which result when the energy delivered by the primary particle in a single event is more than sufficient to decompose one water molecule. Free OH radicals formed close together have a chance of combining to form  $H_2O_2$ ; solvated electrons or H atoms may likewise combine with each other to form gaseous  $H_2$ . In solutions of compounds which react with the radicals one expects that this reaction will compete within the tracks or spurs with these radical combination reactions, and will result in a reduction in yield of the  $H_2$  and  $H_2O_2$ . Furthermore we should expect that the amount of reduction in yield by any of such added materials should follow

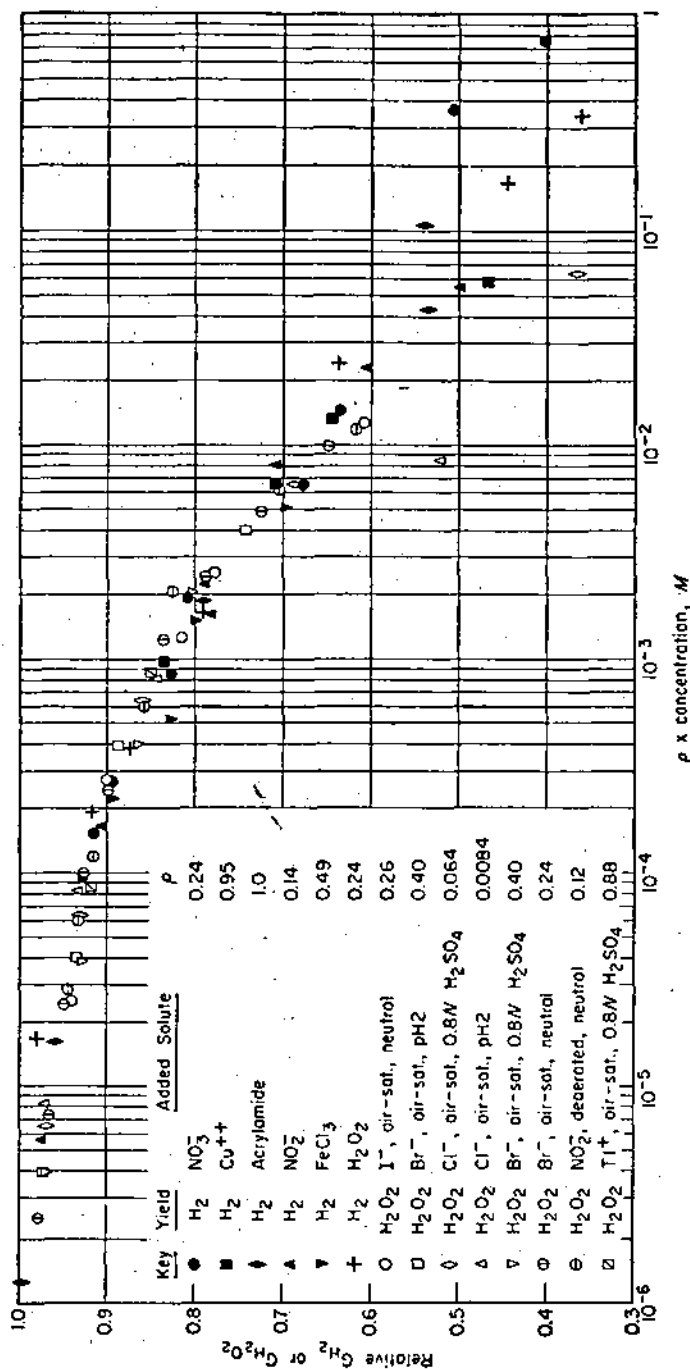


Figure 4.

Effect of active solutes on the yields of  $H_2$  and  $H_2O_2$  in aqueous solutions irradiated with gamma rays. The data for all solutes are brought together by multiplying each concentration by a normalizing factor  $p$ . (From A. O. Allen, "Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions", D. Van Nostrand Co. (1961)).

the same law. Figure 4 shows that this is indeed the case down to about 40% reduction in the yield. At higher concentrations of added materials, however, the different scavengers begin to behave somewhat differently. The probable reason is that some of the hydrogen and hydrogen peroxide arise from other processes occurring prior to the formation of radicals in the spurs, and at sufficiently high concentrations of added materials the shorter lived precursors begin to be interfered with. There are probably several different processes which may give rise to small yields of the molecules  $H_2$  and  $H_2O_2$ . It is worth emphasizing however that these yields are indeed very small, and amount to only about 10% of the yields of the most important products, which in the case of low-LET radiations (gamma rays, x-rays, fast electrons) are OH radicals and solvated electrons, and with high-LET radiations are the  $H_2$  and  $H_2O_2$  which result from the combination of these radicals in the dense tracks.

Thus as a result of many studies, the reactions occurring in dilute water solutions are fairly well understood. In concentrated solutions, however, products of direct excitation of the solute molecules, or of energy transfer from water to these molecules, become increasingly important compared to the reactions of the water radicals on the solutes, and the behavior of solutions at concentrations of 5% by weight or greater is not so well understood. The aqueous phase in a living cell, which contains 20% or more of organic matter, is of course a highly concentrated solution, and the energy transfer between substances is of greatest importance in determining the nature of the initial "target molecule" at which the radiation is aiming. Studies of the chemistry of water radicals therefore have only a limited application to the biological system. Probably in the living cell the solvated electron never has a chance to form; the organic matter present will either take over the excitation from the water prior to the ionization act, or will trap the electron if it is ejected.

Turning to the solid state, we find a rich array of different types of materials which for our purposes we can classify as metals, ionic crystals, valence crystals, molecular

crystals and glasses. In solids generally the excited states have overlapped the ionization continuum so that the only excitation possible is to a state in which electrons are freed, which is called the conduction band. In metals the conduction band lies at such a low energy that electrons are found in it even in the ground state and hence radiation activation has no effect on these materials. In semi-conductors thermal agitation is sufficient to maintain a permanent population of electrons and here again radiation has little effect.

Insulating solids have the conduction band at such a high energy that no electrons are normally found in it; here ionizing radiation will throw electrons into the conduction band with effects which vary with the nature of the material. In ionic lattices in which the ions are single atoms, such as sodium chloride, and in those solids which may be held together partly by ionic and partly by covalent forces, such as silica, magnesia and other metallic oxides, most of the electrons sent to the conduction band by radiation simply recombine with positive charges with no resulting net chemical effect. A few of the electrons and positive charges, however, may find themselves trapped by some of the structural imperfections which are present in all real crystals, or by impurities which may be present, and these trapped electrons and positive centers often give rise to extraordinarily deep colors in the irradiated material, so that the trapped charges are called "color centers". Various types of color centers have been classified and their nature has been extensively studied.

Salts in which some of the ions are composed of groups of atoms, such as the nitrates, often show high yields of chemical decomposition, which result from capture and chemical interaction of the free electrons with these ions. In nitrates a complicated series of reactions results mainly in decomposition into nitrite and oxygen gas.

Aliphatic organic solids show decomposition reactions quite similar to those exhibited by the same materials in the liquid state. Solid aromatic compounds, such as anthracene crystals, are particularly interesting; under radiation they

show a variety of phenomena, such as photoconductivity, luminescence and migration of the excitation energy from one part of the crystal to another.

Ice and hydrocarbon glasses are currently popular subjects for radiation-chemical study. Electrons are trapped in these low-temperature media, and various types of free radicals are seen by electron spin resonance. Oddly enough, free hydrogen atoms are not seen in organic glasses at low temperature, though they are supposed to form in the same materials irradiated in the liquid state at higher temperatures; the reason is not yet understood.

In conclusion, what does this quick bird's-eye-view of the field of radiation effects seem to tell us?

First, a useful conceptual basis for understanding radiation effects does exist, and includes the notion of a succession of processes occurring on increasingly slow time-scales.

Second, though analysis of effects in terms of their precursors is logical, it is not always necessarily useful; the precursor processes may be so complex that the analysis does not improve predictability.

Thirdly, the basic processes may take quite different forms in different media, and all applications of the general scheme must take into account the empirical peculiarities of the specific materials considered.

PUZZLES IN THE DIFFUSION KINETICS OF THE  
RADIATION CHEMISTRY OF AQUEOUS SOLUTIONS\*†

Aron Kuppermann

A.A. Noyes Laboratory of Chemical Physics  
California Institute of Technology  
Pasadena, California 91109  
U.S.A.

I. INTRODUCTION

Since this is a symposium on "Very Early Effects", the time scale under consideration is from the passage of high energy radiation through the system to approximately one nanosecond thereafter. Until the development of pulse radiolysis a few years ago<sup>1</sup>, essentially all chemical measurements were made in times of the order of minutes or greater after passage of the radiation through the system. Pulse radiolysis in its initial form shortened that gap to one microsecond. However, in the diffusion kinetics model<sup>2</sup> all of the spur or track effects are over at those times. In this model a certain "initial" spatially inhomogeneous distribution of products is assumed at times of the order of 1 to 10 picoseconds ( $10^{-12}$  sec) after passage of the radiation. The model then predicts the time evolution of this system, and at about 0.1 to 1 microseconds later the spatially inhomogeneous stage is over, all reactive intermediates (free radicals and solvated electrons) having disappeared by

\*Contribution N° 4174

†This work was supported in part by the United States Atomic Energy Commission, Report Code N° CALT-761P4-73.

reaction among themselves or with scavengers. Until recently the only test of this model was its ability for predicting measurements made on a time scale of a microsecond or longer. Diffusion-kinetics was one of the few tools available, experimental or theoretical, that gave a detailed description of processes occurring in the time range of  $10^{-11}$  to  $10^{-6}$  seconds. Very recently the pulse radiolysis technique has been extended to the picosecond<sup>3</sup> time scale and for the first time a more direct experimental test of the validity of the diffusion-kinetic model in predicting events on the  $10^{-11}$  to  $10^{-9}$  second time scale is available. Already some interesting discrepancies are becoming apparent and an interaction between theory and experiment promises to help elucidate the events occurring at those early stages of the radiolysis of aqueous solutions.

## II. EXPERIMENTAL FACTS AT A MICROSECOND AND LONGER TIME SCALE.

The basic experimental facts available about 15 years ago concerning the radiation chemistry of dilute aqueous solutions were the effect of linear energy transfer (L.E.T.) and of scavenger concentrations on the primary molecular and free radical yields as determined by experiments performed on a time scale of minutes and longer. These have been very well described in the book by Allen<sup>4</sup>. Essentially, in going from radiations of low L.E.T. to radiations of high L.E.T. the free radical yields decrease and the molecular yields increase. This is depicted in Figures 1 and 2. In Figure 1 it can be seen, for example that the molecular yields of  $H_2$  increase from about 0.45 molec/100 eV for 2 MeV electrons to about 1.1 molec/100 eV for  $^{210}Po$   $\alpha$  particles. The corresponding solvated electron primary yields decrease from about 2.8 to about 0.5 molec/100 eV. The total observed yield for water disappearance decreases correspondingly from about 4.1 to about 2.8 molec/100 eV. The effect of scavenger concentration on molecular yields is indicated in Figure 3. Plots of  $G_{R_2}/G_{R_2}^0$  against the logarithm of the scavenger concentration, obtained for different scavengers, can be made to coincide approximately, by horizontal translation. Here  $R_2$  stands for either  $H_2$  or  $H_2O_2$ ,  $G_{R_2}^0$  is the primary yield of  $R_2$  in the limit of zero scavenger concentration and  $G_{R_2}$  is

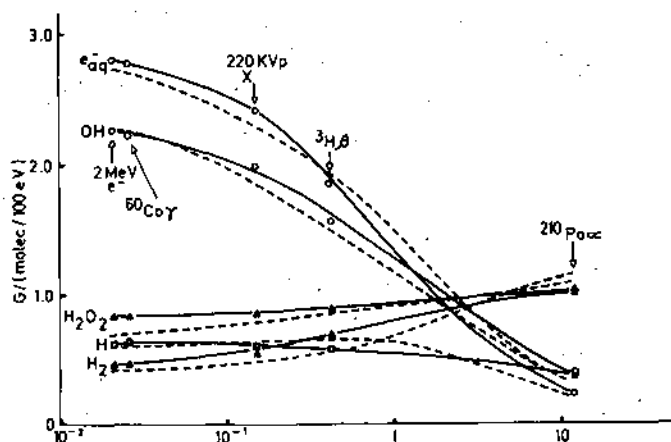


Figure 1

Variation of  $G_{e_{aq}^-}$ ,  $G_{OH\cdot}$ ,  $G_{H_2O_2}$ ,  $G_H$  and  $G_{H_2}$  with average L.E.T. The points and full lines represent theoretical calculations, corresponding to the radiations indicated. The dashed lines are experimental<sup>11</sup>. Abcissa: L.E.T./[eV/A]

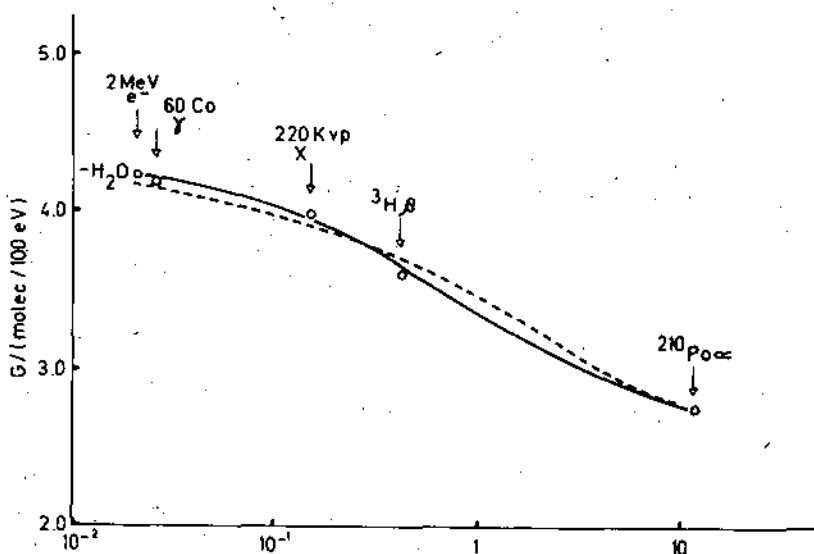


Figure 2

Variation of  $G_{H_2O}$  with average L.E.T. The points and full line represent theoretical calculations corresponding to the radiations indicated. The dashed line is experimental<sup>11</sup>. Abcissa: L.E.T. (eV/A)

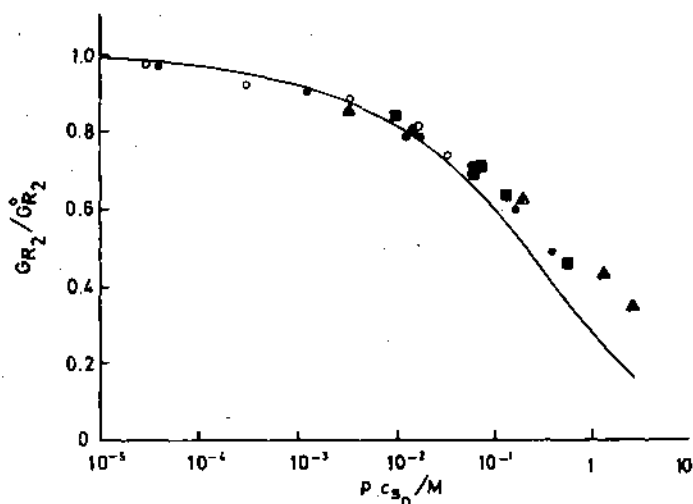


Figure 3

Variation of  $G_{R_2}/G_{R_2}^0$  with  $p c_S$  for  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -rays. The points are experimental<sup>12</sup>. The solid curve is theoretical and is explained in the text.

the yield with scavenger present. The value of  $p$  was made equal to one for  $\text{NO}_2$  being the scavenger and  $\text{H}_2$  the molecular product. For each scavenger-molecular product combination,  $p$  was chosen so as to make all points fall on the same curve. These scavenger effects are independent of dose rate up to  $10^8$  rad/sec. It can be seen from Figure 3 that an increase in scavenger concentration by about four orders of magnitude reduces the molecular yields by about 50%. The solid line is theoretical and will be explained in Section V.

These are the basic experimental facts on a long time scale which, together with the more recent information on shorter times, must be considered by any theory which tries to describe the evolution of the system starting at times of the order of  $10^{-11}$  seconds or earlier.

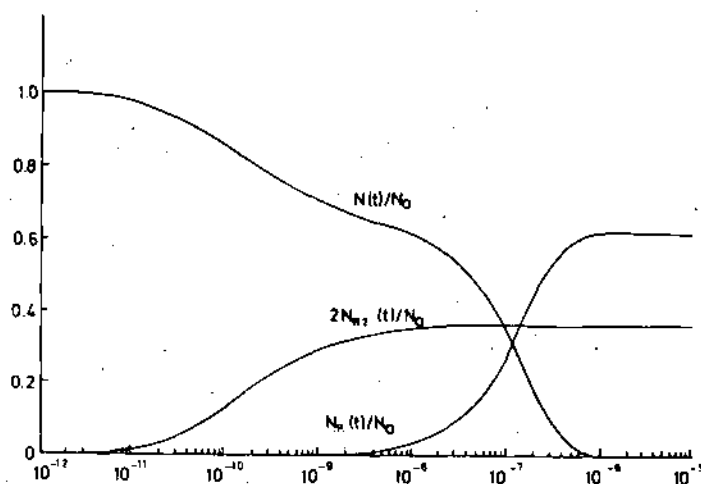


Figure 4

Variation of  $N(t)/N_0$ ,  $2 N_{R_2}(t)/N_0$ , and  $N_R(t)/N_0$  with time for a spherical spur. Gaussian initial distribution.  $N_0 = 12$  radicals  $r_0 = 10$  Å,  $D_R = 4 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec,  $D_S = 4 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/sec,  $k_{RR} = k_{RS} = 6 \times 10^9$  M<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>,  $c_{S_0} = 10^{-3}$  M. Abcissa:  $t$ /sec.

### III. SIMPLE ONE-RADICAL DIFFUSION MODEL

The diffusion kinetic model in the radiation chemistry of dilute solutions has been reviewed previously<sup>2</sup>. In its simplest form, it assumes that passage of the high energy radiation produces, in a time of the order of  $10^{-12}$  to  $10^{-11}$  seconds, a single kind of radical  $R$  which is inhomogeneously distributed in space. For radiations of low L.E.T., such as  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -rays, these radicals are distributed spherically around the molecule on which the low energy ionization event took place, and this group of radicals constitute what is called a spur. The radius of such a spur is of the order of magnitude of 10 to 100 Å, and the amount of energy involved in its formation is of the order of magnitude of 100 eV. For radiations of high L.E.T.,

such as  $^{210}\text{Po}$   $\alpha$ -particles, these spurs are assumed to overlap and form a cylindrical track. The spherical spur version of the model for low L.E.T. radiations was first proposed by Samuel and Magee<sup>5</sup>, whereas the inhomogeneity associated to cylindrical tracks in aqueous systems was first proposed by Lea<sup>6</sup>. In this simplified one-radical version of the model it is further assumed that a single kind of radical scavenger S was present in the medium. The radicals R are capable of diffusing toward each other and reacting to give molecules  $\text{R}_2$ , or of diffusing away from each other and reacting with S to give product RS. The corresponding mechanism is



The space-time evolution of the radicals is given by the diffusion-kinetic equations

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{\text{R}}}{\partial t} &= D_{\text{R}} \nabla^2 c_{\text{R}} - k_{\text{RR}} c_{\text{R}}^2 - k_{\text{RS}} c_{\text{R}} c_{\text{S}} \\ \frac{\partial c_{\text{S}}}{\partial t} &= D_{\text{S}} \nabla^2 c_{\text{S}} - k_{\text{RS}} c_{\text{R}} c_{\text{S}} \end{aligned}$$

where  $c_{\text{R}}$  and  $c_{\text{S}}$  are the local generalized concentrations (i.e., probability densities<sup>7</sup>) of radical R and scavenger S at a distance  $r$  from the center of the spur or the axis of the track at instant of time  $t$ .  $D_{\text{R}}$  and  $D_{\text{S}}$  are the diffusion coefficients of the R and S, respectively, and the  $k$  are rate constants for the radical-radical and radical-scavenger reactions.  $\nabla^2$  is the usual Laplacian operator and is given by

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\alpha}{r} \frac{\partial}{\partial r} \quad (4)$$

where  $\alpha$  is 2 for spherical spurs and 1 for cylindrical tracks. The left hand side of Eq. (3a) represents the time rate of change of the concentration of radicals at a given position in the spur. The first term in the right hand side represents the net rate of diffusion per unit volume of radicals into that position (i.e., the difference between what diffuses in and what diffuses out per unit volume around that position); the second term represents the rate of disappearance of radicals (per unit volume) due to the recombination reaction (1); and

the third term represents the corresponding decrease associated with the radical-scavenger reaction. Equation (3a) is simply a conservation equation for radicals R involving the diffusion and reaction processes. A similar interpretation is valid for Eq. (3b).

The initial spatial distribution of the radicals is usually assumed to be Gaussian and given by

$$c_R(r, 0) = c_R(0, 0) \exp(-r^2/2 r_0^2) \quad (5)$$

where  $r_0$  is the initial radius of the spur or track. In addition the scavenger is assumed to be distributed homogeneously at  $t=0$ .

It is not possible to solve Eqs. (3) analytically. However with the use of digital computers it is possible to obtain accurate numerical solutions.<sup>2,8</sup> Such solutions furnish the spatial distribution of radicals at any instant of time  $t$ .

For spherical spurs let  $N(t)$ ,  $N_{R_2}(t)$  and  $N_R(t)$  be respectively the number of radicals remaining at time  $t$  and the number of R and RS molecules formed up to time  $t$ . For cylindrical tracks let these same symbols represent the equivalent linear densities, i.e., the number of radicals or molecules per unit length of track. Then,

$$N(t) = \int_0^\infty c_R(r, t) 2^\alpha \pi r^\alpha dr \quad (6)$$

$$N_R(t) = \frac{1}{2} \int_0^t d\theta \int_0^\infty k_{RR} c_R^2(r, \theta) 2^\alpha \pi r^\alpha dr \quad (7)$$

Let the quantities  $N_{R_2}(\infty)$  and  $N_R(\infty)$  be represented by  $N_{R_2}$  and  $N_R$  respectively.  $2N_{R_2}/N_0$  and  $N_R/N_0$  represent the fraction of the initial number of radicals which have undergone reaction (1) and (2), respectively, and can be calculated numerically from Eqs. (7) and (8) once  $c_R(r, t)$  and  $c_S(r, t)$  have been obtained from the integration of the diffusion-kinetic Eqs. (3). They are related to the molecular and free radical yields and will be called the fractional molecular yield and the fractional radical yield respectively.

$$N_R(t) = \int_0^t d\theta \int_0^\infty k_{RS} c_R(r, \theta) c_S(r, \theta) 2^\alpha \pi r^\alpha dr \quad (8)$$

$$N(t) + 2N_{R_2}(t) + N_R(t) = N(0) = N_0 \quad (9)$$

Figure 4 shows the behavior of  $N(t)/N_0$ ,  $N_{R_2}(t)/N_0$  and  $N_R(t)/N_0$  as a function of time for a representative spherical spur. From it it can be seen that at about  $10^{-8}$  seconds the radical recombination reaction is practically over, whereas the radical-scavenger reaction has barely started; the latter is essentially over in about  $10^{-6}$  seconds. Thus, the chemical history of this spur terminates in about 1 microsecond and the radical-radical and radical-scavenger reactions do not overlap in time. For higher scavenger concentrations, however, competition between these reactions does occur. It can also be seen from Figure 4 that a large fraction of the radical-radical reaction is over in  $10^{-9}$  seconds and that to observe its time evolution it is necessary to make observations at times of the order of a few times  $10^{-11}$  seconds after the passage of the high energy radiation through the medium.

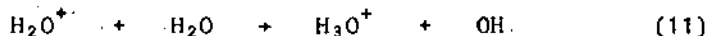
This simple one-radical model explains qualitatively the L.E.T. effect and scavenger effect displayed in Figures 1, 2 and 3.

#### IV. GENERALIZED MODEL

In a more realistic model<sup>9</sup> it is necessary to take into account the several types of reactive species formed as a result of the passage of high energy radiation through the aqueous solution. These are  $OH$ ,  $e_{aq}^-$ ,  $H_3O_{aq}^+$  and  $H$ . A reasonable mechanism of formation of such species is the following one. The high energy radiation produces, directly or indirectly, ionization of water molecules.



The  $H_2O^+$  ions then rapidly undergo a proton transfer reaction with neighboring water molecules, according to



and become solvated into  $H_3O_{aq}^+$ . The electrons ejected in the ionization process would, in a majority of such events, have a low energy and after travelling a few tens of angstroms, become

thermalized and get solvated into  $e_{aq}^-$ . According to such a model the initial spatial distributions of OH and  $H_3O^+$  would be essentially the same, whereas that of the  $e_{aq}^-$  would be more spread out. The processes just described would be the major ones. In addition, however, there could be some minor ones, such as the dissociation of excited and super-excited water molecules formed by electron impact:



Allen has recently suggested, in order to explain the lack of material balance between oxidizing and reducing species that an additional primary species, present in small amount, could be O atoms.<sup>10</sup> This species could be formed from the dissociation of  $H_2O^+$  according to



Small amounts of such O atoms were included in some of the calculations described below.

The geometrical distribution of these primary species depends, in the diffusion model, on the quality of the ionizing radiation being used. For example, let us consider the case of  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -rays. The interaction of such high-energy photons with the water molecules produces mainly Compton recoil electrons having initial energies which vary over a wide range. These proceed to further ionize molecules producing secondary electrons which can produce tertiary ones, etc. The L.E.T. of the high-energy electrons is low and, within the framework of the diffusion model, produces in general "local" depositions of energy of the order of 100 eV, generating spherically symmetrical "spurs" which are sufficiently distant from each other so as not to interact. However, a certain fraction of the electrons

have low energy and produce spurs which do overlap, and if there are sufficient numbers of these they form cylindrical tracks. Furthermore, as a high energy electron slows down, it also produces spurs which overlap. Therefore, one must consider the whole distribution of interspur distances corresponding to this spectrum of energy degradation before a meaningful comparison with experiments can be made. However, this distribution is dominated, in the case of  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -rays, by isolated spherical spurs. The initial distribution of primary reactive species within these spurs is assumed to be a Gaussian function of the distance to its center.

Let us now consider a radiation of high L.E.T., such as  $^{210}\text{Po}$   $\alpha$ -particles. Here the primary interaction produces local ionizations corresponding to a long string of overlapping spurs which form a cylindrical track, along which the density of reactive species increases as the particle slows down. In addition, energetic secondary electrons can be ejected, forming their own tracks, some of which correspond to a lower L.E.T. than that of the initial  $\alpha$ -particle, corresponding to a cylinder along which the initial radical density varies relatively slowly with distances. Similar to spherical spurs, it is usually assumed that this initial radical density is a Gaussian function of the distance to the track axis.

As stated above, these primary reactive species are distributed inhomogeneously with high initial concentrations in the center of spurs or along the axis of tracks. They then proceed to react with each other, or to diffuse away from each other and to react with solutes initially present. The high degree of initial spatial inhomogeneity of the reactive species, and the consequent competition between recombination with each other and diffusion away from each other, followed by reaction with solutes, is the real essence of the diffusion model.

The initial distribution of the most prominent reactive species,  $\text{OH}$ ,  $e_{\text{aq}}^-$  and  $\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+$  are depicted in Figure 5.

In this generalized situation Eqs. (3) are extended to include all of the appropriate reactions that the reactive

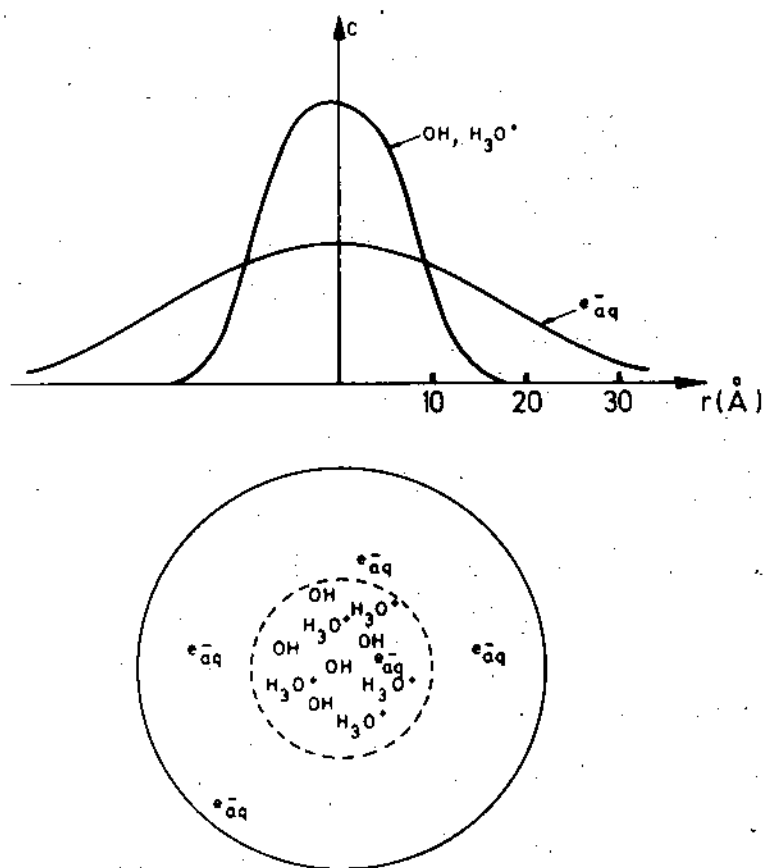


Figure 5

Initial distribution of  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $e_{aq}^-$  in a typical spherical spur.

species undergo and furthermore there is one equation per reactive species. The numerical investigation of the simple one-radical model described in the previous section has shown<sup>8</sup> that one may assume that the scavengers are homogeneously distributed throughout the medium at all times without significant error, i.e., that the effect of scavenger depletion in the spur or track is very small. As a result, equations corresponding to (3b) can be neglected and the  $c_s$  in equations corresponding to (3a) can be taken as constant. A realistic mechanism for which diffusion kinetic calculations have been performed<sup>9</sup> is given in Table I together with corresponding rate constants. The several S and P stand for scavenger and product. Since very little is known about the rate constants of O atoms in aqueous solutions, they are arbitrarily set at  $6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . The number of O atoms initially present was assumed to be less than 4% of the initial number of radicals. Therefore exclusion of these atoms would produce only a minor change in the main yields. The diffusion coefficients,  $D_i$ , initial Gaussian radii,  $r_{oi}$ , and initial number of radicals per spur,  $N_{oi}$ , are given in Table II. This mechanism and initial conditions and the corresponding diffusion-kinetic equations were used to calculate the effect of L.E.T. on radical and molecular yields. Account was taken of the spectrum of energy degradation. The results obtained are represented by the points and full lines of Figures 1 and 2. The dashed lines are experimental.<sup>11</sup> As can be seen the agreement is quite satisfactory.

#### V. PUZZLES IN COMPARISON WITH EXPERIMENTS AT TIMES OF 1 MICROSECOND AND GREATER.

As pointed out in the previous section, the agreement between theory and experiment over a large L.E.T. range is sufficiently satisfactory so as to not present any substantial puzzles. However, until relatively recently some discrepancies did remain associated with the effect of scavenger concentration and of pH on primary yields as well as on the isotope separation factors. We shall proceed to discuss these puzzles.

TABLE I  
Mechanism

| Reaction                                                                                              | Rate constant<br>( $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ) | Reaction<br>number |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------|
| $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$                                              | 1.0                                                            | 16                 |
| $\text{OH} + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{OH}^-_{\text{aq}}$                              | 3.0                                                            | 17                 |
| $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-_{\text{aq}}$  | 1.0                                                            | 18                 |
| $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ | 2.3                                                            | 19                 |
| $\text{OH}^-_{\text{aq}} + \text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$         | 14.3                                                           | 20                 |
| $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$                                                 | 3.2                                                            | 21                 |
| $\text{H} + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-_{\text{aq}}$                  | 3.0                                                            | 22                 |
| $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$                                                          | 2.6                                                            | 23                 |
| $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^-_{\text{aq}} + \text{OH}$       | 1.23                                                           | 24                 |
| $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$                          | 0.016                                                          | 25                 |
| $\text{OH} + \text{S} \rightarrow \text{P}$                                                           | 0.6                                                            | 26                 |
| $\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{S} \rightarrow \text{P}^-$                                            | 0.6                                                            | 27                 |
| $\text{H} + \text{S} \rightarrow \text{P}^{\cdot\cdot}$                                               | 0.6                                                            | 28                 |
| $\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$                         | 0.6                                                            | 29                 |
| $\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$                                 | 0.6                                                            | 30                 |
| $\text{O} + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{OH} + \text{OH}^-_{\text{aq}}$                   | 0.6                                                            | 31                 |
| $\text{O} + \text{OH}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{HO}_2^-_{\text{aq}}$                            | 0.6                                                            | 32                 |
| $\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH}$                                                           | 0.6                                                            | 33                 |
| $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2$                                                        | 0.6                                                            | 34                 |
| $\text{O} + \text{S} \rightarrow \text{P}^{\cdot\cdot\cdot}$                                          | 0.6                                                            | 35                 |

TABLE II  
Diffusion coefficients and initial conditions

| i | Species       | $D_{i2}$<br>( $10^{-5}$ cm <sup>2</sup> /sec) | $r_{oi}$<br>(A) | $N_{oi}$<br>(radic) |
|---|---------------|-----------------------------------------------|-----------------|---------------------|
| 1 | OH            | 2                                             | 6.25            | 2.10                |
| 2 | $e_{aq}^-$    | 4.5                                           | 18.75           | 2.08                |
| 3 | $H_3O_{aq}^+$ | 10                                            | 6.25            | 2.08                |
| 4 | O             | 2                                             | 6.25            | 0.08                |
| 5 | H             | 8                                             | 6.25            | 0.18                |
| 6 | $OH_{aq}^-$   | 2                                             | --              | --                  |
| 7 | $H_2O_2$      | 1.4                                           | --              | --                  |

#### Effect of Scavenger Concentration

The solid curve in Figure 3 is the diffusion-kinetic theoretical curve for  $H_2$  obtained from the mechanism and parameters described in the previous section, i.e., the same parameters which furnished good agreement with L.E.T. effects. The only change is that the rate constant of reaction (27) was made equal to  $0.46 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  which is the experimental value for the reaction of  $e_{aq}^-$  with  $NO_2^-$  solutions.<sup>12</sup> The spectrum of energy degradation was taken into account in the exact same way as for the L.E.T. effects. As can be seen, the agreement between theory and experiment is quite good up to scavenger concentrations of about 0.3 M. However, it is evident that the curvature of the theoretical curve is somewhat more pronounced than that of the experimental one. This discrepancy can be removed by assuming that a certain fraction of the molecular products do not have free radical precursors, but come from a first order disappearance of excited water molecules. Observation of Figure 3 indicates that at a scavenger concentration of about 10 M essentially all of the radicals

should have been eliminated and, therefore, that the remaining  $H_2$  yield, equal to about  $1/5$  of its value at low concentration, could be due to an  $H_2O^*$  precursor. This problem has been analyzed more quantitatively by Schwarz<sup>13</sup>, who concluded that the fraction of the molecular  $H_2$  yield not coming from a free-radical precursor should be about  $1/3$  rather than  $1/5$ . In any event, the discrepancy between theory and experiment is thereby eliminated.

#### Effect of pH

The mechanism in Table I includes in it the effect of pH due to the presence of reactions 19 and 20. When experiments are done in acid solutions, reaction 19 transforms most of the solvated electrons into H atoms, increasing the extent of reactions 21 and 23. Calculations of primary yields in acid solutions were done by Schwarz<sup>13</sup>, who found that there was good agreement with the total H atom plus solvated electron yields but that the  $H_2$  yields were high by 10 to 20%, when using the same parameters which gave good agreement in neutral solutions. Since in the latter the contribution of reactions 21 and 23 was relatively small, an upward change in the diffusion coefficient for H atoms would not affect the neutral yields but bring about better agreement with the acid yields. It seems, therefore, that no real disagreement exists between theory and experiment for acid solutions.

#### Isotope Separation Factors

Anbar and Meyerstein<sup>14</sup> have studied isotope factors in dilute HDO solutions and have determined the separations factors  $(H/D)_{gas} / (H/D)_{liq}$  for the molecular  $H_2$  yields and for reactions 18, 22 and 23 of Table I as a function of acid concentration. The separation factor for reaction 18 was found to be  $4.7 \pm 0.2$  and that for reaction 23 was 2.7 in neutral solutions and 3.4 in 0.2 M acid solutions. The separation factor for reaction 22 was 1.6 and 1.7 for these two solutions, respectively. However, in the radiolysis of solutions containing 25% deuterium, the separation factor for the molecular  $H_2$  yield was essentially independent of pH over the pH range of 1 through 11 and equal

to about 2.22. This was very puzzling initially, since it seemed to indicate that reactions 18, 22 and 23 could not be the initial contributors to the molecular  $H_2$  yield. However, Schwarz<sup>13</sup> has shown that a separation factor of 1.8 for the part of the molecular  $H_2$  yield which does not have a free-radical precursor would give agreement with Anbar and Meyerstein's results in neutral solutions. Assuming this separation factor to be independent of pH, which is very reasonable, he was then able to calculate the dependence of the separation factor for the total molecular  $H_2$  yield as a function of pH and show that there was good agreement with all of Anbar and Meyerstein's data. The reason for the pH independence observed was that the mixtures of reactions 18 and 22 have an average isotope effect which is coincidentally equal to that of reaction 23 in acid solutions. Therefore, the puzzle of the separation factors has also been solved.

#### VI. PUZZLES IN THE TIME RANGE OF $10^{-11}$ TO $10^{-8}$ SECONDS

Recently Hunt and co-workers<sup>3</sup> have developed pulse radiolysis techniques which permit observations of reactive intermediates in the radiolysis of aqueous solutions on a time scale of 20 picoseconds. The technique uses the fine structure electron pulses (of 10 picoseconds duration) produced by a 30 MeV beam from a linear accelerator to produce transient species. The Čerenkov light associated with these pulses is used to detect the solvated electrons produced. A stroboscopic effect is created by varying the time delay between the Čerenkov light flashes and the fine structure pulses. This is achieved by deflecting the light around a path of variable length. A change of 3.3 mm in the length of this path corresponds to a change in the time delay of 1 picosecond. With this technique they have studied the decay of the solvated electron signal in a .75 M and 1.50 M perchloric acid solution.<sup>3b</sup> During the 350 picoseconds which separate the fine structure pulses, that signal increases to its maximum value in about 10 picoseconds and then decays exponentially with time according to a pseudo first order reaction. The process responsible for this decay is reaction 19. The resulting bimolecular rate constant, extrapolated to low acid concentration agrees well those measured at a microsecond time scale<sup>15</sup>.

It might be superficially thought that the exponential decay is characteristic of pseudo first-order reactions for a spatially homogeneous distribution of reagents and, therefore, that it might be inconsistent with the spur model. However, this is not the case. In acid solutions at the concentrations used, reaction 19 is extremely important and overwhelms reaction 18. In the absence of reaction 18, reaction 19 would show a pseudo first-order behavior, with an exponential decay of the  $e_{aq}^-$ , regardless of whether the latter are distributed homogeneously or inhomogeneously. A detailed analysis of the diffusion-kinetic calculations shows that in spite of the presence of reaction 18 during the lifetime of the spur, the decay of  $e_{aq}^-$  is still exponential at the acid concentrations considered. The effect of bimolecular reaction 18 is to increase somewhat the apparent first-order rate constant obtained from the exponential decay. This increase has been observed experimentally by Hunt, et al.<sup>15</sup> However, an additional factor contributes to the increase in the apparent rate constant for reaction 18 as the acid concentration decreases. This is the acid effect and it probably overwhelms the diffusion-kinetic effect just described. In any event, there is no disagreement between the time rate of change of the solvated electron in acid solutions on a time scale of  $10^{-10}$  seconds and diffusion-kinetics.

On the other hand diffusion-kinetics makes a definite prediction for neutral solutions which could be tested by experimental observation. As can be seen from Figure 4 there should be a decay of approximately 35% on the solvated electron concentration in going from  $10^{-11}$  seconds to about  $10^{-8}$  seconds due to inhomogeneous reactions during the spur stage of solvated electrons with other solvated electrons, hydroxyls and hydrogen atoms. These reactions are essentially over by the time a scavenger present in millimolar concentration or less starts reacting with the solvated electron. Since  $G_{e_{aq}^-} = 2.8$  molec/100 eV, this should be the value measured at times of the order of  $10^{-8}$  seconds or longer. However, for times of the order of 20 picoseconds, Figure 4 would predict a value of 4.3 molec/100 eV. The more accurate calculations<sup>9</sup> described in Section IV also predicts a value of 4.6 molec/100 eV. This difference

is sufficiently large so that it should be possible to measure it. This measurement is somewhat difficult to make with the University of Toronto's linear accelerator employed by Hunt, et al.,<sup>3</sup> because it puts out about 40 fine structure pulses over a period of 12 nanoseconds and this tends to blur the time resolution of the experiments for species living more than 350 picoseconds. To make a good direct observation of the decay of solvated electrons from  $10^{-11}$  to  $10^{-8}$  seconds it would be necessary to do experiments using a small number of 10 picosecond electron pulses, preferably one to two.

Nevertheless, Bronskill<sup>16</sup> has been able, by relating the measured dose to the observed  $e_{aq}^-$  absorption signal at 30 picoseconds, to make an estimate of the absolute  $G_{e_{aq}^-}$  at that time. The result is  $3.2 \pm 0.5$  molec/100 eV. Unfortunately, the experimental uncertainty of this determination spans a wide interval. If the 3.2 value is confirmed in a more accurate determination, this would present a very severe puzzle for the diffusion model and could require a significant revision of either the model or the mechanism leading to the assumed initial conditions. Another interesting experimental observation<sup>17</sup> is that most  $e_{aq}^-$  scavengers are capable of reducing the yield of  $e_{aq}^-$  at 10 picosecond times. This suggests that these scavengers are capable of reacting with a precursor of  $e_{aq}^-$ . Such a precursor has up to now not been included in the diffusion-kinetic model. Sawai and Hamill<sup>18</sup> have suggested that  $H_2O^+$ , which they call the dry hole, is also a scavengeable species. Therefore as a result of these observations, it may be necessary to add two additional reactive intermediates to the diffusion model.

In conclusion, measurements made during the last two years on a time-scale of 10 picoseconds have brought about new experimental information which has created new puzzles which when solved should substantially increase our understanding of the very early effects in the radiolysis of aqueous solutions.

## REFERENCES

1. E.J. Hart and J.W.Boag, J.Amer.Chem.Soc. 84, 4090 (1962).
2. Aron Kuppermann, Diffusion Kinetics in Radiation Chemistry, in Actions Chimiques et Biologiques des Radiations, Vème Série, M. Haissinsky, Ed. (Academic Press, New York, 1961), pp. 85-166.
3. (a) M.J.Bronskill and J.W.Hunt, J.Phys. Chem.72, 3762 (1968)  
(b) M.J.Bronskill, R.K.Wolff and J.W. Hunt, *ibid.* 73, 1175 (1969)
4. A.O. Allen, The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions (D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, N.J.,1961)
5. A.H. Samuel and J.L.Magee, J.Chem. Phys.21, 1080 (1953).
6. D.E. Lea, Actions of Radiations on Living Cells (Cambridge University Press, Cambridge, England); Brit. J. Radiol.Suppl. 1, 59 (1947)
7. Aron Kuppermann and G.G.Belford, J.Chem. Phys. 36, 1412 (1962)
8. Aron Kuppermann and G.G.Belford, J.Chem. Phys. 36, 1427 (1962)
9. Aron Kuppermann, Proceedings of the Third International Congress of Radiation Research, G. Silini, Ed. (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1967), pp.212-234.
10. A.O.Allen, Radiation Res., Suppl. 4, 54 (1964).
11. H.A. Schwarz, J.M.Caffrey and G.Scholes, J.Amer.Chem.Soc. 81, 1801 (1959).
12. H.A. Schwarz, J.Amer.Chem.Soc.77, 4960 (1955)
13. H.A.Schwarz, J.Phys.Chem. 73, 1928 (1969).
14. M.Anbar and D.Meyerstein, Trans.Faraday Soc. 62, 2111 (1966).
15. M.J.Bronskill, R.K.Wolff and J.W.Hunt, to be published.
16. M.J.Bronskill, A Picosecond Pulse Radiolysis System: Studies of the Solvated Electron, Ph.D.Thesis, Department of Medical Biophysics, University of-Toronto, 1970.
17. R.K.Wolff, M.J.Bronskill and J.W.Hunt, to be published.
18. T.Sawai and W.H.Hamill, J.Chem.Phys, 52, 3843 (1970).

## EARLY MOLECULAR PROCESSES IN RADIOBIOLOGICAL DAMAGE

G.E. Adams, Mount Vernon Hospital, Northwood, Middlesex, England

I would like to thank our Argentinian hosts for the opportunity to visit this beautiful city and, also, to our friends from the University of Notre Dame for inviting my participation.

In this lecture, I shall discuss various aspects of early effects in radiobiological damage in terms of some basic concepts of radiation physics and radiation chemistry. I shall be referring to the results of experimental studies in biological systems at the cellular level and, also, to results from various model systems.

Much of our attention this week has been devoted to a discussion of events taking place in the sub-nanosecond time scale, a region which is clearly remote from the time scale of the observable responses to radiation of most biological systems, processes which may take place over hours, days, weeks, years and even generations. Even in a relatively simple system, for example, an aqueous solution of an enzyme, the earliest time that one can measure a response is, in fact, the time taken to transfer the system from the radiation source to an absorption spectrophotometer in order to measure the remaining enzyme activity.

The biological response is a synthesis of many processes, radiation physical, radiation chemical, enzymatic, metabolic and, in animal systems, physiological also. The first step, therefore,

in the search for early processes would be to design experiments which would permit a given biological response to be resolved into two groups, namely, those which involve fast free-radical precursors and those which do not. In principle, this can be achieved by the use of fast perturbation techniques. In these experiments, the radiation perturbation is usually given in an extremely short pulse which is preceded by, or followed by, another perturbation, which may be another pulse of radiation, the application of heat, a change of gaseous environment or the admission of some chemical modifying substance in a rapid-mixing system. The time response of these systems varies. In some of them, particularly the mixing techniques, the response time is ultimately limited by the rate at which material can diffuse through the external cell membrane, although there are indications that this time may be, under some conditions, less than a millisecond. Experiments of this type are useful in deciding whether or not a given radiobiological phenomenon involves radiation chemical free radical precursors or is entirely a biochemical response.

The apparatus shown in figure 1 is a rapid mixing device used in some laboratories<sup>1,2</sup>. Two syringes are connected to a small mixing chamber by means of fine capillary tubing. When the two syringes are compressed simultaneously, the liquid contents are driven rapidly through the capillary tubes into the mixing chamber. The combined solution is then irradiated and the contents are collected in another syringe and taken away for assay. An example of the kind of experiment that can be carried out on this apparatus is one in which one of the syringes contains a cellular suspension and the other a solution of some chemical dose-modifying agent. The two systems are mixed together very rapidly and irradiated either a few milliseconds before mixing or a few milliseconds thereafter. One can measure, therefore, the biological response of the system as a function of the time interval between radiation and contact with the dose-modifying agent. It has been shown, for example, that a number of such substances including oxygen, N-ethylmaleimide and cysteine, are able to modify the radiosensitivity of bacteria even though the contact time before radiation is only of the order of a few milliseconds. Such experiments demonstrate quite clearly the invol-

vement of fast radiation chemical processes.

Another technique which has shown some promise is the oxygen explosion method used in our laboratory by Hewitt, Michael and myself. The experiment consists in exposing a thin layer of cells, contained in an air-free compartment, to a  $2\text{ }\mu\text{-sec}$  pulse of radiation. The cells are also exposed to a shock-wave of oxygen released from an adjacent compartment. The shock-wave and the radiation pulse can be synchronised to within a few hundred  $\mu\text{-seconds}$ . Preliminary experiments seem to indicate that such a contact time between oxygen and bacterial cells is sufficient to produce an appreciable oxygen effect. With appropriate design modifications, it may be possible to achieve time resolutions of about  $10^{-5}$  seconds. However, in order to investigate much shorter time scales, it is necessary to turn to subcellular model systems and I would like to spend some time in discussing experiments of this type.

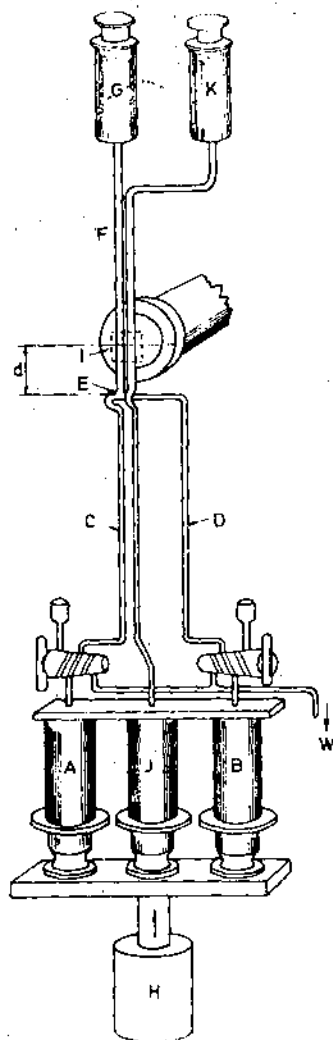


Figure 1  
Rapid mix apparatus. (For details see reference 1.)

#### Sub-cellular Systems

In general terms, ionization is a binary process, in that it can and usually does lead to two distinctive reaction pathways.

Depending on the nature of the system, the electron may escape completely from the electro-static field of its parent ion and achieve an independent existence as a reducing entity. Conversely, the positive ion may dissociate and give rise to a radical which can initiate an oxidising process, although this is a gross over-simplification. The basic redox concept which is applied so routinely in general radiation chemistry can be applied in the interpretation of radiobiological phenomena and I would like to illustrate this by reference to the "Bromouridine effect".

#### The Bromouridine effect.

It has been known for a number of years that when certain types of cells are exposed to a medium in which thymine has been replaced by its analogue, 5-bromouracil, the cells incorporate the bromouracil into their DNA and the cells become more radio-sensitive. The bromouracil is incorporated without too much difficulty since the bromine atom has about the same Van der Waal's radius as the methyl group in thymine and, therefore, incorporation does not lead to too much perturbation of the DNA structure. An illustration of the effect is shown in Figure 2. Clearly, ra-

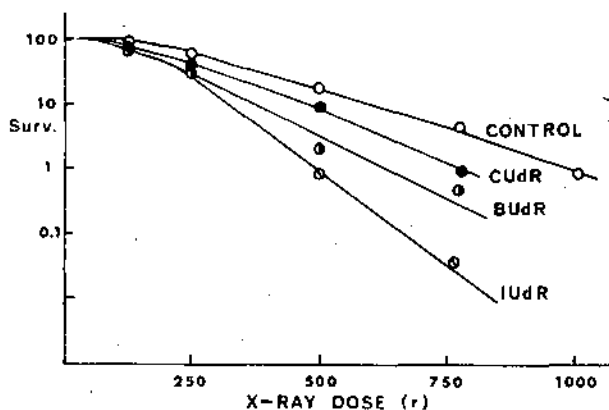


Figure 2

Comparative X-ray survival of D98/AG cultured cells containing incorporated halogenated pyrimidines. Data from Erikson, R.L. and Szybalski, W. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 4, 258, 1961.

diosensitivity is increased when the cells have been grown in the presence of halogenated uridines. The relative efficiency of the three halogen derivatives depends on the type of system and, indeed, on the type of radiation. At the present time, it is difficult to say precisely what this effect is due to, although there is considerable evidence that radiation chemical processes are involved.

Let us consider the simplified structure of DNA molecule (Figure 3). There are two phospho-diester backbones linked together by hydrogen-bonded base pairs. When an ionization event occurs

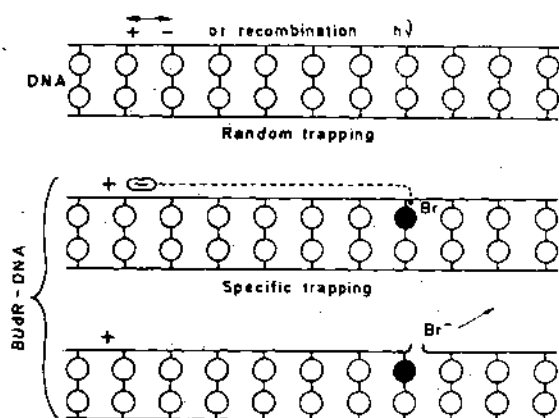


Figure 3

Diagrammatic representation of electron migration in DNA containing bromouracil.

in this molecule, there is a competition between charge combination and charge separation. Since there is considerable resonant interaction between the bases in DNA, it is likely that the molecule will have conducting properties and, therefore, one would expect that electron migration could take place. Ultimately, the electrons which escape will be trapped and the positive ion will decompose and free radical centres will be established in the molecule. In numerous simple chemical systems, it is known that an halogen atom, by virtue of its high electro-negativity, acts as an electron trap and, therefore, in DNA in which 5-bromouracil is incorporated, it is not unreasonable to expect that the bromi

ne atoms would operate as traps for electrons liberated by ionizations elsewhere in the molecule. If this were to happen it would have two effects: Firstly, it would tend to oppose charge neutralization processes and, secondly, it would channel the energy to specific parts of the DNA. Electron capture by 5-bromouracil leads to the elimination of a bromide ion and the formation of an uracil radical which would be in close proximity to the phospho-diester backbone. It has been shown that uracil will readily abstract a hydrogen atom from such a structure<sup>3</sup> and, therefore, a ready mechanism exists for rupture of the DNA backbone.

In this respect, I would like to refer to an experiment carried out by Fielden and Lillicrap<sup>4</sup> in which solid DNA was irradiated with a single pulse of irradiation. The post-irradiation luminescence was measured as a function of temperature and time over the range from 1  $\mu$ second to > 1 second. The luminescence spectrum decays with time and this time profile is also dependent on temperature. It is also affected by the incorporation into the DNA of a small amount of 5-bromouracil. The interesting fact which emerges is that, as the amount of 5-bromouracil incorporated increases, luminescence profile of the substituted DNA approaches that observed with pure 5-bromodeoxyuridine. Although the amount of energy emitted is only a small fraction of the energy absorbed by the system, these experiments show directly that energy, in some form, can migrate a considerable distance along the DNA chain. Whether or not the migration involves excitation energy or direct electron transfer remains to be seen.

#### Studies on aqueous solutions containing enzymes

A cell contains approximately 80 % water, although it is, of course, an extremely heterogeneous system. Therefore, since most of the energy will be deposited in the aqueous component, both hydroxyl radicals and hydrated electrons will be produced as a result of the energy absorption process. At the present time, however, it is not known to what extent these basic species contribute to the overall radiation damage expressed at the cellular level, although basic information concerning reac

tions of these fundamental species with molecular components of the cell remain of obvious interest. In recent years, particularly since the advent of pulse radiolysis, considerable quantitative data concerning the reactivity of both  $e_{aq}^-$  and OH with a wide variety of simple chemical compounds of biological significance has been accumulated. Figure 4 indicates some of the broad conclusions which have emerged.

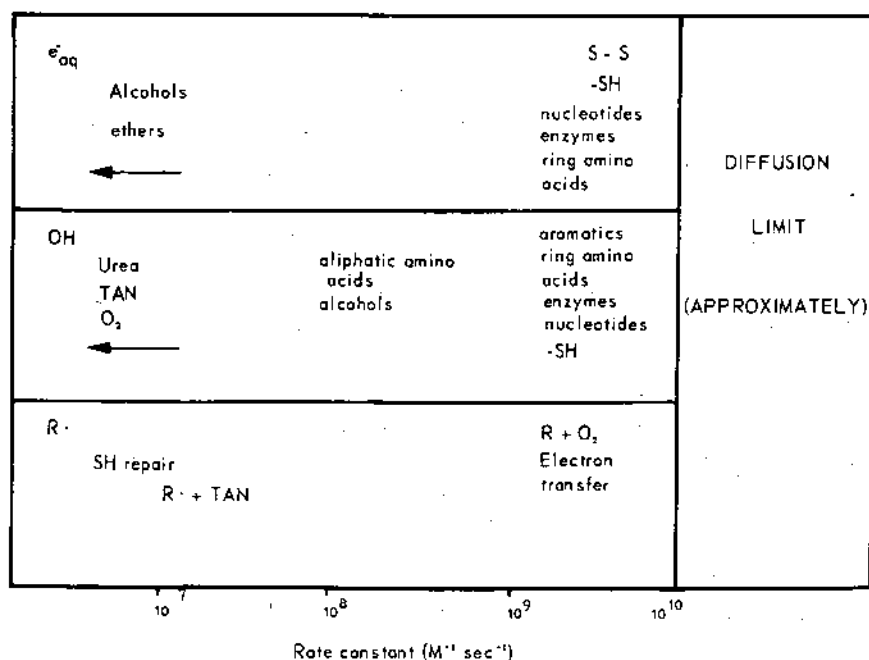


Figure 4.

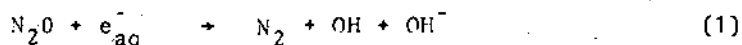
Some general free-radical reactivities of bio-molecules.

In general, the nucleic acids react with both OH and  $e_{aq}^-$  at rates which, in most cases, approach diffusion-limited values. Similarly, amino acids react fairly rapidly with both basic species, although the rate constants depend somewhat on pH and, also, on molecular structure. It appears that the ring-structured

amino acids and also those which contain sulphur, are particularly reactive.

Some information has been obtained on the mechanism of inactivation of some enzymes when irradiated in aqueous solution. The radiation chemistry of the enzyme, lysozyme, which has been studied in some detail, serves to illustrate some of the methods used in the study of these processes. Lysozyme contains 129 amino acids, representing about 20 different molecular species. Of particular interest in the structure is the presence of four sulphur bridges which are assumed to contribute to the overall stability of the enzyme. It is known that similar structures occur in a wide variety of other enzymes including ribonuclease, trypsin, chymotrypsin and papain and it has often been suggested that one mechanism of radiation inactivation is free radical-induced rupture of some of these sulphur bridges.

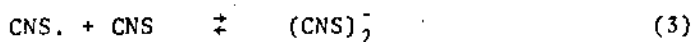
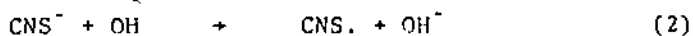
Two transient absorption bands with maxima at 320 and 420 nm respectively<sup>5,6</sup> are observed immediately after pulse radiolysis of an aqueous solution of lysozyme. The band at 420 nm is identical to that observed on pulse radiolysis of numerous sulphur-containing compounds and has been assigned to the electron adduct at the disulphur bridge. This transient, which has been observed in irradiated solutions of ribonuclease, chymotrypsin and papain, identifies, therefore, one of the sites of reductive attack. These reactions invariably proceed at rates which are diffusion-controlled. The question which arises, therefore, is "How important is reductive attack at the sulphur bridge with respect to enzyme inactivation?". In the case of lysozyme, it appears that attack by  $e_{aq}^-$  is not an important inactivation process and recent data on ribonuclease indicate that this enzyme, too, is relatively resistant to inactivation by this species. In both cases it has been shown that the radiation sensitivity of the enzyme increases approximately two-fold when the solutions are saturated with  $N_2O$  before irradiation, a solute which converts  $e_{aq}^-$  stoichiometrically into OH radicals



Certainly, therefore, in the case of lysozyme and ribonuclease, the predominant mechanism of inactivation in aqueous solution is by OH radical attack. The transient absorption band at 320 nm observed after pulse radiolysis is enhanced by a factor about 2 when the solution is pre-saturated with  $N_2O$  and it was concluded, therefore, that this transient indicated the radical precursor of the inactivation process.

It was recognised that, in many respects, the transient absorption spectrum resembled the spectra of the hydroxycyclohexadienyl radicals produced by OH- addition to substituted benzenes<sup>7</sup>. Since there are numerous ring-structured amino acids in lysozyme, it was suggested that the transient was due to OH addition at one, or several, of such residues. The fact that the ring-structured amino acids tend to be more reactive with OH than are the aliphatic amino acids, excluding cysteine, supported this suggestion. However, the ambiguity remained. Which amino acids are involved? It might be expected that OH attack would be fairly unselective and that only some of the reaction sites would necessarily be important with respect to inactivation. More specific techniques were required in order to identify which residue, or residues, if damaged by free radical attack, would lead to inactivation of the enzyme.

A classical method used in enzyme chemistry for the identification of amino acid residues, particularly in relation to activity, involves the use of reagents which attack specific functional groups. It has now been found that some free radicals themselves possess similar properties. The first example<sup>6</sup>, found accidentally, was the radical  $(CNS)_2^{\cdot -}$ , formed by OH oxidation of the thiocyanate ion:



It had been observed that several OH radical scavengers protected lysozyme against radiation inactivation. Thiocyanate ion was an exception. An aqueous solution of lysozyme saturated with  $N_2O$  was still as sensitive to radiation inactivation even when the

solution contained a high concentration of thiocyanate ion. It was concluded that the product of the scavenging reaction, the radical  $(\text{CNS})_2^{\cdot-}$ , could still inactivate the enzyme with an efficiency at least equal to that of the OH radical it replaced (Figure 5).

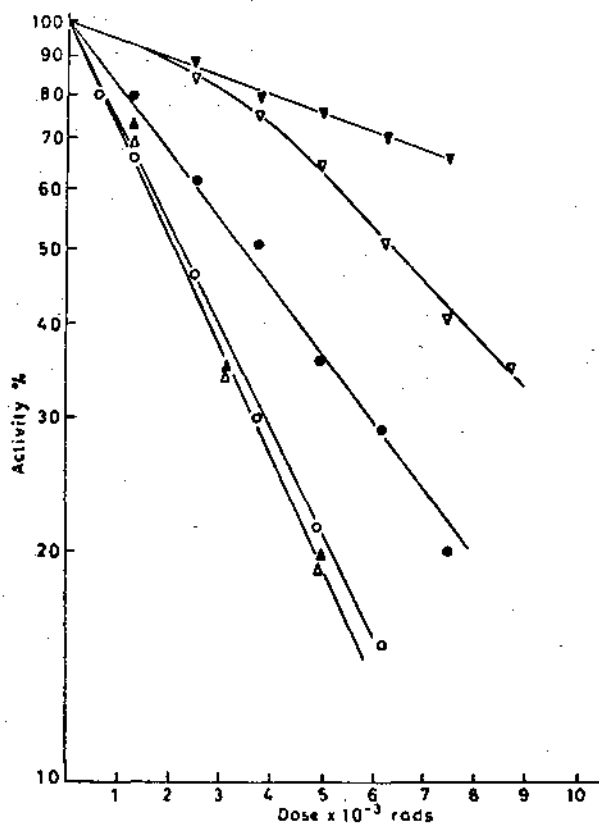


Figure 5

Decrease in the activity of lysozyme with irradiation in the presence of various radical scavengers. Enzyme concentration  $7 \mu\text{M}$ , ●  $\text{N}_2$  saturated, pH 6.9; ○,  $\text{N}_2\text{O}$ , pH 6.9; Δ,  $\text{N}_2\text{O}$ , pH 5.2,  $10^{-2} \text{ M KCNS}$ ; ▲,  $\text{N}_2\text{O}$ , pH 8.8,  $10^{-2} \text{ M KCNS}$ ; ▼,  $\text{N}_2\text{O}$ , pH 7.0,  $0.2 \text{ mM } t\text{-Bu OH}$ ; ▽,  $\text{N}_2\text{O}$ , pH 7.0,  $1.0 \text{ mM } t\text{-Bu OH}$ .

The thiocyanate radical absorbs strongly in the visible region of the spectrum and it was shown directly by pulse radiolysis that lysozyme reacts rapidly with this species (Figure 6).

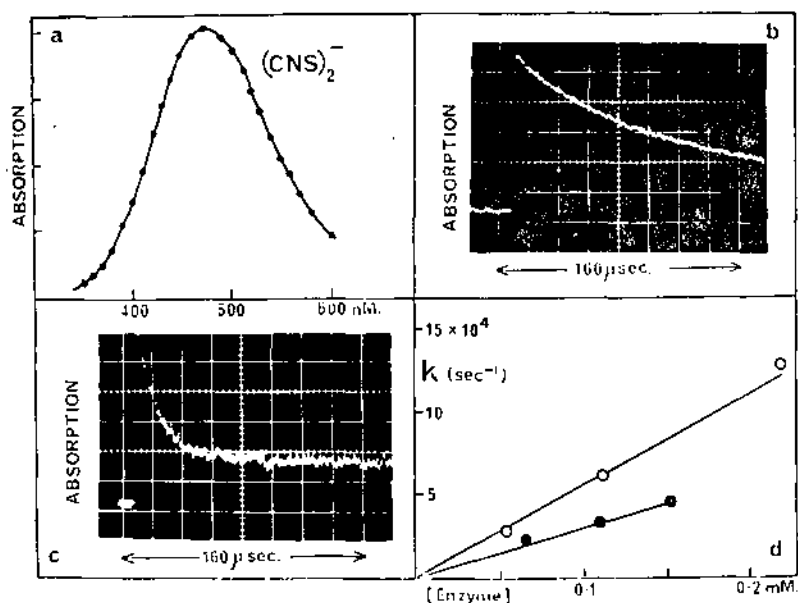


Figure 6

Reaction of  $(\text{CNS})_2^-$  with lysozyme.

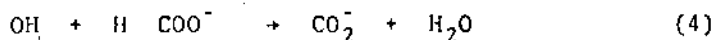
- a) absorption reaction of  $(\text{CNS})_2^-$  observed on pulse radiolysis of  $\text{N}_2\text{O}$  saturated solutions of thiocyanate;
- b) decay of absorption at 500 nm in absence of other solutes;
- c) decay of absorption at 500 nm in the presence of 112 M lysozyme;
- d) first order rate constant against lysozyme concentration. o, native lysozyme. ●, lysozyme oxidised at position 108.

However, when the reactivity of  $(\text{CNS})_2^-$  with each of the different amino acids present in lysozyme was also measured, it was found that of the 20 different types of residues normally present, 19 reacted very slowly with the radical. The exception was tryptophan, which reacted with a rate constant very similar to

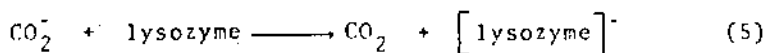
that found for the reaction with the intact enzyme. The conclusion was obvious. Free-radical induced damage to some tryptophan residue, or residues, in lysozyme leads directly to inactivation. Of course, it had been shown by X-ray crystallography that damage to tryptophan residues could lead to inactivation of lysozyme. However, the observation was interesting in that it suggested that other radicals may exist which might show selective reactivity with other amino acids. If so, such species would prove useful in the investigation of the mechanisms of inactivation of other enzymes. Recent work has shown that the inorganic radicals  $\text{Br}_2^-$  and  $\text{CO}_3^-$  also inactivate ribonuclease, although most sites of reaction have not yet been identified.

Although some enzymes are undoubtedly more sensitive to attack by  $e_{\text{aq}}^-$  or H atom may lead, in some cases, to inactivation. One-electron reduction of the disulphur bridges undoubtedly occurs following reaction of  $e_{\text{aq}}^-$  with the enzyme. However, in addition to sulphur containing residues, there are numerous amino acids in lysozyme where the reactivity with  $e_{\text{aq}}^-$  is very high. There is some recent evidence from flash photolysis<sup>8</sup> which suggests that the electron may migrate intra-molecularly to the sulphur bridges after liberation elsewhere in the system. If this is so, then attack by  $e_{\text{aq}}^-$  at various sites in the molecule may be followed by rapid migration to the sulphur residues.

It has also been shown that specificity of radical attack can be introduced by using the radical ion  $\text{CO}_2^-$  as an electron donor<sup>9</sup>. The absorption of  $\text{RSSR}^-$  is observed after pulse radiolysis of an  $\text{N}_2\text{O}$ -saturated solution containing lysozyme and a relatively high concentration of formic acid. In this system, OH radicals react exclusively with formate ion to produce the species  $\text{CO}_2^-$ :



This process is then followed by a rapid reaction in which an electron is transferred from  $\text{CO}_2^-$  to lysozyme



An oscillogram, demonstrating the reaction, is shown in Figure 7.

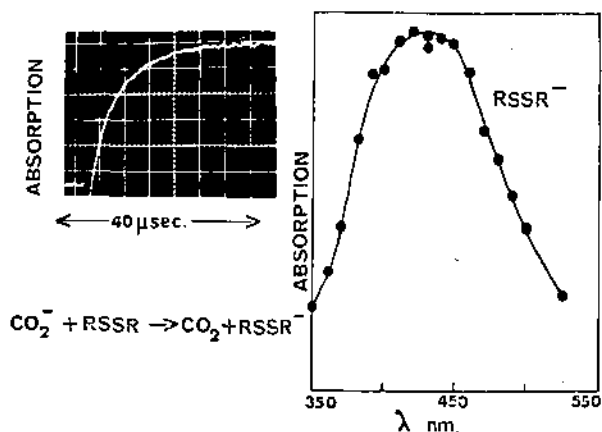


Figure 7

Electron transfer from  $\text{CO}_2^-$  to lysozyme. Solution contained  $10^{-4}$  M sodium formate, lysozyme (2 mg/ml) and was saturated with nitrous oxide. Oscillogram taken at 420 nm. Ordinate: absorption 5% per large division. Dose, 2 K rads/pulse.

The transient spectrum is clearly that of  $\text{RSSR}^-$ . Interestingly, however, the absorption increases in intensity and is, also, formed more rapidly if the solution is pre-irradiated by several pulses. It appears that pre-irradiation of the enzyme modifies the structure, thus permitting the  $\text{CO}_2^-$  radical to approach within reaction distance of the sulphur-sulphur bridges which are not accessible in the unirradiated enzyme. These results also suggest, therefore, that electron transfer from this radical occurs only with exposed bridges and indicates a possible method of studying the effect of radiation on the tertiary structure and, hence, the conformation of the enzyme (Figure 8).

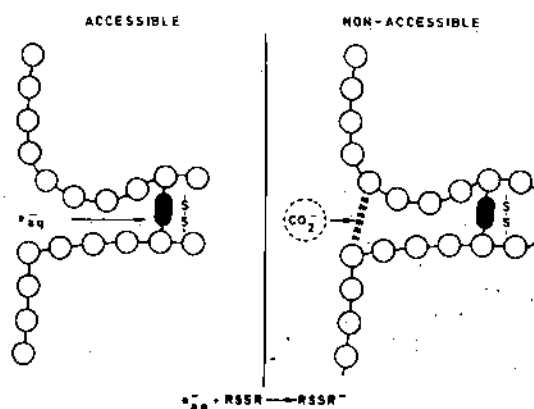


Figure 8

*Reduction of sulphur bridges in enzyme structures.*

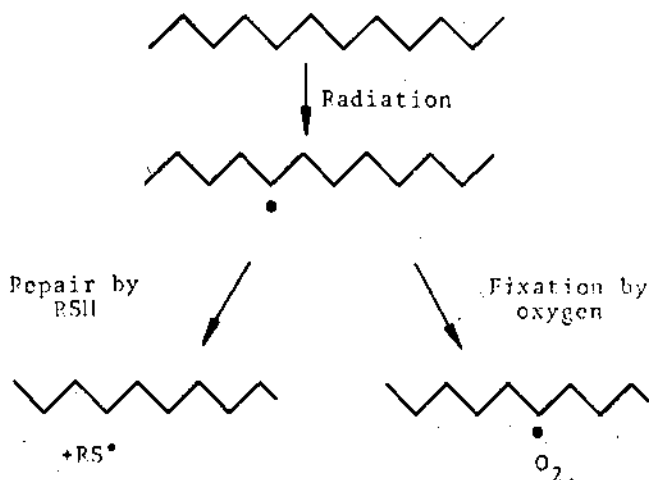
#### Fast Processes Leading to Radiation-dose Modification in Intact Cellular Systems

I would like to address a few remarks to the problem of dose modification in irradiated cells. It has been recognised for a considerable time that many species of cells can be protected against, or made more sensitive to, the lethal effects of ionizing radiation, by the addition of a variety of chemical substances to the medium in which the cells are suspended.

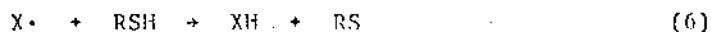
#### Protection

During the fifties, sometime after the phenomenon of radio protection was discovered, numerous mechanisms were suggested in explanation of the effect. One in particular, known as the hydrogen donation model, considered by Alexander and Charlesby<sup>10</sup>, Howard-Flanders<sup>11</sup> and others, is of current interest. It is essentially a free radical mechanism in which it is assumed that, initially, a transient free radical "lesion" is formed in a vital molecule, either by direct energy absorption or by indirect action involving water radicals. According to the hypothesis the radioprotective properties of SH-containing compounds are due to the ability of these substances to repair, or 'heal', the radi-

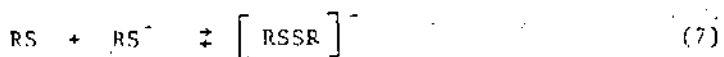
cal damage of the vital molecule by donation or transfer of a hydrogen atom from the SH group. It was also postulated that, in the presence of oxygen, this reaction could be either suppressed or prevented by a competitive process in which oxygen adds directly to the free radical centre to produce a peroxy-type radical:



The peroxy structure was regarded as irreparable and a precursor of damage expressed ultimately at the cellular level. Results from various pulse radiolysis experiments have been of some value with respect to the feasibility of this hypothesis. Repair by cysteamine of free radicals derived from a range of simple organic solutes has been demonstrated directly by this technique. The radical  $RS\cdot$  formed from cysteamine in the simple hydrogen transfer reaction



complexes with another molecule of cysteamine to produce the intensely absorbing radical ion  $RSSR^{\cdot-}$



In the presence of excess cysteamine, the equilibrium is dis-

placed to the right and, consequently, the lifetime of  $RSSR^{\cdot}$  is sufficient to permit the rate of the much slower repair reaction to be determined by direct observation of the rate of formation of the absorption of  $RSSR^{\cdot}$ . A large number of rate constants for repair reactions of this type have been determined and, in general, they are slower than the rate constants for the reactions of the corresponding radicals with oxygen, by factors of between thirty and several hundred. This range of relative efficiencies is consistent with that obtained by Howard-Flanders<sup>11</sup> from a study of the effect of cysteine on the radiation sensitivity of bacteriophage irradiated in oxygenated solution.

The relationship between oxygen sensitisation and SH protection has been studied also by the rapid mix technique. In a series of experiments it was found that the protective effect of SH was abolished when anoxic suspensions of bacteria containing cysteine were mixed with oxygenated buffer solution a few milliseconds before irradiation. It was also found that, when cysteine was mixed with anoxic bacteria again just a few milliseconds before irradiation, protection was observed. Both oxygen and cysteine operate, therefore, in the time scale indicative of a radiation chemical process, thus providing further support for the hydrogen donation model.

Armstrong<sup>12</sup> has studied the effect of cysteamine on the radiation induced cross-linking of the polymer, polyethylene-oxide and compared the results with data obtained from pulse radiolysis. The end point used was 'dose-to-gel', i.e. the minimum dose required for the onset of gelation. Cysteamine protects at both acid and alkaline pH and, under conditions where the SH compound can compete for water radicals, the protection is partly due to OH scavenging and also partly due to the inhibition of cross-linking between the growing polymer radicals and cysteamine radicals. However, an extra component of protection present in both acid and neutral pH and amounting to about 40% of the total protection, disappears in alkaline solution. The solid line in figure 9a shows the effect of pH on the rate constant for repair of polyethyleneoxide free radicals. The dotted line is the dissociation curve for the SH group in cysteamine. In fig

ure 9b, the solid line represents the curve from figure 9a nor-

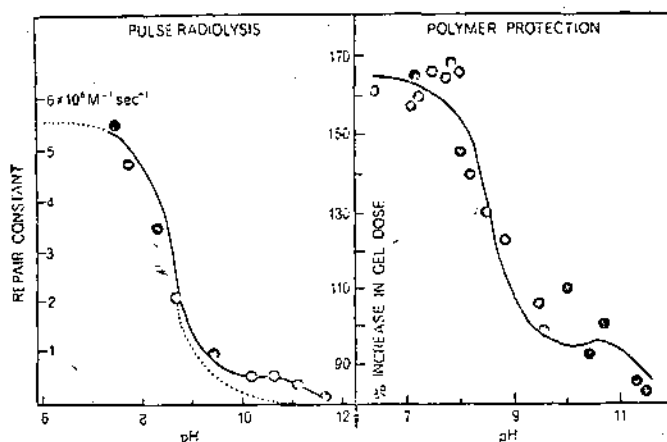


Figure 9

a) Effect of pH on the rate constants for the repair of radicals from polyethylene oxide (6000), dotted line: dissociation curve for -SH in cysteamine; b) pH-dependent component of cysteamine-induced protection of  $\gamma$ -irradiated polyethylene oxide solution.

malised to the protection data obtained from the dose-to-gel experiments. The points are, clearly, consistent with the hypothesis that the pH-dependent component in the polymer protection is due to hydrogen donation from cysteamine.

#### Radiosensitisation

I would like to discuss, briefly, some of the general features of cellular radiosensitisation.

Oxygen itself is certainly the most widely-studied of cellular radiosensitisers, although in recent years, a large number of other chemical materials have been shown to sensitise various types of cells. Most experiments have been carried out on bacterial systems, although some examples of mammalian cell sensitisation have been reported. There are numerous hypotheses regarding the mechanism by which radiosensitisers operate, including various free radical and non-free radical biochemical processes.

The flow diagram shown in figure 10 suggests a possible



tive component which may be attributed to these compounds?". It was concluded that the preirradiation contact time was too short to permit reaction between SH and NEM and that, in this system, a radiation chemical mechanism was involved in the sensitisation. Similarly, it has been shown that bacterial radiosensitisation by the organic free radical, triacetoneamine-N-oxyl (TAN)<sup>13</sup> also occurs over a very short time scale, again indicating the involvement of some rapid free radical reaction.

A number of other compounds, which are strongly electron affinic, have been shown to be active cellular radiosensitisers<sup>14</sup>. They include quinones, various dicarbonyl compounds and, in particular, the aromatic ketone, p-nitroacetophenone (PNAP)<sup>15</sup>. Results so far indicate that these compounds also act by some free radical mechanism.

There are some sensitisers, particularly cupric ion and iodoacetamide, which appear to act extracellularly. In such cases, toxic products arising from interaction of the sensitiser with free radicals produced in the external medium are responsible for the cell killing. However, it has been demonstrated that sensitisation by other compounds, notably PNAP and NEM, is not inhibited by the presence of high concentrations of radical scavengers in the medium, indicating that sensitisation follows free radical reactions taking place *inside* the cell.

As yet, it is not possible to say definitely where the molecular site of radiosensitisation occurs, although there is considerable circumstantial evidence pointing to the nucleic acids. Again, it is not possible to decide whether the phenomenon involves modification of damage due to direct energy absorption in the target molecule or whether indirect damage arising from radical products of water radiolysis is important. However, some experiments on model nucleic acids have yielded some information. Willson and Emmerson<sup>16</sup> studied the pulse radiolysis of aqueous solutions of DNA containing the sensitiser TAN. Some of their data are shown in Figure 11. The oscillogram on the left shows the formation of a transient absorption due to reaction of OH radicals with DNA. By analogy with the results

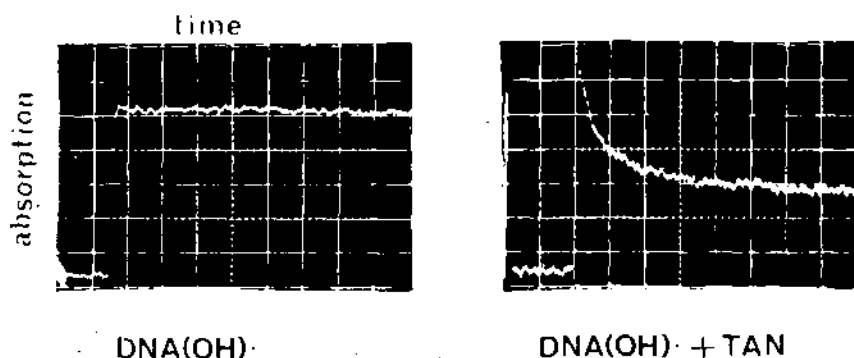
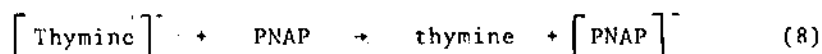


Figure 11

Absorption decay at 310 nm on pulse radiolysis of  $N_2O$ -saturated DNA solution (0.06%) with and without  $1.5 \times 10^{-4}$  M TAN.  
 Ordinate: absorption 1% per large division.  
 Abscissa: time, 50 sec per large division.

from stationary state and pulse radiolysis experiments with free nucleotides, they concluded that this absorption was due to an OH adduct of DNA. The absorption is relatively long lived, decaying only slightly over the first 500  $\mu$ seconds after the radiation pulse. However, when  $1.5 \times 10^{-4}$  M TAN is present, about 50% of the absorption decays rapidly over about 100  $\mu$ seconds. It was concluded that the decay was due to the addition of TAN to the free radical centre in DNA resulting from OH addition to base components.

It has also been found, again from pulse radiolysis experiments, that other sensitizers, particularly NEM, PNAP and 2-methylnaphthaquinone, are very efficient oxidising agents and can transfer electrons rapidly and quantitatively from free radicals derived from DNA bases, e.g. thymine



An example is shown in Figure 12<sup>17</sup>. In this pulse radiolysis experiment, the oxygenated solution contained 5 mM thymine, 0.5 tertiary butanol as an OH radical scavenger and  $1.5 \times 10^{-4}$  M NEM.

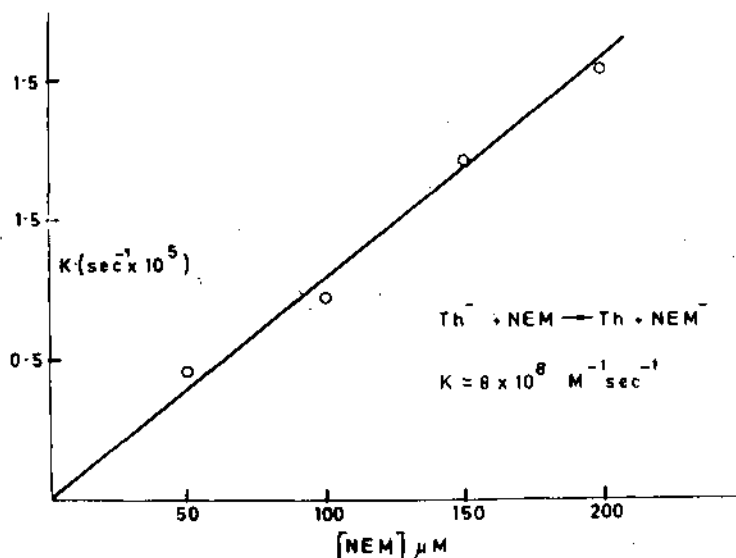
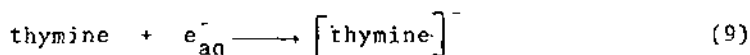


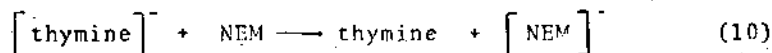
Figure 12

The effect of NEM concentration on the rate of formation of the radical anion of NEM ( $\text{NEM}^-$ ) by electron transfer from  $\text{T}^-$ . Solutions were deoxygenated and contained 5 mM thymine, 0.5 M *t*-butanol at pH 11.5.

Immediately after the pulse, all hydrated electrons produced by water radiolysis are scavenged by the thymine to produce the thymine radical ion



This radical then reacts with NEM by electron transfer to form the electron adduct of NEM



The reaction is shown by the exponential growth of the absorption due to  $\text{NEM}^-$ . Although this experiment was carried out at pH 11.5, similar reactions have been observed at neutral pH with other sensitising molecules, e.g. methylnaphthaquinone and PNAP. In general, electron transfer reactions of this type are rapid,

proceeding with rate constants which approach those of diffusion-limited reactions.

Such experiments, however, are only model systems which demonstrate that sensitisers of this type are more electron-affinic than the nucleic acid components. We can, however, profitably speculate on how such electron affinic compounds may operate under cellular conditions (Figure 13).

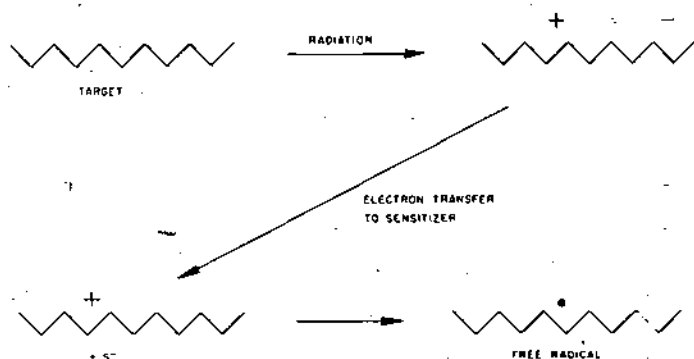


Figure 13

*Electron trapping model for sensitisation.*

One mechanism which has been proposed suggests that, following direct ionization in the target molecule, thermalised electrons migrate to electron trapping sites on the molecule. The lifetime of this radiation-induced charge separation would depend, however, upon the competition between charge neutralization and charge stabilization arising out of resonant interaction at suitable sites on the molecule. If, therefore, a molecule of higher electron affinity were present, either as a complex or as a free molecule in the immediate environment, electron transfer from the ionized molecule to the sensitiser could occur. This would compete with charge recombination, a process which would contribute to self-healing. Irreversible electron transfer to the sensitiser would lower the probability of this self healing and would favour the decay of the positive ion to a neutral free radical. There is some direct evidence in

support. Nicholau, Korner and Cristea<sup>18</sup> irradiated solid DNA containing a small amount of methylnaphthaquinone and recorded the EPR spectra. They found that the radical yield in the DNA mixture was several times greater than that found for pure DNA. These findings, which have since been confirmed, demonstrate clearly that the presence of small amounts of electron affinic compounds increases the overall radiation damage sustained by DNA. If the sensitiser is also able to react and fix free radicals in competition with any SH-induced repair, i.e. mechanisms similar to that postulated for oxygen and also TAN, then the irreversible damage would be further increased.

In conclusion, I would add that while it is still apparent that much of our information concerning the involvement of fast processes in radiobiological damage derives from studies of simple model systems, we may anticipate that the many rapid advances in the techniques of measuring fast radiation responses will soon provide the means of studying directly, extremely rapid processes in irradiated intact cellular systems.

## REFERENCES

1. Adams, G.E., Cooke, M.S. and Michael, B.D., *Nature*, 219, 1369, 1968.
2. Brustad, T., *Scand.J.Clin.Lab.Invest.Suppl.*, 106, 22, 31, 1968.
3. Zimbrich, J.D., Ward, J.F. and Myers, L.S., Jr., *Int.J.Rad. Biol.*, 16, 505, 1969.
4. Fielden, E.M. and Lillicrap, S.C. in "Radiation Protection & Sensitization", ed. Moroson, H.L. and Quintilliani, M. Taylor & Francis, London, 1970, p.81.
5. Davies, J.V., Ebert, M. and Shalek, R.J., *Int.J.Rad.Biol.*, 14, 19, 1968.
6. Adams, G.E., Willson, R.L., Aldrich, J.E. and Cundall, R.B., *Int.J.Rad.Biol.*, 16, 333, 1969.
7. Dorfman, L.M., Taub, J.A., Buhler, R.E., *J.Chem.Phys.*, 36, 3051, 1962.
8. Usui, Y. & Grossweiner, L.I., 1970 (private communication).
9. Adams, G.E., Cundall, R.B. & Willson, R.L., *Biochem.J.* 1970 (in press).
10. Alexander, P. and Charlesby, A., "Radiobiology Symposium", Butterworth's, London 1954, p.49.
11. Howard-Flanders, P., *Nature*, 186, 485, 1960.
12. Armstrong, R.C., *Int.J.Rad.Biol.*, 1969, 16, 197.
13. Emmerson, P.T., *Rad.Res.*, 30, 841, 1967.
14. Adams, G.E. & Cooke, M.S., *Int.J.Rad.Biol.*, 15, 457, 1969.
15. Asquith, J., Adams, G.E. and Willson, R.L. *Abst. Int. Cong. Rad.Res.*, Evian, 1970.
16. Willson, R.L. and Emmerson, P.T. in "Radiation Protection & Sensitisation", ed. Moroson, H.L. & Quintilliani, M. Taylor & Francis, 1970, p. 73.
17. Greenstock, C.L., Adams, G.E. and Willson, R.L., in "Radiation, Protection & Sensitisation", ed. Moroson, H.L., & Quintilliani, M. Taylor & Francis, London, 1970, p. 65.
18. Nicolau, C., Korner, O. & Cristea, A., *Studia.Biophys.*, Berlin, 1, 59 1966.

## SEARCH FOR THE EARLIEST PROCESSES

Robert R. Hentz

Radiation Laboratory, University of Notre Dame, U.S.A.

### Introduction

I am honored to have the opportunity to present a plenary lecture at this meeting on "Primary Radiation Effects" and before an audience that includes most of the outstanding contributors to the subject. I also must express my appreciation to our hosts for their hospitality and efficiency which have made this meeting one of the most delightful and valuable experiences of my life.

The function of this lecture is to present a summation of the proceedings of the meeting and particularly of the symposium on "Very Early Effects". My summation necessarily must reflect my limitations and bias. Therefore, I apologize at the outset for failure to cover certain aspects of the subject which are of special interest to some members of the audience. I will emphasize the work concerned with radiation-induced processes in liquids of low dielectric constant, and I hope to have time for some remarks on recent studies of the radiolysis of aqueous solutions at large solute concentrations.

The search for the earliest processes in effects of radiation began in earnest about 25 years ago. This search has been a primary interest of our symposium moderator, Professor Milton Burton. In the early 1960's, the initiation of four lines of investigation gave a new impetus and direction to the

search: (1) observation of the absorption spectrum of the hydrated electron<sup>1</sup> which has culminated to date in the brilliant and beautiful work of J.W. Hunt, reported at this meeting;<sup>2</sup> (2) study of radiation-induced conductivity in liquids of low dielectric constant;<sup>3</sup> (3) study of radiation-induced ionic processes in organic glasses at low temperatures (77°K and less);<sup>4</sup> (4) study, with reference to a model, of radiation-induced ionic processes in liquids of low dielectric constant.<sup>5</sup>

By way of introduction, consider the absorption of a 1 MeV electron in a molecular liquid of low dielectric constant, *e.g.* a hydrocarbon. A large number of electrons are generated with energies that range from zero to half the energy of the primary electron. As an energetic electron moves out from its sibling cation (hereafter, a cation-electron pair of siblings is to be understood), energy is lost in ionization and electronic excitation of the medium until the electron energy falls below that of the lowest electronic excitation level. The cation-electron separation distance at which the electron attains subexcitation energy is the range. The subexcitation electron loses energy to intramolecular vibrations until attainment of subvibrational energy and, in this process, the separation distance is extended by about 17 Å beyond the range.<sup>6</sup> The behavior of subvibrational electrons presently is a matter of conjecture. Tentatively, it will be assumed that such electrons are *thermalized* by some mechanism and, in this process, the separation distance is extended further to give a total cation-electron separation referred to as the *thermalization distance*.

Numerous questions now arise. What is the probability that the electron will be trapped in the solvent or captured by a solute prior to *thermalization*? What precisely is meant by *thermalization* of the electron, or what is the nature of a *thermalized* electron in a liquid hydrocarbon? Is the *thermalized* electron trapped or localized in a solvent cavity, as in liquid helium and polar solvents (*e.g.*, H<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub>)? If so, can the subsequent behavior of the electron be described more or less classically, like that of an anion? To what extent can return of the electron to its sibling cation be described by the

Smoluchowski equation for diffusion under a potential gradient? Or, is the *thermalized* electron a quasifree electron, like an excess electron in liquid argon, for which a quantum mechanical description is necessary? Then, within a certain range of cation-electron separation distances must the cation-electron pair be considered an excited state with an extended and highly perturbed orbital for which decay to the ground state (neutralization) must be described by an internal conversion model and for which scavenging corresponds to formation and dissociation of a charge transfer complex? Or, does an intermediate situation apply, as in a semiconductor model, in which the electron divides its time between residence in traps and motion as a quasifree electron between traps? To what extent and how is the nature and behavior of an electron dependent on the nature of the host molecular liquid of low dielectric constant? Finally, and very importantly, for an  $\sim 1$  MeV primary electron what are the distribution functions for cation-electron thermalization distances and neutralization times? That is, what is the form of  $f(r)dr$ , the fraction of all cation-electron pairs for which the thermalization distance lies between  $r$  and  $r + dr$ , and of  $f(t)dt$ , the fraction of all cation-electron pairs for which the neutralization time lies between  $t$  and  $t + dt$ ?

#### Scavenging Studies; A Model

For consideration of some of the questions raised, it is useful to begin with a model which has been the basis for much of the subsequent work in this area. It is assumed that the electron is trapped on thermalization at some distance  $r$  from the sibling cation and that subsequent behavior of the cation-electron pair can be described by the Smoluchowski equation for diffusion under a potential gradient, as in eq. I. Dielectric constant is denoted by  $\epsilon$ , electronic charge by  $e$ , cation mobility

$$-dr/dt = (\mu_+ + \mu_e)(e/\epsilon r^2) \quad (I)$$

by  $\mu_+$ , and electron mobility by  $\mu_e$ . Integration gives eq II for the neutralization time  $\tau$  at which an electron reaches the

$$\tau = \epsilon (r^3 - r_0^3) / 3e(\nu_+ + \nu_-) \quad (\text{II})$$

neutralization distance  $r_0$  from a thermalization distance  $r$  at  $t = 0$ .

Of course, eq II is an oversimplification. All electrons with the same thermalization distance  $r$  will not return in the same time  $\tau$ . The return is a random process; some of such electrons will return earlier than  $\tau$ , some will return later, and some will not return at all but will escape from the cation field. However,  $\tau$  can be considered a median neutralization time for the thermalization distance  $r$ . The probability  $P$  that an electron with thermalization distance  $r$  will escape geminate neutralization (i.e., with its coupled sibling cation) is given by eq III, the Onsager relationship.<sup>7</sup> Designation of that

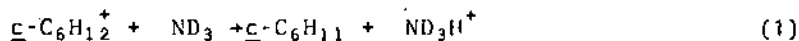
$$P = e^{-e^2 / \epsilon r k T} \quad (\text{III})$$

thermalization distance for which  $P = 1/e$  as the critical distance for escape,  $r_c$ , gives eq IV. For  $\epsilon = 2.0$  and  $T = 300^\circ\text{K}$ ,

$$r_c = e^2 / \epsilon k T \quad (\text{IV})$$

$$r_c = 280 \text{ \AA}$$

Williams<sup>5</sup> studied  $G(\text{HD})$  from  $\gamma$  irradiated  $\underline{c}$ -C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> solutions of ND<sub>3</sub>. Formation of HD was assumed to be a consequence of the reaction sequence (1)-(3).



A plot of  $G(\text{HD})$  vs.  $\sqrt{\text{ND}_3}$  was linear with an intercept of  $G^0(\text{HD}) = 0.08$ .  $G^0(\text{HD})$  was identified with the yield  $G_{fi} = 0.10$  of free ions (i.e., that escape geminate neutralization) that had been measured in conductivity experiments.<sup>3</sup> The linear increase in

$\underline{G}(\text{HD})$  with  $\sqrt{N}\underline{D}_3$  was associated with scavenging of  $\underline{c}\text{-C}_6\text{H}_{12}^+$  from geminate cation-electron pairs. An extrapolation (not justified by later scavenging experiments) suggested that 50% of such cations would be scavenged by 1 M  $\underline{ND}_3$ , from which a median neutralization time for all geminate pairs of  $\tau_m = 1$  nsec was calculated with  $k_1 = 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . With  $\epsilon = 2.0$ ,  $\underline{r}_0 = 0$ , and  $(\mu_+ + \mu_e) = 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  in eq II, a median thermalization distance of  $\underline{r}_m = 60 \text{ \AA}$  is calculated by substitution for  $\tau$  of  $\tau_m = 1$  nsec; conversely, substitution for  $\underline{r}$  in eq II of  $\underline{r}_c = 280 \text{ \AA}$  gives  $\tau_c = 100$  nsec. Present measurements<sup>8</sup> indicate an electron mobility in cyclohexane of about  $0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . For such a value,  $\underline{r}_m = 350 \text{ \AA}$  and  $\tau_c = 0.5$  nsec are calculated from eq II for  $\tau_m = 1$  nsec and  $\underline{r}_c = 280 \text{ \AA}$ , respectively.

The value to be used for  $\underline{r}_0$  in eq II can be identified with the distance at which the Smoluchowski equation ceases to be applicable. The limiting condition has been defined<sup>5</sup> in terms of the field strength  $\underline{E}_0$  at which the drift energy attained in a mean free path  $\sigma$  (for energy loss) equals  $kT$ . The drift time  $\underline{t}_d$  is approximated by eq V, with thermal velocity

$$\underline{v}_{th} = \sigma / \sqrt{3kT/m_e} \quad (V)$$

and the drift distance  $\underline{s}_d$  by eq VI. Thus,

$$\underline{s}_d = \underline{E} \underline{e} \underline{t}_d^2 / 2m_e = \underline{E} \underline{e} \sigma^2 / 6kT \quad (VI)$$

the drift energy  $\underline{W}_d$  is given by eq VII and the limiting condition

$$\underline{W}_d = \underline{E}^2 \underline{e}^2 \sigma^2 / 6kT \quad (VII)$$

is expressed in eq VIII. With  $\sigma = 3 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon = 2.0$ , and  $T = 300^\circ\text{K}$ ,

$$\underline{E}_0^2 \underline{e}^2 \sigma^2 / 6kT = \underline{e}^4 \sigma^2 / 6kT \epsilon^2 \underline{r}_0^4 = kT \quad (VIII)$$

values of  $\underline{r}_0 = 18.5 \text{ \AA}$  and  $\underline{E}_0 = 2.1 \times 10^6 \text{ V cm}^{-1}$  are obtained.

Freeman<sup>9</sup> has applied the model of Williams for calculations of the efficiency with which cations or electrons are scavenged

as a function of scavenger concentration in various liquids. A distribution function for cation-electron separation distances (presumably corresponding to the separation at which solvent trapping of the electron occurs) was calculated from a secondary electron energy spectrum and range-energy data given by Lea.<sup>10</sup> For each  $\underline{r}$ , eq II with  $\underline{r}_0 = 10 \text{ \AA}$  was used to calculate  $\tau$ . Multiplication of  $\tau$  by the sum, for scavenger and cation or electron (whichever is being scavenged), of products of jump frequency and new neighbors encountered per jump gives the parameter  $\beta$  which determines the probability that the cation or electron will be scavenged for a particular  $\underline{r}$  and scavenger concentration. In eq IX,  $\underline{D}$  denotes a diffusion coefficient,

$$\beta = (\underline{b} \underline{D} / \lambda^2 + \underline{b}_s \underline{D}_s / \lambda_s^2) / (\mu_+ + \mu_e) \quad (\text{IX})$$

$\lambda$  an average jump distance, and  $b$  a number of new neighbors encountered per jump; symbols without subscript refer to either the solvent cation or electron and those with the subscript refer to the scavenger. Mobility and diffusion coefficient are related by  $\underline{D} = kT\mu/e$  which gives  $\underline{D} = 0.026 \mu \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  at 300°K with  $\mu$  in units of  $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ .

In the earlier work,<sup>9</sup> Freeman used  $\mu_e = 2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  for an electron in cyclohexane; use of the recently measured value<sup>8</sup> of  $\mu_e = 0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  would introduce a considerable discrepancy between calculated and measured scavenging efficiencies, particularly for cation scavenging. In the later work<sup>9</sup>,  $\beta$  has been used as an adjustable parameter (without assignment of values to the individual quantities in eq IX) to give agreement with experimental results. For the distribution function used in the published work, the separation distance in cyclohexane lies within 17 Å for 43% of all cation-electron pairs and within 32 Å for 87%. In work presented at this meeting, a median separation of  $\underline{r}_m \approx 30 \text{ \AA}$  was found most satisfactory. It is important to note that for  $\sigma = 3 \text{ \AA}$  a limit for applicability of the Smoluchowski equation of  $\underline{r}_0 = 18.5 \text{ \AA}$  was calculated, and  $\sigma = 12 \text{ \AA}$  would give  $\underline{r}_0 = 37 \text{ \AA}$ .

Hummel<sup>11</sup> has treated the scavenging problem by application of an equation derived by Monchick<sup>12</sup> (from the Smoluchowski equation) to calculation of the probability that neutralization of a cation-electron pair with initial separation  $r$  will occur in the presence of a scavenger. Calculation of  $G_s$ , the yield of scavenged electrons or solvent cations, for a given scavenger concentration  $C_s$  requires, as in the treatment of Freeman, (1) an energy deposition (or electron energy) spectrum, (2) a relationship between energy deposition and cation-electron separation distance, and (3) assignment of a value to a parameter  $\alpha = k/(D_+ + D_e)$  in which  $k$  is the specific rate of the scavenging reaction. Reasonable agreement with experimental results was obtained for a number of scavengers in cyclohexane by adjustment of  $\alpha$  and use of either of two empirical relationships between energy deposition and mean separation distance (a Gaussian distribution of separations was assumed for each energy). The two energy-distance relationships used had proven successful in calculation of the temperature dependence of  $G_{fi}$  in a number of liquids. In one relationship, the mean separation distance is constant at  $\sim 62$  Å for energies up to 80 eV and then increases monotonically with energy. In the other relationship, the distance increases monotonically with energy over the entire range. For both relationships, separation distances are considerably greater than those of Freeman for corresponding energies.

Two important results are obtained from the Hummel treatment. First, for small values of  $C_s$  the theoretical scavenging equation reduces to  $G_s = G_{fi} \propto \sqrt{C_s}$ , in agreement with experiment. Second, values of  $\alpha_e$  for good electron scavengers are 17 to 34 times greater than values of  $\alpha_+$  for good cation scavengers. Assuming the scavenging reactions to be diffusion controlled, and with  $\alpha_e/\alpha_+ = 32$  for illustration,  $R_e(D_s + D_e)/R_+(D_s + D_+) = 32$ . Assuming approximate equality of the reaction radii, i.e.,  $R_e \approx R_+$ , and with  $D_+ \approx D_s/4$  in cyclohexane,  $D_e \approx 40 D_s$  is calculated. Use of  $D_s = 2.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  for a typical scavenger gives  $\mu_e = 0.04 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  which is smaller than the recently measured value<sup>8</sup> by a factor of 5.

The kinetics of cation-electron neutralization have been analyzed by Mozumder with the "prescribed diffusion" approximation to solution of the Smoluchowski equation.<sup>13</sup> The solution gives the probability that a cation-electron pair with initial separation  $\underline{r}$  will remain unneutralized at time  $\underline{t}$  and reduces to the Onsager equation, eq III, at infinite time. For calculation of the time dependence of the neutralization process for high-energy irradiation of a liquid at  $\underline{T} = 293^\circ\text{K}$ , a Gaussian distribution of cation-electron thermalization distances was assumed with a median value of  $\underline{r}_m = 80 \text{ \AA}$  and a dispersion of  $20 \text{ \AA}$ . Such a distribution, like those of Hummel, had proven successful in calculation of the temperature dependence of  $\underline{G}_{fi}$  in hexane.<sup>6</sup> With  $\epsilon = 2.0$  and  $(\mu_+ + \mu_e) = 1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ,  $\tau_m = 6 \text{ nsec}$  was calculated as the time at which 50% of all cation-electron pairs remain unneutralized. Use of the measured<sup>8</sup>  $\mu_e = 0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  would give  $\tau_m = 0.045 \text{ nsec}$ . In presently unpublished work, Mozumder has shown that at long times ( $\underline{t}/\tau_m \gg 1$ ) the fraction of ion pairs remaining unneutralized becomes proportional to  $\underline{t}^{-1/2}$ , as observed in recent experiments.<sup>14,15</sup> Also, by use of a Laplace transformation a scavenging equation has been obtained that reduces to  $\underline{G}_s - \underline{G}_{fi} \propto \sqrt{\underline{C}_s}$  at small values of  $\underline{C}_s$ .

#### Scavenging Studies; An Empirical Equation

Schuler and coworkers have used an empirical approach to the problem of radiation-induced ionic processes in liquids of low dielectric constant. Results for a large number of cation and electron scavengers in hexane and cyclohexane have been shown to conform to eq X.<sup>16</sup>  $\underline{G}_{gi}$  denotes the yield of geminate

$$\underline{G}_s = \underline{G}_{fi} + \underline{G}_{gi} \frac{\sqrt{\alpha \underline{C}_s}}{(1 + \sqrt{\alpha \underline{C}_s})} \quad (\text{X})$$

cation-electron pairs and  $\alpha$  is a parameter that is related to but not the same as that of Hummel<sup>11</sup> (other symbols have been defined previously). Thus,  $\alpha = k\tau$ , in which  $k$  is the scavenging specific rate and  $\tau$  is some characteristic neutralization time for the cation-electron distribution;  $\tau \propto 1/(\mu_+ + \mu_e)$ . Eq X

reduces to  $G_s = G_{fi} + G_{gi} / \sqrt{\alpha C_s}$  for small values of  $C_s$ , in agreement with experiment, and extrapolations of experimental results for various scavengers to  $C_s = 0$  give  $G_{fi} \approx 0.10$  which compares well with results of conductivity studies. From extrapolations of  $(G_s - G_{fi})^{-1}$  vs.  $C_s^{-1/2}$ ,  $G_{gi} = 3.8$  is obtained. The total ion-pair yield,  $G_{fi} + G_{gi} = 3.9$ , corresponds to an average energy per ion pair,  $\bar{W}$ , close to the gas-phase value.

For good electron scavengers  $\alpha_e \approx 16 \text{ M}^{-1}$ , and for  $c\text{-C}_3\text{D}_6$  as a cation scavenger  $\alpha_+ = 0.4 \text{ M}^{-1}$ . Assuming the scavenging reactions to be diffusion controlled with  $R_e \approx R_+$  and  $D_+ \approx D_s/4$  in cyclohexane,  $D_e$  is calculated. Then with  $D_s = 2.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  for a typical scavenger,  $\mu_e = 0.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  which is smaller than the recent measurement<sup>8</sup> by a factor of 4.

In a very interesting study,<sup>17</sup> the yield  $G_s$  of cyclohexane cations scavenged by a fixed concentration of  $c\text{-C}_3\text{D}_6$  was determined as a function of the concentration of  $\text{CCl}_4$ , a good electron scavenger, present in the solution. For each  $c\text{-C}_3\text{D}_6$  concentration  $G_s$  increases with  $\text{CCl}_4$  concentration and attains a plateau at high concentrations of  $\text{CCl}_4$  (0.1-1.0 M). Such behavior is attributed to conversion, by reactions with  $\text{CCl}_4$ , of the electron of a geminate cation-electron pair to an anion of considerably lower mobility than the electron. Thus, neutralization time for such a geminate ion pair is prolonged and the probability of cation scavenging is enhanced thereby. Though all electrons are not scavenged at  $\text{CCl}_4$  concentrations corresponding to attainment of a plateau, it appears that at such concentrations (1) the scavenging of cations occurs almost entirely from cation-anion pairs and (2) the remaining cation-electron pairs have such short neutralization times that prolongation by conversion to the anion does not appreciably enhance scavenging of the cation at the particular  $c\text{-C}_3\text{D}_6$  concentration.

In the absence of  $\text{CCl}_4$  the dependence of  $G_s$  on  $c\text{-C}_3\text{D}_6$  concentration conforms to eq X with  $\alpha_+ = 0.4 \text{ M}^{-1}$ . Dependence of the plateau values of  $G_s$  (for large  $\text{CCl}_4$  concentrations) on  $c\text{-C}_3\text{D}_6$  concentration also conforms to eq X but with  $\alpha_+ = 6.8 \text{ M}^{-1}$ . For cation scavenging from cation-electron pairs,  $\alpha_+ = k_+ \tau \propto k_+ / (\mu_+ + \mu_e)$ ; for cation scavenging from cation-anion pairs,  $\alpha_+ = k_+ \tau' \propto k_+ / (\mu_+ + \mu_-)$  in which  $\mu_-$  denotes the anion mobility. Thus,

eq XI is obtained. In cyclohexane.<sup>18</sup>

$$17 = \alpha'_+/\alpha_+ = \tau'/\tau = (\nu_+ + \nu_{\underline{e}})/(\nu_+ + \nu_-) \quad (\text{XI})$$

$$\nu_+ = 0.25 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ and } \nu_- = 0.36 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}.$$

From eq XI,  $\nu_{\underline{e}} = 0.010 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  is calculated as compared to the measured<sup>8</sup>  $\nu_{\underline{e}} = 0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . Obviously, problems remain.

From eq X it follows that  $(1 + \sqrt{\alpha_{\underline{e}} C_S})^{-1}$  represents the fraction of geminate cation-electron pairs that undergo neutralization, i.e., without electron scavenging, in the presence of an electron scavenger at the concentration  $C_S$ . Thus, with  $f(t)dt$  as the fraction of all geminate cation-electron pairs for which the neutralization time lies between  $t$  and  $t + dt$ , eq XII is obtained.<sup>19</sup> Hummel<sup>18</sup> has pointed out

$$(1 + \sqrt{\alpha_{\underline{e}} C_S})^{-1} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{k_{\underline{e}} C_S t}{\alpha_{\underline{e}}}} f(t) dt \quad (\text{XII})$$

that eq XII corresponds to an inverse Laplace transformation from which  $f(t)$  is obtainable. Of more interest is  $\int_t^{\infty} f(t) dt$  which gives the fraction  $F_t$  of all geminate cation-electron pairs that remain unneutralized, and therefore could be observed experimentally, at time  $t$ . The result is given in eq XIII.

$$F_t = \int_t^{\infty} f(t) dt = e^{(k_{\underline{e}} t / \alpha_{\underline{e}})} \text{erfc}(k_{\underline{e}} t / \alpha_{\underline{e}})^{1/2} \quad (\text{XIII})$$

Because  $\alpha_{\underline{e}} = k_{\underline{e}} \tau$ ,  $k_{\underline{e}} t / \alpha_{\underline{e}} = t / \tau$ . For  $t / \tau \gg 1$ , eq XIII reduces to eq XIV.

$$F_t(t \gg \tau) = (\alpha_{\underline{e}} / \pi k_{\underline{e}} t)^{1/2} = (\tau / \pi t)^{1/2} \quad (\text{XIV})$$

Such a dependence of the concentration of unneutralized cation electron pairs on  $t^{-1/2}$  at long times has been observed.<sup>15</sup>

Eqs XIII and XIV have been shown<sup>19</sup> to describe the geminate decay of diphenylide anions to  $G \approx 0$  at 900 nsec from an initial  $G = 0.93$  (values of  $G$  obtained by subtraction of  $G_{fi} = 0.12$

from the measured anion yield) immediately after a 12 nsec pulse of 3-MeV electrons to a cyclohexane solution of 0.1 M diphenyl.<sup>14</sup> The value of  $G = 0.2$  obtained at 100 nsec after the pulse<sup>14</sup> was used in a modified form of eq XIV for calculation of  $k_e$ .<sup>19</sup> Because decay of geminate cation-anion pairs is being observed,  $\tau$  from eq XI is to be used (rather than  $\tau$ ) in eq XIV which then becomes  $F_t = (\tau'/\pi t)^{1/2} = (17 \tau/\pi t)^{1/2} = (17 \alpha_e/\pi k_e t)^{1/2}$ . With  $\alpha_e = 15 \text{ M}^{-1}$  for diphenyl as an electron scavenger,  $t = 100$  nsec, and  $F_t = 0.2/3.8$ , values of  $\tau = 0.05$  nsec and  $k_e = 3.0 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  are calculated. With such values in eq XIII,  $\tau_m = 0.03$  nsec is calculated as the time at which 50% of all geminate cation-electron pairs remain unneutralized (i.e.,  $F_t = 0.5$ ). It should be noted that the value obtained for  $k_e$  is  $30$  to 50 times greater than values for diffusion-controlled reactions of atoms and molecules in cyclohexane.

#### Conductivity Studies

Early studies of radiation-induced conductivity in liquids of low dielectric constant, combined with other information, suggested that  $G_{fi}$  increases with increase in dielectric constant of the liquid.<sup>20</sup> Such a correlation is expected from the Onsager equation, eq III, alone; as  $\epsilon$  increases, the escape probability for each separation distance  $r$  increases. However, subsequent measurements<sup>21,22</sup> have shown that other factors, such as molecular structure, can be very important in determining  $G_{fi}$ , probably through their effect on the distribution function for cation-electron separation distances. For example,  $G_{fi} = 0.86$  in neopentane<sup>21</sup> as compared to  $G_{fi} = 0.13$  in hexane<sup>21</sup> though the densities differ by only 8% and the dielectric constants differ by less than 4%.

In the course of determination of  $G_{fi}$  in neopentane, Tewari and Freeman<sup>22</sup> noted that immediately after a 0.6 nsec radiation pulse the currents rapidly rose to a maximum and rapidly decayed into a current-time trace of the type observed in hexane for which no such "overshoot" was observed. With neopentane containing an electron scavenger no overshoot was observed (i.e., behavior of the current-time trace was similar to that for hexane) and  $G_{fi}$  was reduced but to a value still

about 4 times that for hexane. The authors attributed the overshoot to a high-mobility electron in neopentane that is quickly converted to an anion by trapping on an electron scavenging impurity, probably oxygen. The results suggested a correlation between magnitude of the overshoot, or electron mobility, and  $G_{fi}$ . Existence of such a correlation was supported by subsequent determination of  $G_{fi} \approx 5$  for liquid argon at  $-186^\circ$  (in which the electron is quasifree or nonlocalized) and observation of a current-time overshoot about 40 times greater than that observed with neopentane.<sup>22</sup>

The value of  $G_{fi} \approx 5$  for liquid argon indicates that essentially all electrons escape their sibling cations in liquid argon. Results of Klassen and Schmidt<sup>23</sup> support such a conclusion. At low x-ray dose rates to liquid argon, plots of current vs. field strength saturate near  $10 \text{ kV cm}^{-1}$ . This fact and the dose-rate dependence of such plots indicate that current collection competes only with homogeneous neutralization of ion pairs. From the values of saturation current per unit dose rate  $G_{fi} = 4.4$  is obtained which corresponds to  $W = 23 \text{ eV}$  in rather good agreement with gas-phase values.

Minday, Schmidt, and Davis<sup>24</sup> have reported electron mobilities in hexane, determined by a photoemission technique, in the range  $0.1\text{--}1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ . Conrad and Silverman<sup>25</sup> have obtained results consistent with those of Minday, *et al.*,<sup>24</sup> in study of the transient conductivity after a 25-nsec radiation pulse in hexane. A high-mobility species was observed to decay first order (with a lifetime of  $\sim 50 \text{ nsec}$  that decreased with increase in oxygen concentration) into a low-mobility species with a long-time second-order decay. The results are consistent with an anionic mobility for the long-lived species for which  $G = 0.11$  is calculated (essentially equal to  $G_{fi}$  obtained in other studies). The authors conclude that the short-lived species is an electron that is converted to an anion by trapping, probably on oxygen, and with  $G = 0.11$  calculate  $\mu_e = 0.22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ .

Schmidt and Allen<sup>26</sup> have confirmed the observation of the current-time overshoot in neopentane and in very recent work<sup>8</sup> have succeeded in measuring the electron mobilities correspond-

ing to such overshoots in a large number of liquids. In general, but with a few exceptions,  $\mu_e$  is found to increase with  $G_{fi}$ . Some of the mobility results of Schmidt and Allen,<sup>8</sup> as remembered by the author, are presented with those for liquid argon in the following table.

| Liquid                             | $\mu_e$ ( $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ) | $G_{fi}$ |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------|
| Ar                                 | 475 <sup>27</sup>                                         | 4.4      |
| $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$         | 93                                                        | 0.74     |
| $(\text{CH}_3)_4\text{C}$          | 50                                                        | 0.86     |
| $\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{12}$ | 0.2                                                       | 0.15     |
| $\text{n}-\text{C}_6\text{H}_{14}$ | 0.2                                                       | 0.13     |

Liquids in the table were chosen for illustrative purposes. An exception to the  $\mu_e$  vs.  $G_{fi}$  correlation has been included; such an exception may be attributable to presence of a trace of electron-scavenging impurity in the neopentane. The apparent correlation between  $G_{fi}$  and  $\mu_e$  suggests that the same entities or centers of the solvent are involved in thermalization or trapping of both (1) the subvibrational electron with initial energy near 0.4 eV<sup>6</sup> and (2) the quasifree electron with drift velocity, in the mobility measurements, small compared to thermal velocity. Thus, for a particular solvent, the mean free path  $\sigma$  may be the same for both processes. In such case, a large  $\sigma$  results in a large  $\mu_e$  and large  $r_m$  (median cation-electron thermalization distance) with concomitant large  $G_{fi}$ .

Of particular interest is the observation by Schmidt and Allen<sup>8</sup> of a constant  $\mu_e = 0.2$  in pentane up to  $1.4 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$ , the largest field strength used. Such a result indicates that in pentane  $E_0 > 1.4 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$  from which  $r_0 \leq 72 \text{ \AA}$  and  $\sigma < 45 \text{ \AA}$  are calculated (cf. eq VIII). Consequently, a diffusion model based on the Smoluchowski equation may be applicable to the geminate neutralization process in liquids such as pentane, hexane, and cyclohexane in which  $\mu_e < 1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . However, such a model certainly is not applicable to liquid argon for which  $E_0^{27} \approx 400 \text{ V cm}^{-1}$  from which  $r_0 \approx 1500 \text{ \AA}$  and  $\sigma \approx 4600 \text{ \AA}$  are

calculated (clearly, a failure of the simple criterion expressed by eq VIII). It also seems very unlikely that the model would apply to geminate neutralization in such liquids as  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$  and  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ .

An equation for electron mobility in liquids can be derived which, though based on an oversimplified model, permits some interesting conclusions. Assume negligible drift of an electron during its residence in a trap for time  $t_t$ . Then, with drift time and average drift velocity as a quasifree electron between traps denoted by  $t_d$  and  $v_d$ , respectively,  $s_d = v_d t_d$  and the measured drift velocity is given by  $v = v_d t_d / (t_d + t_t)$ . For  $v_d$  small compared to thermal velocity, eqs V and VI give  $v_d = E_e \sigma / \sqrt{12 kT m_e}$ . Consequently,  $v = E_e \sigma \phi / \sqrt{12 kT m_e}$ , in which  $\phi = t_d / (t_d + t_t)$ , and the mobility is given by eq XV with  $\mu_e$  in units of  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$

$$\mu_e = e \sigma \phi / \sqrt{12 kT m_e} = 0.75 \sigma \phi \quad (\text{XV})$$

and  $\sigma$  in angstroms.

Even for the small  $\sigma = 3 \text{ \AA}$  originally assumed by Williams<sup>5</sup> for cyclohexane,  $\mu_e \approx 2 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$  is obtained from eq XV for  $\phi = 1$  (i.e., for a quasifree electron in cyclohexane). Thus, for  $\sigma = 3 \text{ \AA}$ , the measured  $\mu_e = 0.2 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$  requires  $\phi \approx 0.1$ ; i.e., the electron spends 90% of its time in traps and 10% moving between traps. Such a result suggests that a semiconductor-like model may be applicable to liquids such as pentane, hexane, and cyclohexane for which  $\mu_e < 1.0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ . However, as noted by Harold Schwarz (at this meeting), such a conclusion may be vitiated by use of the appropriate effective electron mass for  $m_e$  in eq XV.

With  $\mu_e = 50 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$  for  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$  and  $\mu_e = 93 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$  for  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , values for  $\sigma$  of 67  $\text{\AA}$  and 124  $\text{\AA}$ , respectively, are calculated from eq XV with  $\phi = 1.0$ . Such values suggest that in these liquids the electron may be quasifree most, and perhaps all, of the time. For  $\sigma = 67 \text{ \AA}$ ,  $E_0 = 10^5 \text{ V cm}^{-1}$  and  $r_0 = 90 \text{ \AA}$  are calculated from eq VIII; for  $\sigma = 124 \text{ \AA}$ ,  $E_0 = 5 \times 10^4 \text{ V cm}^{-1}$  and  $r_0 = 120 \text{ \AA}$ . Consequently, for  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$  and  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , it seems

improbable that geminate neutralization can be described by models based on the Smoluchowski equation or that scavenging can be described by the empirical eq X applicable in hexane and cyclohexane. The larger values of  $G_{fi}$  for  $(CH_3)_4C$  and  $(CH_3)_4Si$  imply a larger  $r_m$ . If the only other consequence of a larger  $r_m$  were a larger  $\tau$ , then applicability of eq X would be expected but with a larger  $\alpha_e$  for a given scavenger than if found in cyclohexane. However, the contrary appears to be the case. A value of  $\alpha_e \approx 9.2 \text{ M}^{-1}$  can be calculated from data of Rza and Warman<sup>28</sup> for  $CH_3Br$  as electron scavenger in iso-octane for which  $G_{fi} = 0.33$ ; <sup>21</sup> in cyclohexane, with  $G_{fi} = 0.15$ ,  $\alpha_e = 15.4 \text{ M}^{-1}$  for  $CH_3Br$ . Thus, though the larger  $G_{fi}$  in iso-octane implies a larger  $r_m$ , the smaller  $\alpha_e$  indicates a smaller  $\tau$ . Such a result suggests a failure of the Smoluchowski equation in iso-octane at least. It seems, then, that success of present models and equations (for quantitative analysis of radiation-induced ionic processes in liquids of low dielectric constant) may have been a fortuitous result of the choice of hexane and cyclohexane and may be limited to such liquids with  $\nu_e < 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ .

Taub and Gillis<sup>15</sup> have reported a study that bears directly on results and implications of the conductivity and scavenging studies. After a  $\mu\text{sec}$  radiation pulse to squalane (mp  $\approx 193^\circ\text{K}$ ) at temperatures in the range  $108$ – $203^\circ\text{K}$ , an absorption spectrum is observed in the near infrared that is similar to that identified with trapped electrons in alkane glasses at  $77^\circ\text{K}$ . In the presence of electron scavengers, both the intensity and decay time are reduced. Thus, the absorption is attributed to an electron for which  $G = 0.6$  is calculated after the pulse at  $133^\circ\text{K}$ . The decay behavior is characteristic of geminate neutralization. The reciprocal optical density is approximately linear with  $t^{1/2}$ , and  $t_{1/2}$  (observed time for 50% decay of initial optical density) is independent of dose. As temperature is increased from  $108^\circ\text{K}$  to  $203^\circ\text{K}$ ,  $t_{1/2}$  decreases from 4 msec to  $< 2 \mu\text{sec}$ . Of particular interest is the observation of the same absorption spectrum in 3-methyloctane with a  $t_{1/2}$  at  $123^\circ\text{K}$  equal to that observed in squalane at the same temperature though the viscosities differ by a factor of  $10^{10}$ . As noted by the authors, the results rule out electron migration by structural diffusion and suggest a

semiconductor-like model in which essentially all migration is that of the quasifree electron between traps in which it is bound by an activation energy of 0.1-0.2 eV.

#### Aqueous Solutions

It is written that the god or gods of water radiation chemistry have said, "Let there be spurs with certain characteristics and all of water radiation chemistry shall follow therefrom." Recently, if I may borrow from St. Augustine and I do not refer to Dr. A.O. Allen, at least two radiation chemists have reserved for themselves a very special place in the hell of water radiation chemistry. One has chosen to question the very existence of spurs and both have asked, "Even if there are spurs, what preceded the spurs?"

Hamill (private communication) has studied the effectiveness of a rather large number of electron scavengers, at near molar concentrations, in suppression of the molecular hydrogen yield,  $g(H_2) = 0.45$ , of water radiolysis. He reports a good correlation between such effectiveness and that for scavenging of mobile electrons in irradiation of alkane glasses at 77°K. However, there is no correlation with specific rates of reaction with the hydrated electron. For example, phenol is one of the most effective substances in suppression of  $g(H_2)$  and is a good scavenger of the mobile electron in alkane glasses at 77°K. However, phenol has a very small  $k$  for reaction with the hydrated electron. Hamill argues, therefore, that at the high scavenger concentrations at which  $g(H_2)$  is suppressed, the scavenger is reacting with electrons prior to hydration. He assumes such electrons to be similar to the mobile electrons in an alkane glass at 77°K and refers to them as "dry" electrons. Hamill also has argued that certain results provide evidence for reactions of a "dry" positive hole in water, i.e.,  $H_2O^+$  or  $H_3O^+$ , prior to dielectric relaxation or hydration. For example, the  $G(Cl_2^-)$  obtained in aqueous  $Cl^-$  solutions is attributed to oxidation of  $Cl^-$  by the "dry" hole followed by formation of the complex with  $Cl^-$ .

In the work of J.W. Hunt reported by H.E. Johns at this

meeting, similar effects are observed. Hunt and coworkers studied the effectiveness of a large number of substances, at near molar concentrations, in suppression of the hydrated-electron absorption observed within 20 psec after a radiation pulse. There is no correlation of the results with specific rates of hydrated-electron reactions. It is suggested that the scavengers are reacting with electrons prior to their hydration and that the reactions may be related to those of the "dry" electrons postulated by Hamill. Regardless of the precise mechanism invoked, the results of Hunt unequivocally demonstrate the interception by scavengers of a precursor of the hydrated electron.

#### Conclusion

It is evident, I think, that considerable progress has been made in 25 years in the search for the earliest processes in effects of radiation. It is equally clear that much exciting research remains to be done in this area.

## References

1. E.J. Hart and J.W. Boag, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4090 (1962).
2. Cf. reports of technique and preliminary results by M.J. Bronskill and J.W. Hunt, *J. Phys. Chem.*, 72, 3762 (1968) and M.J. Bronskill, R.K. Wolff, and J.W. Hunt, *J. Phys. Chem.*, 73, 1175 (1969).
3. A.O. Allen and A. Hummel, *Discussions Faraday Soc.*, 36, 95 (1963); G.R. Freeman, *J. Chem. Phys.*, 39, 988 (1963).
4. J.P. Guarino, M.R. Ronayne, and W.H. Hamill, *Radiation Res.*, 17, 379 (1962).
5. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3954 (1964); F. Williams, *J. Chem. Phys.*, 48, 4077 (1968).
6. A. Mozumder and J.L. Magee, *J. Chem. Phys.*, 47, 939 (1967).
7. L. Onsager, *Phys. Rev.*, 54, 554 (1938).
8. Privately communicated results of A.O. Allen and W.F. Schmidt, (*J. Chem. Phys.*, in press).
9. G.R. Freeman, *J. Chem. Phys.*, 46, 2822 (1967); K.N. Jha and G.R. Freeman, *J. Chem. Phys.*, 51, 2846 (1969).
10. D.E. Lea, "Actions of Radiations on Living Cells", Cambridge University Press, New York, N.Y., 1955.
11. A. Hummel, *J. Chem. Phys.*, 48, 3268 (1968).
12. L. Monchick, *J. Chem. Phys.*, 24, 381 (1956).
13. A. Mozumder, *J. Chem. Phys.*, 48, 1659 (1968).
14. J.K. Thomas, K. Johnson, T. Klippert, and R. Lowers, *J. Chem. Phys.*, 48, 1608 (1968).
15. I.A. Taub and H.A. Gillis, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 6507 (1969).
16. J.M. Warman, K.D. Asmus, and R.H. Schuler, *Advances in Chemistry Series*, No. 82, American Chemical Society, Washington, D.C., 1968, p 25; *J. Phys. Chem.*, 73, 931 (1969).
17. S.J. Rzed, R.H. Schuler, and A. Hummel, *J. Chem. Phys.*, 51, 1369 (1969).
18. A. Hummel, *J. Chem. Phys.*, 49, 4840 (1968).
19. S.J. Rzed, P.P. Infelta, J.M. Warman, and R.H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, 50, 5034 (1969); complete paper in press (*J. Chem. Phys.*).

20. G.R. Freeman and J.M. Fayadh, *J.Chem.Phys.*, 43, 86 (1965).
21. W.F. Schmidt and A.O. Allen, *Science*, 160, 301 (1968); *J. Chem.Phys.*, 52, 2345 (1970).
22. P.H. Tewari and G.R. Freeman, *J.Chem.Phys.*, 49, 954 (1968); *J.Chem.Phys.*, 49, 4394 (1968); *J.Chem.Phys.*, 51, 1276 (1969).
23. N.V. Klassen and W.F. Schmidt, *Can.J.Chem.*, 47, 4286 (1969).
24. R.M. Minday, L.D. Schmidt, and H.T. Davis, *J.Chem.Phys.*, 50, 1473 (1969).
25. E.E. Conrad and J. Silverman, *J.Chem.Phys.*, 51, 450 (1969).
26. W.F. Schmidt and A.O. Allen, *J.Chem.Phys.*, 50, 5037 (1969).
27. L.S. Miller, S. Howe, and W.E. Spear, *Phys.Rev.*, 166, 871 (1968).
28. S.J. Rzed and J.M. Warman, *J.Chem.Phys.*, 49, 2861 (1968).



Resúmenes de Trabajos Presentados  
*Summaries of submitted papers*



A-1      MODELO SEMICONTINUO PARA EL ELECTRON HIDRATADO  
 A SEMICONTINUUM MODEL FOR THE HYDRATED ELECTRON

Kenji Fueki, Larry Kevan, Da-Fei Feng

Lawrence University, Kansas and Wayne State  
 University, Detroit Michigan, U.S.A.

A semicontinuum model is developed for the hydrated electron. Long range interactions are represented by a polarization potential and short range attractive interactions are represented by a point dipole approximation. Energy levels as a function of cavity radius are calculated within a self-consistent-field approximation. The optical transition energy is rather insensitive to different configurations of the water molecules in the first solvation shell around the electron. The observed optical absorption of the hydrated electron in both water with  $D_S = 80$  and in ice at 77°K with  $D_S = 3$  can be satisfactorily explained with this model for cavity radii near 1 Å. The calculated heat of solution and charge distribution of the hydrated electron with this cavity radius are also in good agreement with the experimental values.

A-2 DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DIRECTA DE LA VELOCIDAD  
DE  $H + OH$  EN SOLUCION ACUOSA

DIRECT SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THE RATE OF  
 $H + OH$  IN AQUEOUS SOLUTION

S.O.Nielsen\*, P.Pagsberg\*, K.S.Højberg\* and H.C.Christensen\*,  
G.Nilsson

\* Danish AEC Research Establishment Risø, Denmark and  
Aktiebolaget Atomenergi, Studsvik, Sweden

Deaerated aqueous solutions of  $10^{-3} M HClO_4$  were pulse radiolyzed with 0.3-3.5  $\mu sec$  11 MeV electron pulses and optical absorption transients measured for 40  $\mu sec$  at wavelengths from 200 to 240 nm. These transients could be fitted to within their experimental precision by transients calculated on an analog computer which took recombination of radicals during the electron pulse and uneven dose distribution in the reaction cell into account. The measured dose, the radiolytic yields  $G_{OH} = 2.65$ ,  $G_{H_2O_2} = 0.7$ ,  $G(H) = G_H + G_e = 3.15$  the absorption spectra of  $H$ ,  $OH$  and  $H_2O_2$ , and the rate constants  $2k_{H+H} = 1.55 \times 10^{10} M^{-1} sec^{-1}$  and  $2k_{OH+OH} = 1.04 \times 10^{10} M^{-1} sec^{-1}$  (J.Phys.Chem.73,1029, (1969)) formed the basis for the calculations,  $k_{H+OH}$  was used as the only adjustable parameter in fitting the calculated to the experimental transients. The values of  $k_{H+OH}$  found showed no strong correlation with pulse width or wavelength and averaged in 25 runs  $1.5 \times 10^{10} M^{-1} sec^{-1}$  with an estimated accuracy of  $0.3 \times 10^{10} M^{-1} sec^{-1}$ . When compared with the values used for  $2k_{H+H}$  and  $2k_{OH+OH}$  the value found for  $k_{H+OH}$  falls in the expected range for the essentially diffusion controlled reaction.

A-3 ACERCA DEL MECANISMO DE RADIOLISIS A BAJA TEMPERATURA  
DEL HIELO CRISTALINO

ABOUT THE MECHANISM OF LOW TEMPERATURE RADIOLYSIS  
OF CRYSTALLINE ICE

A.K. Pikaev, B.G. Ershov, S.A. Puntezhis

Laboratory of Radiation Chemistry, Institute of Physical  
Chemistry of the Academy of Sciences of the U.S.S.R.,  
Moscow, U.S.S.R.

The free radicals from gamma radiolysis of crystalline ice with additions of alcohols, alkali hydroxides etc. at 77°K have been studied by EPR and optical spectroscopy methods. It has been shown that the trapped electrons are formed in these systems. In the case of alcohol additions it has been found by optical spectroscopy method that the electrons are stabilized in the traps consisting of the molecules of impurities. The yield of free radicals is increased with the growth of concentration of additions and is dependent of sample structure.

The mechanism of radiation chemical primary processes in the crystalline ice is discussed.

A-4 RADIOLISIS GAMMA DE AMONIAICO LIQUIDO  
GAMMA-RADIOLYSIS OF LIQUID AMMONIA

M. Haissinsky, J. Belloni

Laboratoire Curie, 11 rue Pierre et Marie Curie, Paris 5ème

It has been shown that on radiolysis of liquid ammonia with sufficiently large doses of  $\gamma$  rays of Rd-Co, a small production of  $\text{NH}_4\text{N}_3$  (yield,  $G = 0.20$  in equivalents), very probably of secondary origin, is added to the primary radiolytic products ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ). This result is confirmed by the observation that if  $\text{N}_2\text{H}_4$

is initially present in the solvent,  $G(\text{NH}_4\text{N}_3)$  increases to  $\sim 0.5$  equivalents.

Ammoniated electron scavengers, such as  $\text{Ag}^+$ , reduce  $G(\text{H}_2)$  from 0.84 to 0.70, in agreement with Dainton's et al. result with  $\text{N}_2\text{O}$ . This shows that a part at least of the  $\text{H}_2$  is produced by intervention of  $e^-_{\text{am}}$  (J. Jové).

It has also been shown that hydrazine dissolved in liquid ammonia practically does not react with  $e^-_{\text{am}}$ , in agreement with the result found for  $\text{N}_2\text{H}_4 + e^-_{\text{aq}}$  in alkaline aqueous solution. In the presence of metallic Na, the radiolytic yield of  $\text{N}_2\text{H}_4$  is higher than in its absence, contrary to some published results. The present result contributes to a better understanding of the mechanism of molecular  $\text{H}_2$  formation.

Some other results which can help to clarify the mechanism of radiolysis of liquid ammonia are recalled and discussed.

#### A-5. RADIOLYSIS DE ION BOROHIDRURO EN SOLUCION ACUOSA RADIOLYSIS OF BOROHYDRIDE ION IN AQUEOUS SOLUTION

Alberto Breccia\* and John H. Baxendale\*\*

\*CNR Laboratorio di Fotochimica e Radizioni d'Alta  
Energia, Bologna, Italy

\*\*The University of Manchester, Chemistry Department, England

Solutions of sodium borohydride in alkaline aqueous solution give hydrogen when irradiated with  $\gamma$ -rays. The hydrogen is liberated in at least two steps, one which appears immediately on this time scales, and another one which occurs slowly in a post irradiation reaction. The pulse radiolysis of these solutions reveals a transient species which absorbs strongly with absorption maximum at 260 nm and 420 nm, in addition to the absorption due to  $e^-_{\text{aq}}$ .

The transient is produced by the reaction  $\text{OH} + \text{BH}_4^-$ , for which we have obtained a rate constant  $5.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  and it

decays by a second order process extending over tens of microseconds depending on the dose. The product of this decay still absorbs strongly in the U.V. (maximum at 250 nm) but the peak at 420 nm is no longer present. This second transient decays further to a new absorbing species by a first-order process with a half life of 40 ms.

The first transient reacts rapidly with oxygen ( $= 5.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ ) to give a product which still absorbs in the U.V. and decays in two successive first order steps with  $k = 2.8 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$  and  $k = 1.5 \text{ sec}^{-1}$ .

These changes are interpreted in terms of a primary species  $\text{BH}_4$  which ultimately gives borate ion via hydrolysis steps involving boron hydroxy hydrides.

A-6 EL METODO DEL FOTOELECTRON UNICO PARA LA DETECCION  
DE MUY BAJO RENDIMIENTO DE FLUORESCENCIA  
MONOPHOTON TECHNIQUE FOR THE DETECTION OF VERY LOW  
YIELD OF FLUORESCENCE

Juan T. D'Alessio, Silvia Volker, Jorge Capellan

The most important aspect of this method, is, besides its high time resolution, its possibility to measure extremely low light pulses in the region of nanoseconds or subnanoseconds. In this paper special emphasis is placed to obtain maximum sensitivity by means of a careful analysis of the photomultiplier characteristics and by using a high intensity source of u.v. pulses of high repetition, very stable shape and amplitude and a few tenth of a nanosecond of duration. Results and possibilities of the method concerning mechanisms of energy transfer with very low quantum yield of fluorescence are presented.

A-7 NATURALEZA DE LAS FOTOCORRIENTES EN LA INTERFASE  
MERCURIO-SOLUCION

NATURE OF PHOTOCURRENTS AT MERCURY-SOLUTION INTERFASE

Guillermo Bomchil David Schiffrin, Juan T.D'Alessio

CNEA, Departamento de Radiaciones Atómicas y  
Moleculares, Argentina

Mechanisms which determine photocurrents obtained by u.v. illumination of negatively polarized mercury electrodes are analyzed. A model is proposed based in the following scheme: Photo-emission, thermalization, hydration and reaction of the hydrated electrons with the scavenger.

Influence of ionic strength and electrode potential on the magnitude of photocurrents and other factors are studied.

A-8 TRANSICIONES INTRAMOLECULARES SIN EMISION DE RADIACION  
INTRAMOLECULAR RADIATIONLESS TRANSITIONS

Th. Förster, U. Sommer

Institut für physikalische Chemie der Universität  
Stuttgart, Stuttgart, Germany

In spite of their importance for photo and radiochemical reactions intramolecular radiationless transitions between different electronic states are still not very well understood. This paper deals with the rates of such transitions between states of the same multiplicity in aromatic hydrocarbons. Our calculation of these rates is based on a general Born-Oppenheimer procedure for the treatment of the interaction between electronic and nuclear motion. In first order theory, (and with the usual approximations adopted for LCAO MO SCF calculations of molecular electronic states) some general selection rules for symmetrical and for alternant hydrocarbons emerge. The difference in equilibrium con

figuration of different electronics states seems to be more important for the transformation of electronic into vibrational energy than differences of vibrational frequencies or anharmonicity. Numerical results have been obtained for the molecules of naphthalene, anthracene and phenanthrene.

B-1 MEDICION DE LA FUNCION DE ILUMINACION DE ESCINTILACION  
CON EL FOTOMULTIPLICADOR CON PRIMER DINODO DE ALTA  
GANANCIA RCA C 31000D

MEASUREMENT OF THE SCINTILLATION ILLUMINATION FUNCTION  
WITH THE HIGH GAIN FIRST DYNODE  
RCA C 31 000 D PHOTOMULTIPLIER

J.Zampach<sup>\*</sup>, G.Ambard<sup>†</sup>, J.A.Miehet, A.Cochet

<sup>†</sup> Laboratoire de Physique des Rayonnements et d'Electronique  
Nucleaire, 67. Strasbourg - Cronembourg, France

<sup>\*</sup> Comisi6n Nacional de Energfa At6mica, Departamento Radiacio-  
nes At6micas y Moleculares, Buenos Aires, Argentina.

The scintillation illumination function  $I(t)$  may be measured by using the probability-sampling technique first employed by L.M. Bollinger and G.E. Thomas. In this method the decay of the intensity of scintillation is determined by measuring the distribution of time intervals between the beginning of the scintillation and the individual photoelectrons leaving the photocathode of the phototube which is illuminated weakly enough to see no more than one photon per light pulse. In practice, this is achieved by coupling the scintillator to the photocathode so that, on the average, only one photoelectron is produced for about 30 scintillations.

Using a high gain first dynode photomultiplier (RCA C 31 000 D) we show that the measured curve is the time distribution of arrival of the first single photoelectron on the dynode. For instance, using a crystal of anthracene with  $\gamma$

rays of  $^{137}\text{Cs}$ , the illumination function  $I(t)$  (i.e. the equivalent illumination) is obtained when the photocathode releases a mean number of two photoelectrons; assuming that the quantum efficiency of the photocathode is 0.2, this means that 10 photons are striking the photocathode. From a practical point of view, we show that the curve  $I(t)$  is established 10 times faster than with the standing method. Light intensity distribution of organic scintillators are presented which have both fast and slow decay components.

B-2 AUSENCIA DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA ENTRE MOLECULAS  
AROMATICAS IDENTICAS POR EXCITACION EN EL EXTREMO DE  
LONGITUDES DE ONDA LARGA DEL ESPECTRO DE ABSORCION

FAILURE OF ENERGY TRANSFER BETWEEN IDENTICAL  
AROMATIC MOLECULES ON EXCITATION AT THE  
LONG WAVE EDGE OF THE ABSORPTION SPECTRUM

*Gregorio Weber and Meir Shinitzky,*

Department of Chemistry and Chemical Engineering  
University of Illinois, U.S.A.

Electronic energy transfer among identical molecules has been followed by the depolarization of the fluorescence in concentrated solutions as well as in dimers, polymers, and micelle systems. In the many aromatic fluorophores examined, unlike a few non aromatic ones, transfer is much decreased or altogether undetectable on excitation at the red edge of the absorption spectrum. The phenomenon is not due to the transfer taking place during a small fraction of the total fluorescence lifetime, nor is it explainable by a decrease in overlap of absorption and emission upon edge excitation.

B-3 RELACION ENTRE INTENSIDADES DE ABSORCION Y EMISION DE  
SISTEMAS MOLECULARES. UN TRATAMIENTO FUNDAMENTAL  
RELATIONSHIP BETWEEN ABSORPTION AND EMISSION INTENSITIES  
OF MOLECULAR SYSTEMS. A FUNDAMENTAL APPROACH

*Fernando Zuloaga*

Instituto de Química, Universidad Católica de Chile,  
Santiago, Chile.

The equations usually written to relate Emission Intensities, or lifetimes, to Absorption Intensities for Molecules are corrected versions of theoretical equations applicable to atomic systems whose transitions are sharp lines. This paper presents fundamental derivation of the formula:

$$1 / \tau_0 = 5.762 \times 10^{-9} n_a n_e \langle \nu \rangle_e m \int \epsilon \nu d\nu$$

which is not derived from the atomic case but rather from fundamental principles.

Lifetimes calculated by this formula are compared with the measured lifetimes for a large number of aromatic molecules in a dielectric solution and good agreement, between different approaches to calculate  $\tau_0$  is given and a discussion of the generality of the previously written equation is also presented.

B-4 TRANSFERENCIA DE ENERGIA DE EXCITACION A PARTIR DE LOS  
ESTADOS PRIMARIOS SUPERIORES EN  
MATERIALES AROMATICOS IRRADIADOS  
EXCITATION ENERGY TRANSFER FROM PRIMARY UPPER STATES  
IN IRRADIATED AROMATIC MATERIALS

*René Voltz*

Department de Physique des Rayonnements, Centre de Recherches  
Nucleaires, 67. Strasbourg-Cronenbourg, France

In irradiated aromatic materials, the molecular excitation energy may be transferred away from its original site of forma-

tion via the primary upper singlet levels, as well as from the lowest excited states.

Special attention is paid to the former case, where the transfer efficiency from the initial to a final site is favoured by a large resonance interaction energy, but limited by the short lifetimes of the highly-excited primary states. From an analysis of typical experimental data, it is concluded that energy transfer from primary states is quite general and should never be neglected.

B-5

#### MIGRACION DE ENERGIA EN LA RADIOLISIS DE CRISTALES MIXTOS

#### ENERGY MIGRATION IN THE RADIOLYSIS OF MIXED CRYSTALS

K.G.Dharmawardena, A.G.Maddock

Chemical Laboratories, The University, Cambridge, England

A study by Mössbauer spectroscopy has shown the macroscopic pattern of the radiolysis of the oxalatoferrate III salts. Previous investigations have shown that the oxalatoferrate III salts are much more sensitive to radiolysis than the oxalatoaluminate III salts. The two complexes, however, give range of solid solutions. Using such mixed crystals the transfer of energy from the oxalatoaluminate III diluent to the oxalatoferrate III anions has been explored by measuring the amount of oxalatoferrate III destroyed as a function of the total energy deposited in the crystals for various concentrations of oxalatoferrate III. The mechanism of transfer will be discussed.

B-6 DISTANCIAS INICIALES ENTRE ELECTRONES THERMALIZADOS  
Y SUS IONES-PADRE EN LIQUIDOS IRRADIADOS: ESTUDIOS  
DE CONDUCTANCIA Y DE RECOLECCION DE CARGAS

INITIAL DISTANCES BETWEEN THERMALIZED ELECTRONS AND  
THEIR PARENT IONS IN IRRADIATED LIQUIDS: INFORMATION FROM  
ELECTRICAL CONDUCTANCE AND CHARGE SCAVENGING STUDIES

Gordon R. Freeman

Chemistry Department, University of Alberta,  
Edmonton, Alberta, Canada

Studies of the radiation induced electrical conductance of liquids provide a measure of the free ion yields in the irradiated liquids. The free ion yields give a rough indication of the initial distances between the thermalized electrons and their parent ions. Unfortunately, the free ion yield is not very sensitive to the particular form of the ion-electron separation distribution function. For example, the value  $G_{fi} = 0.1$  for n-hexane has been interpreted by four sets of authors in terms of ion-electron separation distribution in which the average separation distances were roughly 25, 60, 70 and 80 Å. However, in a series of nonpolar liquids, a larger free ion yield indicates a larger average ion-electron separation. In neopentane  $G_{fi} = 0.9$  and the average separation distance appears to be 90 - 170 Å.

More detailed information about the ion-electron spacial distribution is obtainable from charge scavenging studies, because essentially the total amount of ionization produced during radiolysis can be measured in this way. By fitting, experimental product yield.

B-7

LAS REACCIONES DE ELECTRONES "SECOS"  
CON RECOLECTORES CONCENTRADOS

THE REACTIONS OF "DRY" ELECTRONS WITH  
CONCENTRATED SCAVENGERS

J.W. Hunt, R.K. Wolff, M.J. Bronskill, J.Aldrich

Ontario Cancer Institute, University of Toronto, Canada

A unique stroboscopic pulse radiolysis system constructed in our laboratory makes it possible to observe the formation and decay of solvated electrons ( $e^-_{sol}$ ) with a time resolution of 20 psec. The radiations of  $e^-_{sol}$  with  $H^+_{aq}$  follow normal kinetics, with no reduction in  $e^-_{sol}$  yield occurring up to concentrations of over 2M acid. All other electronic scavengers tested, however, both react with  $e^-_{sol}$  and greatly reduce its initial yield. This has been attributed to the scavenging of electrons before they become solvated at a rate unrelated to their rate constant for reaction with  $e^-_{aq}$ . Some typical electron scavengers in the order of decreasing reactivity, are cystine,  $Cd^{++}$ ,  $NO_3^-$ , trichloro acetic acid, dichloro acetic acid, acetone,  $H_2O_2$ , glycine. These reactions may be related to those of "dry" electrons postulated by Hamill to be precursors of molecular hydrogen. Evidence concerning the nature of these electrons will be discussed, together with the biological significance of these results.

B-8

ESTUDIO DEL ATRAPAMIENTO DE ELECTRONES EN VIDRIOS  
ORGANICOS POR RADIOLISIS DE PULSOS DE NANOSEGUNDOS

NANOSECOND PULSE RADIOLYSIS STUDY OF ELECTRON  
TRAPPING IN ORGANIC GLASSES

J.T.Richards, J.K.Thomas

Chemistry Division, Argonne National Laboratory, U.S.A.

The pulse radiolysis of 3 methylpentane, 3 methylhexane, 2 methyltetrahydrofuran, cumene and ethanol glasses, has been studied at 77°K using 12 nsec pulses of 3 MeV electrons. Trapped

electrons in varying yields were observed in all cases, and in some instances short-lived species were observed. In the alkane glasses at wave lengths  $> 15,000 \text{ \AA}$  part of the absorption due to trapped electrons grows in after the radiation pulse. The growth followed first order kinetics with  $t_{1/2} = 350 \text{ nsec}$ . At wave lengths  $> 7,500 \text{ \AA}$ , in ethanol glasses part of the absorption decayed over a period of several  $\mu\text{sec}$  and at lower wave lengths part of the absorption grows in over a comparable time period after the pulse. These short-lived transients have been correlated with different trap depths in the various media. The effect of carbon tetrachloride and biphenyl on the transients observed in 3 methylhexane has been studied and the results interpreted in terms of electron capture by these solutes in accord with previous  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  radiolysis data. Addition of positive hole scavengers in the later system has also been investigated. Pulse radiolysis of naphthalene in 3 methylhexane glasses at  $77^\circ\text{K}$  produced small yields of solute ions, on warming to about  $-150^\circ\text{C}$  naphthalene singlet and naphthalene triplet ( $G = 0.95$ ) produced via ion recombination were observed.

#### B-9 DETERMINACION DE LA VIDA MEDIA DE RADICALES LIBRES EN TRIGO IRRADIADO

##### HALF-LIFE DETERMINATION OF FREE RADICALS IN IRRADIATED WHEAT

*J. Pahissa Campd*, M.H. de Pahisa, E. Dorda y R. Gabarain

Comisión Nacional de Energía Atómica, División Fuentes  
Intensas de Radiación, Buenos Aires, Argentina

The half-life of free radicals in irradiated wheat was determined using the carbon tetrachloride-dithizone chemical system, that has already been employed by the authors as a radiation-dosemeter, is highly sensitive to the action of free radicals.

The contact of this system with irradiated matter, in our case wheat-flour, produces a change in the absorption spectrum of dithizone between 400 - 700 m $\mu$ . This change is a direct function of the number of free radicals found in the irradiated mat-

ter and responds approximately to a variation of about 10% per Mrad and gram of flour in a  $0,5 \times 10^{-4}M$  solution.

It was observed that in standard humidity conditions, the half-life of the free radicals in irradiated wheat varies between 10 - 15 days.

Furthermore the half-life variation of free radicals was determined on function of the flour's humidity degree, arriving to the conclusion of inverse relationship between the life of free radicles and the degree of humidity.

This relationship confirms the water's protecting effect.

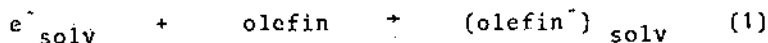
C-1      EFECTO DE DOSIS EN EL RENDIMIENTO DE PRODUCTOS  
             RECOLECTORES DE ELECTRONES EN LA RADIOLISIS  
             GAMMA DE HIDROCARBUROS LIQUIDOS

DOSE EFFECT ON THE YIELDS OF ELECTRON SCAVENGING PRODUCTS  
 IN GAMMA RADIOLYSIS OF LIQUID HYDROCARBONS

*Fabio Busi\** and Gordon R. Freeman\*\*

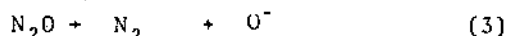
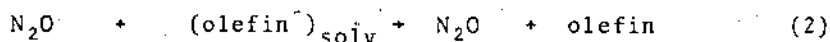
\*CNR Laboratorio di Fotochimica e Radiazioni d'Alta Energia,  
 Bologna, Italy and \*\* University of Alberta,  
 Edmonton, Alberta, Canada.

The value of  $G(N_2)$  from the gamma radiolysis of a solution of nitrous oxide in liquid cyclopentane increases with increasing dose. Furthermore, the addition of an olefin to a nitrous oxide-cyclopentane solution increases the nitrogen yield. A possible interpretation of the dose effect is that the olefinic products of radiolysis can become associated with solvated electrons in such a way that the diffusion coefficient of the electrons is decreased.



Whether or not the product of reaction (1) is a stable negative ion when the reactant is a monoolefin is not known. In

any case, the diffusion coefficient of  $(olefin^-)_{solv}$  is smaller than that of  $e^-_{solv}$ . The resulting increase in the geminate neutralization time also increases the probability that the negative charge will be scavenged by nitrous oxide.



Calculations using the nonhomogeneous kinetics model make possible a quantitative interpretation of the results.

C-2

ESTUDIOS DE ESR SOBRE LA RADIOLISIS DE NITROPRUSIATO DE SODIO  
ESR STUDIES ON THE RADIOLYSIS OF SODIUM NITROPRUSSIDE

J. Danox, R.P.A. Muñiz, A.O. Caride

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, Brazil

Sodium nitroprusside,  $Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$ , irradiated in liquid nitrogen with 2MeV electrons show an ESR spectrum at 77°K consisting of an hyperfine triplet I. On raising the temperature the following paramagnetic species are formed from this triplet triplet II, which is also unstable, triplet III which is stable and quintet.

The ESR parameters of these species were determined, as well as their relevant infra-red frequencies. Kinetic laws and the activation energies of formation of triplets II and III were determined from the evolution of the ESR signals. Isotopic substitution in single crystals of the complex by  $^{13}C$ ,  $^{15}N$  has been made in an attempt to identify the nature of the species formed by irradiation.

The results have been interpreted by assuming that the primary act is the rupture of the nitroprusside molecule in two fragments.



All other species observed are derived from the rearrangement and recombination of these two fragments in the crystal lattice.

C-3      ESTRUCTURA DE ELECTRONES ATRAPADOS EN DIPOLOS EN  
ACETONITRILLO  $-d_3$  CRISTALINO. EVIDENCIA EN FAVOR  
DEL PEQUEÑO POLARON LOCALIZADO

STRUCTURE OF DIPOLE-TRAPPED ELECTRONS IN CRYSTALLINE  
ACETONITRILE  $-d_3$ . EVIDENCE FOR THE LOCALIZED SMALL POLARON

Michael A. Bonin, Keiji Takeda, T. Frankon Williams

Department of Chemistry, University of Tennessee,

Knoxville, Tennessee, U.S.A.

The  $^{14}\text{N}$  esr spectrum of  $\gamma$ -irradiated crystalline acetonitrile  $-d_3$  shows either a quintet or triplet hyperfine structure depending upon the conditions of sample preparation before irradiation. From reversible photobleaching studies together with other evidence, these spectra have been assigned to two distinct structural forms of a trapped electron. In the high temperature phase prepared by quenching the crystallized sample from just below the melting point ( $-46^\circ\text{C}$ ) to  $-196^\circ\text{C}$ , the trapped electron interacts magnetically with two equivalent nitrogen nuclei; whereas in the other crystal form prepared by slow cooling to  $-196^\circ\text{C}$ , the interaction is limited to only one nitrogen. The above assignments have been verified by corresponding studies on  $\text{CD}_3\text{C}^{15}\text{N}$ .

Both centers are photobleached by visible light and in each case the esr spectrum is replaced by the septet spectrum of  $\text{CD}_3$ . This change has been interpreted as the net effect of dissociative electron capture. The reverse reaction occurs if the photobleached sample is allowed to stand in the dark, and the rates of thermal recovery for the two species of trapped electrons have the same activation energy (0.2 eV) although the absolute rate for the dimer species is about two orders of magnitude greater than that for the monomer species at the same temperature.

The optical absorption spectra of these trapped electrons have also been studied, and they have absorption maxima at 505 nm and 450 nm for dimer and monomer species respectively. It has been shown that these optical spectra are also restored thermally after photobleaching without any loss of intensity for the complete cycle.

Other examples of trapped electrons in  $\gamma$ -irradiated crystalline cyanides will be described. These results appear to demonstrate the validity of Landau's original concept of the polaron as a self-trapped electron in a polar crystalline lattice. The possible implication of these findings to the general theory of solvated and trapped electrons will be discussed.

C-4    ELECTRONES ATRAPADOS EN VIDRIO DE 3-METIL-PENTANO  
IRRADIADO CON GAMMA A 77°K

TRAPPED ELECTRONS IN GAMMA IRRADIATED  
3-METHYLPENTANE GLASS AT 77°K

*Koichi Funabashi*, Carroll Hebert

Radiation Laboratory, University of Notre Dame,  
Notre Dame, Indiana, U.S.A.

A theoretical model is proposed for the weakly trapped electrons (binding energy less than 0.1 eV) in  $\gamma$ -irradiated 3-Methylpentane glass at 77°K. The model predicts an UV-band in addition to the well-known IR-band in the absorption spectrum for the weakly trapped electron.

The presence of the deep traps, which can not be bleached by continuous IR illumination at 77°K, is explicitly taken into account in analyzing the decay kinetics for the absorption spectrum, ESR signal, electrical conductivity and luminescence. The results show that retrapping at the deep traps, instead of charge neutralization, is the major mechanism for the isothermal (77°K) and IR-induced decays. The mechanism is consistent with Willard's experiment on the UV-induced electrical conductivity

of irradiated 3 MP and also with our new experimental data of the UV- response of the characteristic luminescence decay.

C-5 FOTOIONIZACION DE METALES ALCALINOS EN MATRICES DE  
HIDROCARBUROS A 77°K

PHOTOIONIZATION OF ALKALI METALS IN HYDROCARBON  
MATRICES AT 77°K

F.W. Froben, J.E. Willard

Department of Chemistry, University of Wisconsin,  
Madison, Wisconsin, U.S.A.

This paper reports studies made to determine whether photoionization of alkali metals dispersed in organic matrices at 77°K can be useful in studying the properties of electrons and ion pairs in such matrices. Samples have been prepared by condensing vapor phase mixtures of hydrocarbon and metal vapor on a cold finger. Continuous ultraviolet irradiation of such samples maintains a steady state concentration of a species giving a 0.2 gauss wide electron spin resonance singlet at a  $g$  value of ca. 2.000, which saturates above ca. 1 mw and decays in less than 0.1 sec after termination of irradiation. The singlet is flanked by much less intense lines which decay in parallel with the singlet but saturate less easily. Trapped hydrocarbon radicals produced from the matrix by alkali metal photosensitization grow linearly with continued irradiation and can be observed after irradiation. The threshold energy of the photons required to produce these effects is below the gas phase ionization potential of the metals atoms but usually higher than the solid state photoelectric work function.

C-6 ESTADOS EXCITADOS RESPONSABLE DE LA FOTOQUIMICA  
DEL URACILO, TIMINA Y ACIDO OROTICO

EXCITED STATES RESPONSIBLE FOR PHOTOCHEMISTRY IN URACIL,  
THYMINE AND OROTIC ACID

H.E. Johns, G. Fisher, M. Herbert, D. Whillans

Department of Medical Biophysics, University of Toronto,  
Toronto, Canada

Extensive investigations using steady state monochromatic ultra violet irradiation have implicated the triplet state as being responsible for the dimerization of uracil, thymine and orotic acid in dilute solution. In solutions of high concentrations an additional mechanism for dimerization is present involving interactions between pairs of molecules in aggregates probably from the singlet state. The triplet state in dilute solutions has been directly detected by flash photolysis and absorption properties and the rate constant for reactions from the triplet state will be presented.

C-7 DETECTOR DE  $\text{Eu}^{3+}$  PARA MOLECULAS EXCITADAS EN  
SOLUCION ACUOSA

$\text{Eu}^{3+}$  PROBE FOR EXCITED MOLECULES IN WATER SOLUTION

Angelo A. Lamola, J. Eisinger

Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey, U.S.A.

The sensitized emission from the hexahydrated  $\text{Eu}^{3+}$  ion can be used to obtain information about the donor molecules in water solution. Simple studies yield the triplet yield of the donor as well as estimates its excited singlet and triplet lifetimes. This technique has been applied in the study of the excited states of nucleic acids in solution at room temperature.

C-8 LESIONES BIOQUIMICAS PRIMARIAS Y MECANISMOS DE  
RECOLECCION EN EL SISTEMA FAGO LAMDA-E.COLI  
PRIMARY BIOCHEMICAL LESIONS AND REPAIR MECHANISMS  
IN THE LAMBDA PHAGE-E.COLI SYSTEM

M. Errera, M. Radman\* and D. Krsmanovic- Semic\*\*

Université Libre de Bruxelles, Belgium, \* Centre  
des Faibles Radioactivités CNRS, Gif-sur-Yvette  
France and \*\* Biology Lab., Yale University, New  
Haven, U.S.A.

The primary biochemical lesions of irradiated cells may be difficult to analyze on account of efficient cellular repair mechanism which may erase some of them. Their discovery and consequences will therefore rest on their analysis in "viable" structures separated from these repair systems or in cells where they are inoperant as a result of genetic mutations. Such an analysis can be performed most efficiently in the  $\lambda$  phage -E.coli system. It is known that DNA exclusively, is transmitted from the phage particle to the host cell. Phage can therefore be irradiated in vitro and the damage in its DNA analyzed. In the case of U.V., by far the most prominent lesions are pyrimidine dimers and these can be the cause of lethality or mutations. A genetic analysis of the  $\lambda$  host cell, E.coli, has demonstrated the existence of several radiosensitive strains, some deficient in uvr genes (more sensitive to U.V.), others deficient in rec genes, those necessary for genetic recombination, or lex genes (more sensitive to both U.V. and ionising radiation) or deficient in both systems. An analysis of the number of dimers needed to kill a  $\lambda$  particle when grown on wild type cells and systems deficient in recombination (the  $\lambda$  phage carries its own recombination genes, the red genes, which supplement the bacterial rec genes) will be given. In addition, excision repair (uvr genes) is a correct repair mechanism, whereas recombination repair (rec genes) as well as the lex function are mutagenic, that is may promote incorrect repair. The contributions of Witkin, Setlow, Howard-Flanders, Rörsch and others

in relation to these problems will be given. In addition the contribution of various repair systems in evolution will be briefly discussed.

#### C-9 EFECTO DE LA REDUCTONA SOBRE BACTERIAS IRRADIADAS

##### EFFECT OF REDUCTONE ON IRRADIATED BACTERIA

L.R. Caldas, R. Alcántara Gómez

"Instituto de Biofisica, Universidade Federal do Rio de Janeiro" and Comissao Nacional de Energia Nuclear"(Brazil)

The keto-aldehyde reductone ( $\text{HOCH}_2\text{COCHO}$ ) blocks macromolecular (DNA, RNA and protein) syntheses in bacteria and in phage-bacterium complexes. The blockade is reversible and apparently due to the inhibition of oxydative phosphorylation.

$10^{-2}$  to  $10^{-3}$  M reductone has a negligible lethal effect on nonirradiated cells. However, if bacteria or phage-bacterium complexes are submitted to UV rays (2537 Å), or to rays emitted by a high pressure mercury lamp (3000 up to 6000 Å) and then treated with reductone, a significant lethal effect is observed. The lethal effect decreases as a function of the time elapsed between irradiation and treatment of cells with reductone, and the rate of decrease is temperature-dependent.

Cells treated with reductone after irradiation with ionising radiations or infra-red rays show no significant lethal effect.

Experiments made with starved bacteria show that the lethal effect of the keto-aldehyde is not related to the blockade of macromolecular syntheses. However, the experiments which show the decreasing lethal effect of reductone as a function of time elapsed between UV irradiation and treatment of cells with the keto-aldehyde and the similarity of the effects of reductone and caffeine on bacteria previously submitted to UV rays, suggest that the lethal effect of the keto-aldehyde is due to an inhibition of repair mechanisms.

D-1      EFECTOS PRIMARIOS EN UN SISTEMA CELULAR VIABLE:  
 UN ESTUDIO ESR DE BACTERIAS IRRADIADAS A 77°K

EARLY EFFECTS IN A VIABLE CELL SYSTEM: AN ESR STUDY OF  
 BACTERIA IRRADIATED AT 77°K

Edmund S. Copeland, Harold M. Swartz, Earl C. Richardson

Division of Nuclear Medicine, Walter Reed Army Institute  
 of Research, Washington D.C., U.S.A.

Some of the chemical changes induced by ionizing irradiation of biological materials can be understood only in systems containing intact cells. Studies of the early chemical effects in cells are very difficult, however, because of their very complex composition and organization. While individual chemical species probably cannot be identified in ESR studies of irradiated cells, we have been able to differentiate several distinct types of radiation induced free radicals in bacterial cells (*E. coli*). The radicals all have  $g$ -values close to 2.00 and overlap. They have been characterized on the basis of their  $g$ -values, line shapes, relaxation times, kinetic behavior and reactivity with additives. The bacteria are irradiated at 77°K. This temperature stabilizes most of the radiation induced radicals. OH· radicals, induced in the water, dominate the 77°K spectrum but other components due to the bacteria can be observed. Pulse annealing to 133°K allows the OH· radicals to interact with each other and disappear while the bacterial radicals remain stable. At 133°K the spectrum of the bacterial free radicals in nitrogen equilibrated samples is an asymmetrical single peak whose shape changes as microwave power is varied. Further annealing leads to a complex spectrum, which at 200°K we have resolved into at least three components: a 1:2:1 triplet (23 gauss splitting), a 1:1 doublet (15 gauss splitting) and an 8 gauss wide singlet. In bacteria frozen from oxygen saturated solutions a typical peroxy type signal developed on annealing above 135°K. The differentiation of these groups of radicals provides the possibility of correlating changes in specific groups of radicals with changes in biological parameters.

D-2 MODIFICACION DE EFECTOS PRIMARIOS EN UN SISTEMA CELULAR  
VIABLE: EFECTO DE RADIOPROTECTORES SOBRE RADICALES LIBRES  
INDUCIDOS POR RADIACION A 77°K

MODIFICATION OF EARLY EFFECTS IN A VIABLE CELL SYSTEM:  
EFFECT OF RADIOPROTECTANTS ON RADIATION INDUCED FREE  
RADICALS AT 77-200°K

Harold M. Swartz, Edmund S. Copeland, Earl C. Richardson

Division of Nuclear Medicine, Walter Reed Army Institute  
of Research, Washington, D.C., U.S.A.

Using  $\gamma$ -mercaptoethylamine (MEA) as a model radioprotectant the effects of radioprotectants on radiation induced free radicals in *E. coli* B/r were studied. Bacteria suspended in pH adjusted solutions of MEA were equilibrated with oxygen or nitrogen and frozen to 77°K. They were irradiated at 77°K and SR spectra obtained at 77°K following 10 minute pulse annealing to various temperatures. The effect of MEA varied with pH and equilibration gas. At low pH (3 and 5) in nitrogen equilibrated bacteria MEA decreased one type of bacterial radical (8 gauss singlet), increased another type (23 gauss triplet) and had relatively little effect on a third type (15 gauss doublet). The magnitudes of these specific types of radical modification correlated with changes in bacterial survival in the presence of MEA and some of its structural analogs. At higher pH's (7 and 9) under nitrogen the effect of MEA was to change the irradiated bacterial spectrum to a broad singlet with a higher g-value. The total number of spins decreased in the presence of radioprotective amounts of MEA. In oxygen the MEA affected on the qualitative bacterial spectra and decreased the total number of free radicals. The decrease in total radical yield correlated with increased bacterial survival.

These results suggests that part of the radioprotective effect of aminothiols such as MEA is due to their ability to decrease and alter specific types of bacterial free radicals. This specificity suggests that the observed radioprotection is not due to random radical scavenging but is dependent on more specific molecular interactions between MEA and components of bacteria.

D-3 EFECTOS PRIMARIOS INMEDIATOS DE LA RADIACION SOBRE  
CELULAS VIVIENTES ESTUDIADOS POR RADIOLISIS DE PULSOS

VERY EARLY EFFECTS OF RADIATION ON LIVING CELLS AS STUDIED  
BY PULSE RADIOLYSIS

B.W.Hodgson, J.P.Keene, A.H.W.Nias, A.J.Swallow.

Paterson Laboratories, Christie Hospital and Holt  
Radium Institute, Manchester 20, England

Pulse radiolysis studies have been carried out on numerous chemical systems, including many of biological interest, but no studies on living systems appear to have been reported previously although work has been done on the effect of pulses of radiation on the survival of cells (e.g. A.H.W.Nias, A.J.Swallow, J.P.Keene and B.W.Hodgson, Brit. J.Radiol., 42, 553 (1969)). Pulse radiolysis studies on mammalian cells are now reported. Chinese hamster or He La cells in saline suspension have been subjected to microsecond pulses of radiation. The cell suspensions cause considerable scattering of the analysing light beam and with a conventional 250 watt Xenon arc lamp very little light reaches the monochromator. This difficulty was overcome by operating the lamp at 10 kilowatts for a period of 1000  $\mu$ sec synchronously with the electron pulse. This resulted in an  $\sim$  300-fold increase in light intensity. Intermediates were observed which decayed over periods of the order of a microsecond and longer lived intermediates have also been seen. Similar intermediates appear in unirradiated cells and in cells which have received doses of hundreds of kilorads. Speculations as to the nature of the intermediates are presented.

D-4 POSIBLE EFECTO BIOQUIMICO PRIMARIO TRASCENDENTE DE LA  
RADIACION GAMMA EN LA DIFERENCIACION EMBRIONARIA

POSSIBLE TRASCENDENT EARLY BIOCHEMICAL EFFECT OF GAMMA  
RADIATION ON EMBRYONIC DIFFERENTIATION

E.E.Mariano, J.Mercuri

Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina

It has been determined that the synthesis of DNA and RNA plays a very important part during embryonic development. Thus certain chemical compounds, such as actinomycin D., that act on

the cell inhibiting RNA synthesis, interferes with gastrulation processes. The hybridization, considered as a biological mechanism interfering at DNA levels, also inhibits development after the final blastula stage. These observations suggest that the cigote has the necessary genetic information to surpass the segmentation stages in that development of the subsequent stages depend on the genetic information contained in the nuclear DNA of embryonic cells.

Recently fertilized *Bufo arenarum* eggs exposed to different doses of 1.25 Mev gamma radiation, the first furrow appeared later than in normal eggs. Development was inhibited at the final blastula, initial gastrula, and final gastrula stages. The final blastula stage being particularly sensitive.

In blastulae from eggs exposed to 9.000 rad after fertilization, synthesis of ribosomal RNA was greater than in normal blastulae, while synthesis of what we consider messenger RNA was remarkably lower in the irradiated biological material.

In blastulae from irradiated eggs, base composition of both RNA types differed considerably from that of control blastulae.

The sedimentation pattern of DNA in irradiated material differed from that of normal blastulae.

Considering these findings, the hypothesis by which radiation would alter the chemical structure of DNA, thus causing an erroneous transmission of genetic information in messenger RNA, is supported. The anomalous protein synthesis that takes place later would produce development inhibition at the stages where a new protein contribution is needed.

The alteration of DNA structure, would be the transcendent early effect that irradiation produce in the biochemical mechanism of the embryonic differentiation.

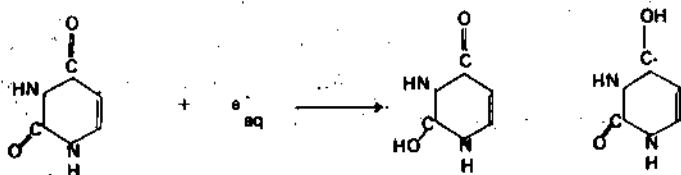
D-5 LUGAR DE ATAQUE DE ELECTRONES HIDRATADOS EN LA  
ESTRUTURA MOLECULAR DE LAS BASES PIRIMIDINICAS Y  
PURINICAS DEL DNA

SITE OF ATTACK OF HYDRATED ELECTRONS ON THE  
MOLECULAR STRUCTURE OF THE PYRIMIDINE AND  
PURINE BASES OF DNA

E. Hayon

Pioneering Research Laboratory, U.S. Army Natick  
Laboratories, Natick, Massachusetts, U.S.A.

The reactive species  $e_{aq}^-$ , OH radicals and H atoms produced in the radiation chemistry of water and aqueous systems react in a different and selective way with the pyrimidine and purine bases of DNA. The reaction of OH radicals has been studied<sup>1</sup> by the technique of pulse radiolysis. In this work, the reaction of hydrated electrons with a number of pyrimidine and purine bases has been examined, and the site of attack on the molecular structure of these bases has been established in a number of cases. To eliminate the interference in the transient absorption spectra of the OH-radical adducts, t-butanol was added. Transient species absorbing in the UV and visible range have been observed and studied as a function of pH. In alkaline solutions some of the chromophores undergo ketoenol tautomerism, and on the bases of these changes it was possible to show that one of the main reactive sites is the carbonyl group. For example, with uracil the  $C_2$ - and  $C_4$ -ketyl radicals and radical anions are produced according to the following reactions:



Results will be presented for a number of pyrimidines, purines and DNA.

1. R.M.Danziger, E.Hayon and M.E.Langmuir, J.Phys.Chem., 72, 3842 (1968). E. Hayon (in preparation).

L.S.Myers Jr., M.L.Hollis and L.M.Theard, Adv. in Chem. Series, 81, 397 (1968).

D-6                    EFECTOS DE LAS RADIACIONES IONIZANTES  
                          SOBRE SISTEMAS ENZIMATICOS OXIDATIVOS  
                          ANALIZADOS CON TECNICAS MICROESPECTROFOTOMETRICAS  
 EFFECTS OF IONIZING RADIATION ON OXIDATIVE ENZYME SYSTEMS  
 ANALYZED THROUGH MICROSPÉCTROPHOTOMETRIC TECHNIQUES

M.E. Itoiz, R.L.Cabrini, A.J.Klein-Szanto

Comisión National de Energía Atómica, Departamento de  
 Radiobiología, Buenos Aires, Argentina

The relative quantitation of a group of histochemically demonstrated oxidative enzymes was made possible by microspectrophotometric methods.

Malpighian epithelium was used as a model to study enzymatic changes produced by different types of irradiation (X rays, beta rays and deuterons). These changes were quantitatively evaluated in relation to dosis and post-irradiation time.

A stereological approach to the malpighian epithelium response clearly shows a rapid acanthosis, which could be noticed 2 hours after irradiation and which reached maximum values 4 to 7 days after high irradiation dosis. This increase in epithelial thickness was not due to an increase in number of cells.

The microspectrophotometric studies of enzymatic activities were accomplished by means of a unidirectional scanning system, which readily enabled us to evaluate: Total enzymatic content (TEC), mean enzymatic concentration (MEC), maximum and minimum values of enzymatic response.

All the irradiation conditions under study showed a rapid, and statistically significant, alteration of the initial enzymatic values.

The increase of Glucose-6-phosphate Dehydrogenase, within the group of enzymes, and the lowered activity of Succinic Dehydrogenase, pointed to a possible metabolic change. Such alterations could condition a depression of metabolic activities related to Krebs cycle with a displacement towards the Pentose shunt.

D-7 RADIOLYSIS GAMMA DE SOLUCIONES CONGELADAS DE 2-PROPANOL,  
1-PROPANOL Y ACETONA

GAMMA RADIOLYSIS OF FROZEN SOLUTIONS OF  
2-PROPANOL, 1-PROPANOL  
AND ACETONE

G. Nucifora\*

Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, U.S.A.

\*Permanent address: C.N.R.Laboratorio di Fotochimica e  
Radiazioni d'Alta Energia, Via Selmi, 2-40126 Bologna, Italy

Radiolysis at  $-196^{\circ}\text{C}$  of  $\gamma$ -irradiated frozen solutions in  $\text{D}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  of 2-propanol, 1-propanol and acetone were studied by E.P.R. For 2-propanol solutions, data show that the main species at the end of the irradiation are  $\text{O}^{\bullet}$ ,  $\text{H}^{\bullet}$ ,  $\text{OD}$  (or  $\text{OH}$ ) and trapped electrons. Photobleaching experiments convert electrons mainly in  $\text{CHO}^{\bullet}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}^{\bullet}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH(OH)}^{\bullet}$  -  $\text{CH}_3$  and  $\text{CH}_3^{\bullet}$ . By thermal annealing,  $\text{D}^{\bullet}$  and  $\text{H}^{\bullet}$  disappear at  $-165^{\circ}\text{C}$ . At  $-70^{\circ}\text{C}$ , only  $\text{CHO}^{\bullet}$  lines are present, and one line, about 10 g broad, probably due to a  $\text{R-O}^{\bullet}$  radical. At  $-65^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CH}_3^{\bullet}$  appears again.

Analysis of acetone frozen solutions show  $\text{CH}_2\text{-CO-CH}_3^{\bullet}$  as main radical.  $\text{D}^{\bullet}$ ,  $\text{CH}_3^{\bullet}$ , and  $\text{CHO}^{\bullet}$  are also present. Light with  $\lambda$  greater than 620 m $\mu$  decreases the concentration of  $\text{CH}_2\text{-CO-CH}_3^{\bullet}$ . With  $\lambda$  less than 400 m $\mu$  light,  $\text{D}^{\bullet}$  and  $\text{CH}_3^{\bullet}$  concentrations increase;  $\text{CHO}^{\bullet}$  disappears.

The only species appearing upon radiolysis of 1-propanol solution are  $\text{O}^{\bullet}\text{D}$  (or  $\text{O}^{\bullet}\text{H}$ ) and trapped electrons. With 620 m $\mu$  light,

the electron line disappears. With 400 mμ light, a new center and an unknown radical appear. Alternatively both can be obtained by heating at - 165°C. In the dark, only the new center remains. By irradiating with 620 mμ or 400 mμ light, it is possible to convert the unknown radical and the new center into an ethyl radical.

Possible mechanisms of reactions are discussed.

D-8

DAÑO AL DNA CROMOSOMICO EN CELULAS IRRADIADAS, Y EL PAPEL  
DE LA REPARACION RECOMBINACIONAL POST-REPLICACION EN LA  
RECONSTRUCCION DEL CROMOSOMA

DAMAGE TO CHROMOSOMAL DNA IN IRRADIATED CELLS, AND THE ROLE  
OF POST-REPLICATION RECOMBINATIONAL REPAIR IN  
CHROMOSOME RECONSTRUCTION

*Paul Howard-Flanders* and W. Dean Rupp

Yale University School of Medicine, New Haven,

Connecticut, 06510, U.S.A.

Cell survival following irradiation depends upon the damage sustained and upon the extent to which the cell can remove or correct the defects and reconstruct continuous functional chromosomes. Various types of structural damage are known to be produced in DNA by radiations. Single strand joining, excision and recombinational repair are known to contribute to the reconstruction of intact chromosomal DNA.

Recombinational repair is effective where DNA contains damaged bases that are not excised, and that do not hydrogen bond correctly so that at DNA replication, the daughter strand being synthesized is terminated. A gap is left opposite the damaged bases, and the synthesis of the daughter strand is initiated at some point beyond the damage. Studies with sedimentation in alkaline sucrose gradients have shown that in UV-irradiated cells, the DNA synthesized during a period of a few minutes is

present as strands whose length is limited to the distance between the pyrimidine dimers in the template strands. A preliminary estimate of the lengths of the gaps in the newly synthesized DNA indicates that 1000 nucleotides may be missing per gap. During further incubation, these short strands increase in length and become as long as the template strands. These reconstructed strands can then serve as templates for the synthesis of high molecular weight DNA. This increase in length does not occur in certain mutants that are defective in genetic recombination. In *E. coli* this test can best be carried out in cells carrying *recA recB* mutations if DNA synthesis after irradiation is to be adequate, although this joining is blocked only by *recA*. The *recA*<sup>+</sup> gene is needed for genetic recombination and for constructing high molecular weight DNA strands from the shorter pieces that are synthesized on a damaged template. We have suggested that the correct nucleotide sequence may be introduced into the gaps opposite damaged bases by recombination with the homologous sister duplex that was formed at replication. Evidence for such a mechanism has been obtained in density label experiments, which show that exchanges linking old and newly synthesized DNA are produced in irradiated but not in normal cells.

Recombinational repair promotes cell survival effectively for various types of base damage, as shown by the relatively high sensitivity of recombination-deficient mutants to various mutagens and to X-irradiation. It is very effective in cells exposed to X-irradiation in the presence of the radiosensitizing organic free radical triacetoneamine-N-oxyl (TAN) which may form radiation adducts with DNA (Emmerson and Wilson, 1968). Recombinational repair contributes to the survival of mammalian cells with damaged bases. Studies with alkaline sucrose gradients show that mouse leukemia cells damaged by irradiation, synthesize their DNA in short lengths and subsequently join these into high molecular weight strands.

D-9      TRANSFERENCIA DE ENERGIA EN SISTEMAS DE ALTA DENSIDAD  
             OPTICA. PARTE I. CLOROFILA Y HEMATOPORFIRINA COMO  
             EMISORES Y XENOCIANINA COMO RECEPTOR  
             ENERGY TRANSFER IN HIGH OPTICAL DENSITY SYSTEMS-PART I  
             CLOROPHYLL AND HEMATOPOTPHYRIN AS DONORS TO XENOCYANINE  
             AS ACCEPTOR

J.T. Dubois\*, H. Behrens

\*Aerospace Research Laboratories, Wright Patterson Air Force  
 Base, Dayton, Ohio, U.S.A.

Departamento de Química, Universidad de Chile, Santiago  
 Chile

Energy transfer from chlorophyll and hematoporphyrin to xenocyanine has been studied in dimethylformamide as solvent. The equations of Stevens and Dubois, for high optical density (OD=2) spectrophotofluorometry have been extended to correct for the absorption of the luminescence of the donor by the acceptor. These equations are applied to the above mentioned system. The results suggest a long range energy transfer mechanism at the donor concentrations used.

\* Deceased March 9th, 1967.

D-10      LA ESCISION ENZIMATICA DE DIMEROS DE TIMINA A  
             PARTIR DE DNA IRRADIADO CON UV  
             THE ENZYMATIC EXCISION OF THYMINE DIMERS  
             FROM UV IRRADIATED DNA

Lawrence Grossman

Graduate Department of Biochemistry, Brandeis University,  
 Waltham, Massachusetts 02154, U.S.A.

The excision of thymine dimers from UV irradiated DNA is catalyzed *in vitro* by a UV specific endonuclease and a UV exonuclease isolated from *Micrococcus luteus*. The first enzyme, the UV endonuclease, is an incising enzyme, which has been purified

5000-fold, is stimulated by, but not dependent on, magnesium and has a molecular weight of approximately 15,000. The enzyme has an absolute specificity for UV irradiated native DNA. Moreover, the enzyme makes a single phosphodiester bond break for each thymine dimer in irradiated DNA. This incision involves the cleavage of a single phosphodiester bond 5' - to the dimer, resulting in 3' - phosphomonoester and 5' - OH groups. The UV exonuclease, which has been purified 1500 - fold, acts to the same extent and at the same rate on irradiated and unirradiated denatured DNA. The enzyme has an absolute requirement for magnesium and excises the dimer from UV irradiated DNA containing regions in a 5' → 3' direction. The initial fragment released contains the dimer and one or more adjacent nucleotides. Further degradation in the 5' → 3' direction leads to the total release of six nucleotides. The UV exonuclease can initiate hydrolysis of single stranded DNA from both the 3' - and 5' - termini. As a result, limit digests of the excised photoproduct region yield trinucleotides of the type XpTpT or TpTpX. On incised DNA the enzyme appears to work only in the 5' → 3' direction, leaving a 5' - phosphomonoester terminus. Therefore, after excision the DNA molecule is terminated at both the 3' and 5' ends by phosphomonoesters. The action of a polynucleotide phosphomonoesterase may be required prior to the initiation of repair polymerization by a polymerase.

The *in vivo* role of the UV endonuclease has been studied in radiation normal and radiation sensitive strains of *M. luteus*. Transformation with wild type DNA of an ultraviolet sensitive, endonuclease-defective mutant led to the isolation of several types of transformants which contain normal or lower levels of the enzyme. The physiological effect of the UV endonuclease was examined in isogenic strains which differ only in the presence or absence of the enzyme. It was found that the enzyme is implicated *in vivo* in the following UV induced characteristics: excision of thymine dimers, formation of single strand breaks, delay in DNA synthesis, breakdown of DNA, and induction of the lysogenic phage N<sub>5</sub>.

Resumen del Simposio sobre efectos primarios  
*Summary of the Symposium on Very Early Effects*



## RESUMEN DEL SIMPOSIO SOBRE EFECTOS PRIMARIOS INMEDIATOS

Durante la Reunión se realizó un Simposio sobre Efectos Primarios Inmediatos, actuando el Prof. Milton Burton como Presidente y Moderador. Los participantes activos en ese Simposio fueron invitados especialmente y se han indicado con un asterisco en la Lista de Participantes. Independientemente de ello, el Simposio estuvo abierto a todos los concurrentes a la Reunión.

En el Simposio se discutió el estado del conocimiento teórico y experimental del tema y se trató de precisar exactamente los problemas existentes y las direcciones de búsqueda de sus soluciones.

Las Sesiones fueron informales, siguiéndose el procedimiento establecido tradicionalmente en el Laboratorio de Radiaciones de la Universidad de Notre Dame, EE.UU., para las Conferencias Informales sobre la Química de Radiaciones del Agua celebradas en 1952, 1955, 1959, 1961 y 1966 y publicadas por la misma Universidad.

En total se cumplieron cinco sesiones de este Simposio de aproximadamente tres horas de duración cada una.

Las discusiones detalladas no se incluyen en el presente volumen por haber sido ya objeto de una publicación conjunta del Laboratorio de Radiaciones de la Universidad de Notre Dame y de la Comisión Nacional de Energía Atómica editada como Documento AEC N°COO-38-738 (Proceedings of the Symposium on Very Early Effects, International Meeting on Primary Radiation Effects in Chemistry and Biology, March 9-14, 1970, Buenos Aires, Argentina, 256 p.).

En lo que sigue se resumen los principales aspectos considerados.

### 1. Conceptos teóricos sobre eventos inmediatos.

Sobre la base de argumentos generales y del conocimiento básico de los procesos, los efectos primarios en las reacciones químicas inducidas por radiaciones se pueden ubicar en una escala de tiempos que va de  $10^{-16}$  segundos a  $10^{-7}$  segundos. Los eventos que ocurren en el intervalo de  $10^{-16}$  a  $10^{-11}$  segundos pertenecen actualmente sólo al ámbito teórico, ya que las técnicas experimentales no son aun capaces de resolverlos.

Los temas principales considerados fueron: a) escalas de tiempo; b) espectros ultravioletas; c) espectros de impacto electrónico; d) producción de tripletes.

### 2. Eventos inmediatos observados experimentalmente.

Los eventos más inmediatos resueltos experimentalmente hasta ahora corresponden a tiempos mayores de  $10^{-11}$  segundos después de la deposición de energía, aunque ya se pueden prever técnicas más rápidas. Es de notar que al cabo de estos tiempos se han completado algunos procesos que pueden considerarse como químicos.

Los temas principales considerados fueron: a) radiólisis de pulsos en la región de los picosegundos; b) experimentos especiales con lasers.

### 3. Termalización de electrones.

El tiempo y la distancia requeridos para que un electrón llegue a las condiciones en que se encuentra al cabo de tiempos de orden de 1 microsegundo (solvatado, hidratado, atrapado, etc.) son los dos aspectos fundamentales de los procesos primarios. Las ideas teóricas y los estudios empíricos de los mecanismos correspondientes no coinciden aun, si bien ya pueden sugerirse varias distribuciones modelo para las distancias de termalización.

Los temas principales considerados fueron: a) relajación dieléctrica, b) distribución experimental de distancias de termalización; c) mecanismos.

#### 4. Naturaleza de los electrones solvatados y secos.

La naturaleza y el comportamiento de los electrones hidratados y solvatados ha sido objeto de muchos estudios. Estas importantes especies se pueden formar a los  $10^{-11}$  segundos de la deposición de energía o aun antes. Se considera como electrón "seco" al que, estando libre en un medio condensado, se encuentra todavía en un estado móvil, no localizado y sin solvatar.

Los temas principales considerados fueron: a) electrón solvatado; b) polarización; c) movilidad; d) localización; e) electrón seco.

#### 5. Electrones en exceso en sólidos.

Aunque los mismos efectos físicos ocurren en fases sólidas y flúidas, diferencias cualitativas drásticas pueden dar origen a diferencias cuantitativas en las observaciones. Estos efectos son de importancia máxima en las escalas de tiempo involucradas.

Los temas principales considerados fueron: a) escalas de tiempo; b) trampas de electrones.

#### 6. Estados sobreexcitados.

Se sabe que dentro de los  $10^{-16}$  segundos posteriores a la deposición de energía se producen estados sobreexcitados, pocos de los cuales sobreviven hasta  $10^{-9}$  segundos para poder ser observados directamente. Muchos efectos pueden explicarse alternativamente sobre la base de estos estados sobreexcitados o de mecanismos iónicos, siendo difícil por esa razón establecer la importancia real de cada una de estas alternativas.

Los temas principales considerados fueron: a) conversión interna y extinción; b) migración de energía y ionización; c) importancia relativa; d) naturaleza de los estados sobreexcitados.

#### 7. Sistemas biológicos.

Se acepta que los sistemas biológicos contienen altas concentraciones de materiales que podrían alterar drásticamente aun los efectos más inmediatos estudiados en sistemas químicamente simples. Los fenómenos que ocurren entre la escala de tiempo correspondiente a los efectos inmediatos y la de la biología clásica no se conocen aun suficientemente.

Los temas principales considerados fueron: a) importancia de los efectos primarios; b) estados excitados en el ADN; c) efectos biológicos.

#### 8. Radicales en el estado sólido.

Los experimentos de Willard a bajas temperaturas indican que: (1) en un haluro de metilo, la captura electrónica disociativa produce un radical  $\text{CH}_3$  libre que coexiste en la misma "jaula" con el ión negativo haluro; (2) la vida media de decaimiento del radical  $\text{CH}_3$  aumenta mucho si la matriz (3-metilpentano) es perdeuterada; (3) los átomos de H producidos por fotólisis de  $\text{HI}$  en  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  no quedan atrapados en la matriz.

Los temas principales considerados fueron: a) radicales en una matriz a baja temperatura; b) átomos de H; c) espectros de resonancia paramagnética y estados de espín.

## SUMMARY OF THE SYMPOSIUM ON VERY EARLY EFFECTS

A Symposium on Very Early Effects took place during the Meeting, acting as President and Moderator Prof. Milton Burton. The active participants in this Symposium were specially invited and have been marked by an asterisk in the List of Participants at the end of the present volume, though the sessions were open to all attendants to the Meeting.

In the Symposium, discussions were held on the state of theoretical and experimental knowledge of the subject, emphasizing the accurate definition of the existin problems and the ways of searching their solutions.

The Sessions were informal, following the procedure traditionally stablished in the Radiation Laboratory of the University of Notre Dame for the Informal Conferences on the Radiation Chemistry of Water held in 1952, 1955, 1959, 1961 and 1966 and published by the University of Notre Dame.

In total, five sessions took place of aproximately three hours each.

The detailed report of the discussions are not included in this volume. It was published shortly after the Meeting as a joint publication of the University of Notre Dame and the Argentine Atomic Energy Commission edited by the Radiation Laboratory (Proceedings of the Symposium on Very Early Effects, International Meeting on Primary Effects in Chemistry and Biology, March 9-14, 1970, Buenos Aires, Argentina, AEC Document C00-38-738, 256p.)

The following is a summary of the conclusions based on the Editorial Summary included in the publication mentioned above.

### 1. Conceptual Earliest Events

Early effects in radiation chemical processes can be located on a time scale from  $10^{-16}$  sec to  $10^{-7}$  sec on the basis of general arguments and basic knowledge of the processes. Events from  $10^{-16}$  to  $10^{-11}$  sec are currently in the domain of theoretical study only, as experimental techniques are not yet capable of resolving such events.

The main subjects discussed were: a) time scale; b) ultra-violet spectra; c) electron impact spectra; d) triplet production.

### 2. Observed Earliest Events

The earliest events which have been resolved experimentally occur later than  $10^{-11}$  sec after energy deposition, although faster techniques can be foreseen. Even at these early times, processes which may be considered to be chemical have already been completed.

The main subjects discussed were: a) picosecond pulse radiolysis; b) mode-locked laser experiments.

### 3. Thermalization of Electrons

The time and distance required for an electron to attain its long time ( $\mu$ sec) condition, e.g., solvated, hydrated, trapped, etc., are the major concerns of early processes. Theoretical ideas and empirical studies of the relevant mechanisms have not yet converged, but several model distributions of thermalization distances can be suggested.

The main subjects discussed were: a) dielectric relaxation; b) experimental distribution of thermalization lengths; c) mechanisms.

### 4. Nature of Solvated and Dry Electrons

The nature and behavior of solvated and hydrated electrons have been the subject of many studies. This important species

may be formed as early as  $10^{-11}$  sec after energy deposition or even earlier. A dry electron may be presumed to be mobile or non-localized or pre-solvated stage of an excess electron in condensed media.

The main subjects discussed were: a) solvated electron; b) polarization; c) mobility; d) localization; e) dry electron.

## 5. Excess Electrons in Solids

Although the same physical effects exist in solid and fluid phases, quantitative changes may result from drastic qualitative changes in observations. These effects are of greatest importance in the time scales involved.

The main subjects discussed were: a) time scale; b) electron traps.

## 6. Superexcited States

It is known that superexcited states are produced within  $10^{-16}$  sec of energy deposition, but few survive to  $10^{-9}$  sec, where they might be directly observed. Many effects can be explained either on the basis of superexcited states or on the basis of ionic mechanisms, making it difficult to ascertain the true importance of each.

The main subjects discussed were: a) internal conversion and quenching; b) energy migration and ionization; c) relative importance; d) nature of superexcited states.

## 7. Biological Systems

It is recognized that biological systems contain high concentrations of materials that can drastically alter even the earliest effects compared to chemically simple systems. The course of events from the time scale of early effect to the time scale of classical biology remains to be explored.

The main subjects discussed were: a) importance of early effects; b) excited states in DNA; c) biological effects.

#### 8. Radicals in the Solid State

Willard's experiments at low temperatures indicate that: 1) dissociative electron capture of methyl halide produces  $\text{CH}_3$  radical which co-exists with the halide negative ion in the same cage; (2) half-life for the decay of the  $\text{CH}_3$  radical increases greatly by perdeuteration of the matrix; (3-methyl-pentane); (3) H atoms produced by photolysis of HI in  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  are not trapped in the matrix.

The main subjects discussed were: a) radicals in a low temperature matrix; b) H atoms; c) electron spin resonance spectra and spin states.

LISTA DE PARTICIPANTES  
LIST OF PARTICIPANTS

*Anton, Pora*  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Bomchil, Guillermo*  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Beltran, Faustino F.*  
Fac. Agronomía y Veterinaria  
Cátedra de Química General  
Av. San Martín 4453  
Buenos Aires  
Argentina

*Bonard, Rustam T.*  
Univ. Nac. de Buenos Aires  
Fac. Ciencias Exactas y Naturales  
Perú 222  
Buenos Aires  
Argentina

*Beninson, Dan J.*  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Cabrini, Rómulo L.*  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Blanco, Elsa*  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Casas, Luis H.*  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

Casquil, Oscar V.  
División Sanidad  
Gendarmería Nacional  
Av. Libertador 1144  
Buenos Aires  
Argentina

Del Carril, Stalina K.  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

Celani Barry, Jorge D.  
Facultad de Medicina  
Cátedra de Física Biológica  
Uriburu 951  
Buenos Aires  
Argentina

Denari, J. Horacio  
Instituto Latinoamericano de  
Fisiología de la Reproducción  
Av. Mitre 3100  
San Miguel - Prov. Bs.As.  
Argentina

Celany Barry, Rafael  
Instituto de Investig. Médicas  
Hospital Tornú  
Donato Alvarez y Chorroarín  
Buenos Aires  
Argentina

Donda, Elisabeth M.  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

Crespi, Martín B.A.  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

Español, Esteban C.  
Laboratorio Radioisótopos  
Facultad de Ingeniería Univ.Bs.As.  
Paseo Colón 850 - 2º Piso  
Buenos Aires  
Argentina

D'Alessio Juan T.  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

Fernández dos Santos, José  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

Frank, Enrique  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

Goeckermann, Roberto H.  
USAEC/SR - Bs.Aires Office  
Embajada de los EE.UU.  
Sarmiento 663  
Buenos Aires  
Argentina

Garbarain, Roberto S.A.  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

Itoiz, María E.  
Facultad de Odontología  
Univ. de Buenos Aires  
Marcelo T. de Alvear 2142  
Buenos Aires  
Argentina

Giambiagi, Mario  
Departamento de Física  
Universidad Nac. de La Plata  
Amenábar 1808, 6° - 24  
Buenos Aires  
Argentina

Kairiyama, Eulogia  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

Giambiagi, Myriam S. de  
Departamento de Física  
Universidad Nacional de La Plata  
Amenábar 1808, 6° - 24  
Buenos Aires  
Argentina

Kerllenevich, Beatriz  
Sarmiento 294  
Bahía Blanca  
Buenos Aires  
Argentina

Giovannuscio, M. Lila  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

Klein Szanto, Andrés  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Kurlat, Marcelo*  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Nayo, José*  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Lires, Osvaldo A.*  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Mercuri, Julio A.*  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Mariano, Enrique*  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Mitta, Aldo E.A.*  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Marquez, Roberto*  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Molinari, Marcelo A.*  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Mazar Barnett, Beatriz*  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Mugliaroli Hugo A.*  
Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Ola, Fanny N.*

Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Orce, Vicente*

Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Pahissa, Jaime*

Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Pahissa, María*

Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Pattin, Cecilia R.*

Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Prosen, Alberto E.*

Facultad de Medicina-Univ.Nac.del  
Nordeste- Cátedra de Biofísica  
Moreno 1240  
Corrientes  
Argentina

*Radicella, Renato*

Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Rojo, Enrique A.*

Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Rolando, Rodolfo L.*

Instituto Nacional de  
Farmacología y Bromatología  
Caseros 2161  
Buenos Aires  
Argentina

*Rozenwasser, Jerus*

Comisión Nacional de  
Energía Atómica  
Av. Libertador 8250  
Buenos Aires  
Argentina

*Schumacher, Hans*  
 Inst.Sup. de Investigaciones  
 Fac.C.Exactas-Univ.La Plata  
 Calle 47 esq. 115  
 La Plata  
 Argentina

*Venditti, Juan C.*  
 Establecimiento Modelo Terrabusi  
 San José 1060  
 Buenos Aires  
 Argentina

*Sicre, Juan E.*  
 Facultad de Ciencias La Plata  
 Instituto de Investigaciones  
 Calle 47 y 115  
 La Plata  
 Argentina

*Videla, Gerardo J.*  
 Comisión Nacional de  
 Energía Atómica  
 Av. Libertador 8250  
 Buenos Aires  
 Argentina

*Strajman, Enrique*  
 Universidad de Buenos Aires  
 Facultad de Medicina  
 Paraguay 2155  
 Buenos Aires  
 Argentina

*Volker, Silvia L.*  
 Comisión Nacional de  
 Energía Atómica  
 Av. Libertador 8250  
 Buenos Aires  
 Argentina

*Tyortyalian, Carlos*  
 Vicente López 128  
 Monte Grande  
 Buenos Aires  
 Argentina

*Zampach, Jorge*  
 Comisión Nacional de  
 Energía Atómica  
 Av. Libertador 8250  
 Buenos Aires  
 Argentina

*Vazquez, Norberto H.*  
 Facultad de Medicina  
 Cátedra de Física Biomédica  
 Uriburu 951  
 Buenos Aires  
 Argentina

*Zvetelman, Esther L.*  
 Laboratorio Fundación  
 Enfermedades Metabólicas  
 Juncal 2236  
 Buenos Aires  
 Argentina

## OTROS PAISES

## OTHER COUNTRIES

- |                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>* <i>Adams, G.E.</i><br/>           B.E.E.C. Research Unit in<br/>           Radiobiology<br/>           Mount Vernon Hospital<br/>           Northwood, Middlesex<br/>           England</p>                                                | <p>* <i>Burton, Milton</i><br/>           Radiation Laboratory<br/>           University of Notre Dame<br/>           Notre Dame, Indiana 46556<br/>           U.S.A.</p>                                                                         |
| <p>* <i>Allen, Augustine O.</i><br/>           Department of Chemistry<br/>           Brookhaven National Laboratory<br/>           33 Lewis, Upton<br/>           Long Island, N.Y. 11973<br/>           U.S.A.</p>                            | <p><i>Busi, Fabio</i><br/>           Consiglio Nazionale delle Ri-<br/>           cerche-Lab. de Fotochimica e<br/>           Radiazioni d'Alta Energia<br/>           Via de Castagnoli 1<br/>           40126 Bologna<br/>           Italia</p> |
| <p><i>Behrens, Harold</i><br/>           Departamento de Química<br/>           Com.de Energía Nuclear Chilena<br/>           Avda. Salvador 943<br/>           Santiago<br/>           Chile</p>                                               | <p><i>Caldas, L.R.,</i><br/>           Universidade Federal do Rio<br/>           de Janeiro<br/>           Av. Pasteur 458, 2º<br/>           Rio de Janeiro<br/>           Brazil</p>                                                           |
| <p><i>Breccia, Alberto</i><br/>           Consiglio Nazionale delle<br/>           Ricerche-Lab. de Fotochimica<br/>           e Radiazioni d'Alta Energia<br/>           Via F.Selmi 2, 40126<br/>           Bologna<br/>           Italia</p> | <p><i>Daniels, Malcolm</i><br/>           Radiation Center<br/>           Oregon State University<br/>           Corvallis, Oregon 97331<br/>           U.S.A.</p>                                                                                |

*Enxena, Maurice*

Laboratoire de Biophysique &  
Radiobiologie  
Université Libre de Bruxelles  
67 Rue des Chevaux  
1640 Rhode St. Gènesse  
Belgique

*Grunhut, Enrique*

Pereyra de la Luz 1364, Ap. 9  
Montevideo  
Uruguay

\* *Förster, Theodor*

Institut für Physikalische  
Chemie und Elektrochemie der  
Technischen Hochschule  
7 Stuttgart N.  
Wiederhold Strasse 15  
Germany

*Haissinsky, M.*

Institut de Radium  
11 Rue P et M Curie  
Paris 5ème  
France

\* *Freeman, Gordon R.*

Department of Chemistry  
University of Alberta  
14619 - 78 Ave  
Edmonton, Alberta  
Canada

*Hayon, Elie M.*

Head, Physical Group  
Pioneering Research Laboratory  
Department of the Army  
U.S. Army Natick Laboratories  
Natick, Mass. 01760  
U.S.A.

\* *Funabashi, Koichi*

Radiation Laboratory  
University of Notre Dame  
Notre Dame, Indiana 46556  
U.S.A.

\* *Helman, W. P.*

Radiation Laboratory  
University of Notre Dame  
Notre Dame, Indiana 46556  
U.S.A.

\* *Grossman, L.*

Department of Biochemistry  
Brandeis University  
Waltham, Mass. 02154  
U.S.A.

\* *Hentz, Robert R.*

Radiation Laboratory  
University of Notre Dame  
Notre Dame, Indiana 46556  
U.S.A.

Howard-Flanders, Paul  
Radiology Department- Yale  
University School of Medicine  
333 Cedar St.  
New Haven Connecticut 06510  
U.S.A.

\* Lamola, Angelo A.  
Bell Telephone Labs. Inc.  
Murray Hill, N.J. 07094  
U.S.A.

Johns, Harold E.  
University of Toronto  
Department of Medical Biophysics  
500 Sherbourne Street  
Toronto 284, Ontario  
Canada

Laustriat, Gilbert  
Centre de Recherches Nucléaires  
Laboratoire de Physique des  
Rayonnements et Electronique  
Nucléaire, Rue du Loess  
67 Strassbourg 3 - Cronenbourg  
France

Kandel, Richard J.  
U.S. Atomic Energy Commission  
Chief of the Radiation, Isotope  
& Physical Chemistry Branch  
Washington D.C. 20545  
U.S.A.

Maddock, Alfred G.  
Cambridge University  
The Chemical Laboratories  
Lensfield Road, Cambridge  
England

Kevan, Larry  
Department of Chemistry  
Wayne State University  
Detroit, Michigan 48202  
U.S.A.

Magee, John  
Radiation Laboratory  
University of Notre Dame  
Notre Dame, Indiana 46556  
U.S.A.

Kupperman, Aron  
California Institute of Technol.  
Arthur A. Noyes Lab. of Chemical  
Physics - Pasadena  
California 91109  
U.S.A.

Mozunder, Asokendo  
Radiation Laboratory  
University of Notre Dame  
Notre Dame, Indiana 46556  
U.S.A.

\* *Nielsen, Sigurd C.*

Atomic Energy Commission  
Research Establishment Risø  
DK-4000 Roskilde  
Denmark

\* *Schwarz, Harold A.*

Brookhaven National Laboratory  
Upton  
Long Island, N.Y. 11973  
U.S.A.

*Pikaev, A.K.*

Institute of Physical Chemistry  
Academy of Sciences of the USSR  
Leninsky Prospekt, 31  
Moscow  
U.S.S.R.

*Sztanyik, Laszlo Balint*

International Atomic  
Energy Agency  
Division of Life Sciences  
Kartner Ring 11, A-1010 Vienna  
Austria

\* *Platzman, Robert*

Department of Physics  
University of Chicago  
1118 East 58th Street  
Chicago, Illinois 60637  
U.S.A.

*Swallow, A.J.*

Paterson Labs.  
Christie Hospital & Holt  
Radium Institute  
Manchester, M 20 (9Bx)  
England

\* *Ross, Alberta*

Radiation Laboratory  
University of Notre Dame  
Notre Dame, Indiana 46556  
U.S.A.

*Swartz, Harold M.*

Department of Biophysics  
Division of Nuclear Medicine  
Walter Reed Army Institute of  
Research-Walter Reed Army  
Medical Center  
Washington D.C. 20012  
U.S.A.

*Schuler, Robert H.*

Carnegie Mellon University  
Mellon Institute  
4400 Fifth Avenue  
Pittsburgh, Pennsylvania 15213  
U.S.A.

*Thomas, J.K.*

Argonne National Laboratory  
9700 S. Cass Ave.  
Argonne, Illinois 60439  
U.S.A.



\* *Voltz, Renee*

Centre de Recherches Nucléaires  
Laboratoire de Physique des  
Rayonnements et Electronique  
Nucléaire, Rue du Loess  
67 Strassbourg 3 - Cronembourg  
France

\*\* *Williams, T. Francon*

Department of Chemistry  
University of Tennessee  
Knoxville, Tennessee, 37916  
U.S.A.

\* *Weber, Gregorio*

Department of Chemistry  
Illinois University  
501 Michigan Ave.  
397 East Chemistry Building  
Urbana, Illinois 61801  
U.S.A.

*Wrase, Florence (Mrs)*

Radiation Laboratory  
University of Notre Dame  
Notre Dame, Indiana 46556  
U.S.A.

\* *Willard, J.E.*

Department of Chemistry  
University of Wisconsin  
Madison, Wisconsin 53706  
U.S.A.

*Zuloaga, Fernando*

Instituto de Química  
Universidad Católica de Chile  
Casilla 114-D  
Santiago  
Chile

