

ХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЯДЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ. ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ВТОРИЧНЫХ РЕАКЦИЯХ АТОМОВ ОТДАЧИ, СОПРОВОЖДАЮЩИХ (n , γ)-ПРОЦЕСС

Э. С. Филатов

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение		752
1. Вторичные реакции атомов отдачи в органических соединениях. «Кажущийся изотопный эффект» и его происхождение		752
2. Поведение атомов отдачи в неорганических системах		757
3. Влияние химического состояния атомов отдачи на последующие реакции с их участием		760
4. Изотопный эффект как результат надтепловых ионно-молекулярных реакций		764

ВВЕДЕНИЕ

Химические реакции, сопровождающие ядерные превращения, ввиду их большого теоретического и практического значения стали в последнее время предметом широкого исследования¹⁻⁵. Теоретическое значение изучения химических эффектов ядерных превращений заключается в том, что оно дает дополнительный материал для построения теории кинетики химических реакций с участием атомов, обладающих избыточной кинетической энергией или энергией возбуждения. Практический интерес к такого рода исследованиям связан с возможностью получения «меченых» соединений непосредственным облучением в реакторе, циклотроне и т. д. Большое развитие получил метод синтеза новых соединений облучением веществ нейтронами уранового реактора. При этом наиболее простым процессом является (n , γ)-реакция, дающая изотопы исходного элемента. Как показали исследования последних лет, поведение радиоактивных изотопов одного и того же элемента, возникающих в результате ядерного превращения, в ряде случаев не всегда одинаково. Различие проявляется в неодинаковой величине удержания для каждого изотопа, т. е. доли меченых продуктов, образующихся при вторичных химических процессах, протекающих вслед за ядерной реакцией.

Поясним сказанное примером. При облучении нейтронами некоторых бромистых алкилов, например, CCl_3Br , было найдено удержание для изотопа Br^{82} , равное 48%, в то время как удержание изотопа Br^{80m} получающегося одновременно с первым составило 38%. Различие это незначительно и поэтому не может играть существенной роли в вопросах, связанных с практическим получением меченых соединений. Однако сам факт существования такого рода различий, получивших название «изотопных эффектов», дал дополнительный толчок развитию теории вторичных реакций атомов отдачи.

1. ВТОРИЧНЫЕ РЕАКЦИИ АТОМОВ ОТДАЧИ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ. «КАЖУЩИЙСЯ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ» И ЕГО ПРОИСХОЖДЕНИЕ

Различие в поведении изотопов, образующихся в результате одного и того же ядерного процесса (изотопный эффект), может быть вызвано неодинаковой кинетической энергией отдачи в результате испус-

кания γ -квантов после захвата нейтрона или различием в энергетическом состоянии электронных оболочек атомов отдачи. Значительная часть работ посвящена изучению влияния начальной кинетической энергии отдачи на выход продуктов вторичных химических реакций. Из работ Либби^{6,7} следует, что начальная кинетическая энергия атомов отдачи, активированных ядерными превращениями, может влиять на выход органических производных, если ядерные реакции проводятся в среде органических веществ в твердой фазе. Радиоактивные изотопы одного элемента, если даже они активированы одним типом ядерного превращения, могут дать различный выход органических соединений. Этот вывод основан на предположении о существовании упругих и неупругих соударений атомов отдачи с атомами и молекулами среды. Рассмотрим более подробно процесс замедления «горячего» атома. Атом отдачи, приобретающий в результате ядерного превращения большую кинетическую энергию, сталкиваясь с атомами окружающей среды охлаждается; часть атомов в результате упругих соударений входит в органические соединения, замещая те атомы из числа окружающих молекул, которые не сильно отличаются по массам от массы атома отдачи. При снижении кинетической энергии атома отдачи до энергии, сравнимой с энергией связи атомов в молекулах, становятся возможными неупругие соударения атома отдачи с молекулами. При этом происходит диссоциация молекул и образование соединений, содержащих радиоактивные атомы отдачи. При переходе от жидкой фазы к твердой количество продуктов, образующихся посредством упругих соударений, не меняется, поскольку процесс столкновения происходит как один элементарный акт, а связи между атомами не меняются при изменении агрегатного состояния. Выход соединений, образование которых трактуется как результат неупругих соударений атомов отдачи с молекулами, резко увеличивается при переходе к твердой фазе, так как атому отдачи приходится двигаться в среде молекул, связи между которыми заметно возросли. Согласно расчетам Либби⁶, атом отдачи, имеющий начальную энергию 0,3 MeV образует в твердой фазе «жидкую каплю» в результате плавления небольшого локального объема. Реакция упругих соударений происходит в начале и в средней части пути атома отдачи, т. е. в середине «жидкой капли», реакции неупругого соударения — в конце — на границе с твердой фазой, где физические свойства среды сильно меняются. Возможно, что в конце пути атом отдачи в результате потери значительной части своей энергии не в состоянии разрушать связи между молекулами настолько, чтобы образовать «жидкую каплю», как предполагает Либби. Не исключено, что в конце пути атома отдачи твердое кристаллическое вещество представляет собой по-прежнему твердую фазу с той или иной степенью аморфизации. Для веществ, молекулы которых состоят из атомов, в большинстве значительно отличающихся по массам от атомов отдачи (например, Br^{82}), таких как CH_3Br , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ и др., следует ожидать значительного увеличения выхода органических продуктов или удержания при переходе к твердой фазе ввиду значительной доли надтепловых процессов неупругого соударения. Согласно воззрениям Либби, выход органических продуктов в твердой фазе *увеличивается с уменьшением начальной энергии* отдачи, так как в этом случае среда, окружающая атом отдачи, будет меньше напоминать жидкую фазу, удержание в которой, как правило, меньше. Другими словами, с уменьшением начальной энергии увеличивается локальная концентрация молекулярных осколков, что влечет за собой увеличение выхода органических соединений в результате рекомбинации фрагментов. Для других веществ, таких как CBr_4 , в которых замедление «горячего» атома Br^{82} происходит в основном на атомах брома, удержание не будет заметно меняться при переходе к твердой фазе, поскольку в этом случае главный вклад в

удержание вносят реакции упругого столкновения. В случае CBr_4 не следует ожидать различия в поведении изотопов брома Br^{80m} и Br^{82} , хотя энергия отдачи Br^{80m} больше, чем Br^{82} .

Таким образом, согласно теории Либби, различие в удержании между изотопами одного элемента может возникнуть при облучении в твердой фазе благодаря неодинаковой энергии отдачи. Различие это должно проявиться в неодинаковом выходе продуктов, образующихся по реакциям неупругих соударений, имеющих место в надтепловой области энергии. Действительно, при облучении тепловыми нейтронами *n*-бромистого пропила⁷ в кристаллическом состоянии для трех изотопов брома, получающихся по реакциям $\text{Br}^{81}(n, \gamma)\text{Br}^{82}$ и $\text{Br}^{79}(n, \gamma)\text{Br}^{80m}$ удержание, или выход органических соединений равны 86,7 и 78,2% соответственно, в то время как при облучении твердого CBr_4 удержание для Br^{82} и Br^{80m} составляет 86,8 и 86,9% соответственно, т. е. казалось бы, что действительно существует изотопный эффект для соединения, у которых в процессе стабилизации атома отдачи большую роль играют надтепловые процессы. Однако данные других авторов указывают на отсутствие изотопного эффекта. Шуллер и Мак-Коллей⁸ провели специальные эксперименты с облучением *n*-бромистого пропила быстрыми нейтронами с целью выяснения влияния начальной кинетической энергии отдачи на выход органических продуктов после (n, γ) -реакции. Максимальная доля кинетической энергии, которую может передать нейтрон при столкновении с ядром может быть вычислена по формуле⁵:

$$E_m = \frac{4M}{(M+1)^2} E,$$

где E — энергия нейтрона; M — масса атома отдачи.

Авторы получили атомы отдачи брома, обладающие начальной кинетической энергией $\sim 100\,000$ eV, что приблизительно в 10^3 раз превышает энергию отдачи атомов брома при облучении тепловыми нейтронами, и не обнаружили изотопного эффекта. Данные по удержанию изотопов Br^{82} и Br^{80m} , активированных различными по энергии нейтронами и полученные различными авторами, приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Удержание для различных изотопов брома в бромистом пропиле, полученное различными авторами (в %)

Процесс	Тип нейтронов	Фаза		Ссылка на литературу
		жидкая	твердая	
$\text{Br}^{79}(n, 2n)\text{Br}^{78}$	быстрые	42,6	92,5	8
$\text{Br}^{79}(n, \gamma)\text{Br}^{80}$	тепловые	37,8	79,1	8
		34,0	—	6
$\text{Br}^{79}(n, \gamma)\text{Br}^{80m}$	тепловые	34,0	78,2	6,7
$\text{Br}^{81}(n, \gamma)\text{Br}^{82}$	быстрые	33,4	76,2	8
		36,5	79,4	8
$\text{Br}^{81}(n, \gamma)\text{Br}^{82}$	тепловые	—	86,7	7
(с 5% Br_2)	тепловые	24,0	—	9
$\text{Br}^{81}(\gamma, n)\text{Br}^{80m}$		54,0	88,7	9
$\text{Br}^{79}(\gamma, 2n)\text{Br}^{77}$		62,0		9
$\text{Br}^{81}(\gamma, n)\text{Br}^{80m}$		67,0		9
(с 4,7% Br_2)		27,6		9

Поведение изотопа Br^{78} (6,4 мин.), полученного по реакции $\text{Br}^{79}(n, 2n)\text{Br}^{78}$, оказалось иным, причем удержание изотопа Br^{78} было выше как в твердой, так и в жидкой фазе и равнялось, в среднем, 93 и 43% соответственно. Эти данные находятся в противоречии с предполо-

жениями Либби о связи начальной энергии отдачи с удержанием. Очевидно, что «жидкая капля» в твердом теле является менее всего определяющим фактором в судьбе атома отдачи.

Модель «случайных фрагментаций», предложенная Виллардом³, может частично объяснить увеличение удержания для большей энергии отдачи, как это было найдено для атомов отдачи Br^{78} . Фрагментация молекул, очевидно, больше для большей энергии отдачи, и поэтому при последующих диффузионно-рекомбинационных реакциях может возникнуть изотопный эффект.

Действительно, при замедлении, например, атома отдачи Br^{78} , на молекулах бромистого пропила образуются осколки — радикалы в гораздо большем числе, чем при замедлении атомов отдачи Br^{80} , Br^{80m} или Br^{82} . Ведь энергия отдачи для изотопа Br^{78} в 10^3 раз превышает кинетическую энергию отдачи последних! При последующих радикальных реакциях осколков с атомами отдачи образуются меченые органические молекулы. Естественно, что молекул, меченых изотопом Br^{78} будет больше, чем, скажем, изотопом Br^{82} . Если это так, то изотопный эффект должен исчезать при добавках перед облучением небольших количеств элементарного брома как акцептора радикалов. Как нашли Шуллер и Мак-Коллей, изотопный эффект (т. е. различие в удержании Br^{78} и Br^{82}), равный 7,0% в отсутствие брома становится равным 5,5% при 5 мол. % брома и 1,5% при 25 мол. % брома, т. е. действительно исчезает. Рихардсон и Войт⁹ провели опыты по получению изотопов Br^{80m} , Br^{77} , Br^{76} при помощи фотоядерных реакций $\text{Br}^{81}(\gamma, n)\text{Br}^{80m}$, $\text{Br}^{79}(\gamma, 2n)\text{Br}^{77}$ и $\text{Br}^{79}(\gamma, 3n)\text{Br}^{76}$ в *n*-пропилбромиде и *i*-пропилбромиде в жидком и твердом состояниях. Полученные ими значения удержания для Br^{80m} , Br^{77} и Br^{76} оказались равными в отсутствие брома 87, 62 и 67% соответственно. Казалось бы, как указывают авторы, следует сделать вывод о существовании изотопного эффекта для Br^{80m} , с одной стороны, и Br^{77} , Br^{76} , — с другой. Однако при добавках элементарного брома в количестве 5 мол. % удержание изотопов брома, полученных по (*n*, γ) и (γ , *n*)-реакциям становилось почти одинаковым (24,0 и 27,6% соответственно). Следовательно, изотопный эффект может появляться при больших энергиях отдачи, ввиду большого количества радикалов, образованных движущимся атомом, и исчезать при добавках брома, эффективно связывающего радикалы. Действительно, как видно из данных табл. 2, выхо-

ТАБЛИЦА 2

Выходы продуктов (в %), содержащих радиоактивные изотопы Br^{80m} и Br^{82} , полученные по реакциям (γ , *n*) и (*n*, γ) соответственно, в бромистом пропиле

Реакция получения изотопа	Фаза	Общее удержание	Выходы продуктов								
			CH_3Br	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	изопропилбромид	<i>n</i> -пропилбромид	CH_2Br_2	1,2-дибромэтан	1,2-дибромпропан	1,3-дибромпропан	полимерные вещества
$\text{Br}^{81}(\gamma, n)\text{Br}^{80m}$	жидкая	54	1,4	1,2	1,9	19,7	4,0	5,8	13,0	4,7	2,2
	твердая	88,7	2,0	2,9	3,8	32,3	2,3	5,0	15,6	10,0	15,0
$\text{Br}^{81}(n, \gamma)\text{Br}^{82}$	жидкая	34,7	—	0,7	1,7	17,1	1,8	3,1	2,8	2,7	1,5
	твердая	88,4	—	2,7	3,4	26,9	2,4	6,0	6,0	17,8	12,1

ды органических продуктов, получающихся при облучении бромистого пропила нейтронами и γ -квантами, зависят от типа активации. Различие в типе активации проявляется в выходах дибромпроизводных продуктов, возникающих в результате фрагментации материнского соединения

(бромистый метилен). Добавление перед облучением элементарного брома в количестве 5 мол. % значительно снижает выход материнского соединения как в случае (n , γ), так и (γ , n)-реакций, а также снижает в значительной степени выход 1,2-дибромпропана. В твердом бромистом пропилене не замечено какого-либо различия в удержании изотопов Br^{80m} и Br^{82} (при -196°) при общем возрастании удержания главным образом в форме материнского соединения, а также 1,3-дибромпропана и бромистого этила.

Эти результаты находятся в противоречии с теорией Либби, предсказывающей появление изотопных различий только в твердой фазе. Выходы продуктов можно с качественной стороны объяснить на основании теории Вилларда, предполагающей хаотическое образование радикалов в треке горячего атома. С увеличением энергии отдачи увеличивается доля разрываемых связей $\text{C}-\text{C}$, причем результатом этого может быть увеличение выхода органических продуктов, которые образуются при последующих диффузионно-рекомбинационных реакциях. Поэтому в жидкой фазе появляется различие в удержании между изотопами Br^{82} и Br^{80m} (см. табл. 2). В твердой фазе, где диффузия значительно меньше, таких различий быть не должно, ввиду уменьшения роли диффузионно-рекомбинационных реакций. На первый взгляд это хорошо согласуется с экспериментом. Согласно данным Рихардсона и Войта, разницу в удержании изотопов, получающихся по одним и тем же ядерным реакциям, также можно объяснить с позиций Вилларда, а именно различием в энергии отдачи, что ведет к появлению в треке горячего атома неодинакового количества радикалов.

Однако теория Вилларда не в состоянии объяснить некоторые факты. Удержание действительно увеличивается с увеличением энергии отдачи, как это предполагает теория Вилларда, но это увеличение слишком мало по сравнению с изменением энергии отдачи. При изменении энергии отдачи в 10^3 раз, удерживание меняется всего лишь в 1,5 раза (см. табл. 1). Следовательно, какой-то другой фактор, но не энергия отдачи, влияет на удержание. Далее, согласно воззрениям Вилларда, в твердой фазе не должно быть различий в удержании. Но Роуленд и Либби⁷, а затем Милман^{10, 11} заметили, что выходы органических соединений при вторичных реакциях атомов отдачи со средой, зависят от того, в кристаллическом или стеклообразном состоянии находится вещество, подвергаемое облучению. В стеклообразном состоянии величина «жидкой капли» будет больше, а удержание меньше, чем для кристаллического состояния. Это объясняется тем, что для расплавления вещества, находящегося в стеклообразном состоянии, необходимо затратить меньшее количество энергии, чем для плавления того же вещества в кристаллическом состоянии. Объем получающейся «жидкой капли» при этом будет больше в стеклообразном веществе, а удержание, следовательно, меньше и меньше изотопный эффект. Результаты по удержанию Br^{89} в твердом этилбромиде^{10, 11}, полученные при различных временах замораживания смеси этилбромид—бром, указывает на значительное (до 10%) уменьшение удержания для стеклообразного состояния $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Этот вывод частично подтверждает предположение Либби.

Однако к вопросу о различном поведении атомов отдачи в кристаллическом и стеклообразном состояниях можно подойти и с другой точки зрения. Как было замечено¹², радиационный выход элементарного йода при облучении γ -лучами йодистого этила зависит от его структуры. В стеклообразном состоянии радиационный выход йода в три раза выше, чем при облучении бромистого этила, находящегося в кристаллическом состоянии. Следовательно, не величина «жидкой капли» является главным определяющим моментом при облучении стеклообраз-

ных или кристаллических веществ, а ориентация молекул относительно друг друга и, в связи с этим, различное направление вторичных реакций. В результате этого возможно появление изотопных эффектов.

Кратко суммируем вышеизложенное. Итак, с увеличением энергии отдачи все большее количество осколков — радикалов появляется в треке горячего атома. При последующих реакциях это дает увеличенный выход меченных органических веществ. Увеличение это незначительное по сравнению с изменением энергии отдачи. Следовательно, изотопный эффект, о котором до сих пор шла речь, непосредственно с энергией отдачи не связан. Как показали экспериментальные данные, в присутствии акцепторов радикалов изотопный эффект не наблюдается. Поэтому такого рода изотопный эффект следует назвать кажущимся. Посторонние примеси и сопутствующее γ -облучение (которое невозможно исключить при облучении в реакторе) также могут вызвать изотопный эффект (из-за разных периодов полураспада изотопов). В споре с Капроном Виллард², по-видимому, прав, придавая последним факторам решающее значение и связывая с ними появление изотопных различий при облучении веществ в жидкой фазе. Что касается опытов по облучению стеклообразных и кристаллических структур, то прежде, чем делать окончательные выводы, следует поставить более детальные эксперименты с добавками акцепторов радикалов, так как в твердой фазе диффузионные реакции блокированы не полностью.

2. ПОВЕДЕНИЕ АТОМОВ ОТДАЧИ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Различие в поведении изотопов как результата образования ими неодинакового количества фрагментов предсказывается теорией Мэддока¹³, которая применяется для описания процессов, происходящих при термическом отжиге веществ, облученных потоками γ -лучей, нейтронов, протонов и других частиц. При облучении, например, нейтронами кристаллического хромата калия, радиоактивные атомы хрома, получающиеся по (n, γ) -реакции, стабилизируются в виде осколков CrO_3 , CrO_2^{2+} и CrO^{4+} (возможно Cr^{6+}), в результате потери атомов кислорода по пути своего движения. Выход материнского соединения (удержание), содержащего радиоактивный хром, увеличивается при последующем отжиге благодаря процессам рекомбинации, скорость которых зависит от температуры опыта. Мэддоком получено выражение для скорости рекомбинации атомов отдачи с фрагментами в зависимости от расстояния между ними:

$$dR/dt = e^{-4/kT} e^{V/kTx}$$

где X — наименьшее расстояние между фрагментами ко времени t (между CrO_2^{2+} и O^{2-} например); T — абсолютная температура, k — константа Больцмана, V — константа, включающая заряд, диэлектрическую проницаемость и др.

Как следует из вышеизложенного, в результате того, что различные изотопы одного элемента могут образовать неодинаковое количество фрагментов, возможно появление изотопного эффекта после термического отжига. В результате термического отжига образцов NaBrO_3 и RbBrO_3 ¹⁴, облученных тепловыми нейтронами, для двух изотопов брома (Br^{82} и Br^{80m}) получены данные, приведенные в табл. 3, показывающие, что начальное удержание обоих изотопов одинаково, но при нагревании облученных образцов солей появляется различие в величинах удержания. Следовательно, как считают авторы¹⁴, величина энергии отдачи не влияет на удержание, а так как различие проявляется в результате процессов рекомбинации фрагментов с атомами отдачи при последую-

щем нагревании, то остается предположить, что количество этих фрагментов неодинаково. Возможно, оно больше для Br^{82} , что дает увеличение удержания для этого изотопа по сравнению с Br^{80m} в результате отжига несмотря на то, что начальная энергия атома отдачи Br^{80m} несколько больше. Неодинаковое количество фрагментов, получающихся при замедлении атомов отдачи Br^{82} и Br^{80m} , может быть вызвано различием их химического состояния после радиационного захвата нейтрона.

Результаты, приведенные в табл. 3, невозможно интерпретировать с позиций влияния на удержание энергии отдачи. Действительно, при отжиге броматов удержание для изотопа Br^{82} растет быстрее, чем для изотопа Br^{80m} . Однако энергия отдачи изотопа Br^{82} не больше таковой для Br^{80m} . Таким образом, начальная энергия отдачи не влияет существенно на вторичные реакции атомов отдачи, что было установлено не

ТАБЛИЦА 3

Влияние термического отжига
на удержание облученных нейтронами
броматов ($t = 200^\circ$)

Время отжига, мин.	Удержание, %			
	NaBrO_3		RbBrO_3	
	Br^{80m}	Br^{82}	Br^{80m}	Br^{82}
0	11	11	13	13
10	22	17	—	—
20	23	30	—	—
30	25	33	31	40
90	31	40	35	45
180	34	41	38	49
360	37	45	40	50

только для атомов отдачи галогенов, но также для C^{14} ¹⁵, трития ¹⁶ Co^{60} ¹⁸ и ряда других. Очевидно, атомы отдачи начинают реагировать с молекулами среды, давая промежуточные или стабильные соединения после предварительной потери энергии. Изотопный эффект, который наблюдался при термическом отжиге броматов, являлся, видимо, результатом различного химического состояния атомов отдачи Br^{82} и Br^{80m} после радиационного захвата нейтрона.

Различия в поведении изотопов одного и того же элемента были обнаружены также при исследовании (n, γ)-реакции в некоторых соединениях металлов. Так, заметное различие было найдено в удержании изотопов Zn^{65} и Zn^{69} , получающихся по реакциям $\text{Zn}^{64}(n, \gamma)\text{Zn}^{65}$ и $\text{Zn}^{68}(n, \gamma)\text{Zn}^{69}$, при исследовании комплексного соединения цинка с фталодицином ¹⁷. Однако авторы ошибочно полагают, что причиной возникновения изотопного эффекта является различие в начальной энергии отдачи, что приводит, по их мнению, к неодинаковой вероятности возвращения в исходную молекулу. Вероятность возвращения в исходную молекулу атомов отдачи Zn^{65} , обладающих энергией отдачи в 477 eV меньше, чем атомов Zn^{69} , имеющих 238 eV кинетической энергии. Этим, как полагают авторы ¹⁷, вызвано неодинаковое удержание двух изотопов цинка (29,4% для Zn^{65} , 38,2% для Zn^{69}). Однако в настоящее время считается твердо установленным, что возвращение атомов отдачи в исходную материнскую молекулу невозможно. Атомы отдачи образуют материнское соединение при последующих вторичных реакциях с другими молекулами в результате имеющейся у них избыточной энергии или при последующем термическом отжиге благодаря рекомбинации с фрагментами, образованными при замедлении. Другими работами ¹⁸ показано, что удержание в комплексных соединениях металлов не зависит от начальной энергии отдачи, а определяется только типом ядерной реакции и природой комплексного соединения. Для двух изотопов кобальта Co^{58} и Co^{60} , получающихся по реакциям $\text{Co}^{59}(\gamma, n)\text{Co}^{58}$ и $\text{Co}^{59}(n, \gamma)\text{Co}^{60}$ при облучении γ -квантами или нейтронами бисинденилкобальтнитрата было найдено $16,2 \pm 1,2$ и $2,5 \pm 0,2\%$ активности в форме исходного соединения. Эти результаты противоположны данным по исследованию удержания в комплексных соединениях цинка. Энергия отдачи после (γ, n)-реакции в комплексных соединениях ко-

бальта на несколько порядков превосходит таковую после (n, γ) -процесса. Если следовать вышеизложенной гипотезе, то удержание после (γ, n) -реакции должно быть меньше, чем (n, γ) , ввиду меньшей вероятности возвращения в исходную молекулу. Однако результаты оказались противоположными. Величина энергии отдачи не влияет на удержание в комплексных соединениях металлов, так же как это доказано для органических соединений. Очевидно, что атомы отдачи вступают в реакции со средой, давая устойчивые (или промежуточные) соединения, на последних стадиях «остывания», когда их энергия снижается до величин порядка нескольких десятков eV.

В табл. 4 приведены данные по удержанию изотопов Sb^{122} и Sb^{124} после (n, γ) -реакции в кристаллической трифенилсурьме, полученные Холлом и Сатиним¹⁹. Авторы считают, что причину различного удер-

ТАБЛИЦА 4

Выходы продуктов, содержащих радиоактивные изотопы Sb^{122} и Sb^{124} при облучении нейтронами кристаллической трифенилсурьмы

Продукты	Sb^{122} , %	Sb^{124} , %	$\text{Sb}^{122}/\text{Sb}^{124}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$	4,4	3,2	$1,37 \pm 0,02$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbO}(\text{OH})_2$	13,9	13,8	$1,01 \pm 0,05$
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SbO}$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SbO}(\text{OH})_2$	32,7	30,7	$1,06 \pm 0,04$
Sb	29,7	33,8	$0,88 \pm 0,01$

жания изотопов сурьмы следует искать в различной энергии отдачи после (n, γ) реакции. Применяя представления, развитые Либби, авторы полагают, что атом отдачи Sb^{122} обладает, по-видимому, меньшей энергией отдачи, что ведет к большему удержанию этого изотопа ввиду большей локальной концентрации осколков. Однако данных по энергиям отдачи Sb^{122} и Sb^{124} не существует, а потому объяснение изотопных различий, данное авторами, не представляется убедительным. Изотопный эффект может явиться результатом неодинаковой степени конвертированности электронных оболочек изотопов Sb^{122} и Sb^{124} , возникающих после изомерного перехода 3,5 мин. Sb^{122m} и 21 и 1,3 мин. Sb^{124m} . В результате изомерного перехода атомы сурьмы получают положительный заряд и покидают материнскую молекулу благодаря кулоновскому расталкиванию. Коэффициенты внутренней конверсии неодинаковы для изомерных переходов $\text{Sb}^{122m} \rightarrow \text{Sb}^{122}$ и $\text{Sb}^{124m} \rightarrow \text{Sb}^{124}$, что может привести к различию в количествах атомов Sb^{122} и Sb^{124} , покидающих молекулы, в которых они стабилизировались непосредственно после (n, γ) -реакции. Однако возбужденные состояния Sb^{122m} и Sb^{124m} возникают в количестве 1%¹⁹, что не может существенно повлиять на распределение изотопов Sb^{122} и Sb^{124} между отдельными продуктами.

Согласно данным Мэддока^{17, 20}, различие в удержании между изотопами Sb^{122} и Sb^{124} , а также изотопами Re^{186} и Re^{188} может быть связано с неодинаковой степенью конвертированности мягких γ -лучей радиационного захвата тепловых нейтронов. Такое объяснение происхождения изотопных различий представляется вероятным, поскольку была экспериментально подтверждена связь между коэффициентами внутренней конверсии и удержанием²¹. При исследовании процесса выживаемости химических форм $\text{C}_6\text{H}_5\text{Pb}(\text{ThB}, \text{RaD})\text{Cl}$ в результате β -распада изотопов свинца ThB и RaD и превращения их в изотопы висмута ThC и RaE было найдено, что отношение доли ThC и RaF, входящих

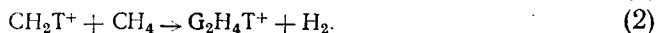
в состав исходного соединения, равно отношению $1 - k_1/1 - k_2$, где k_1 и k_2 — коэффициенты внутренней конверсии при процессах β -распада изотопов ThB и RaD. Действительно, в случае β -распада тяжелых изотопов энергия отдачи недостаточна для разрыва химической связи и вероятность выхода из материнского соединения определяется степенью конвертированности электронной оболочки. Значительный изотопный эффект при β -распаде ThB и RaD (удержание 50 ± 2 и $19 \pm 1\%$ соответственно) указывает на то, что состояние электронной оболочки атомов отдачи является, по-видимому, решающим фактором, влияющим на величину удержания.

3. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ АТОМОВ ОТДАЧИ НА ПОСЛЕДУЮЩИЕ РЕАКЦИИ С ИХ УЧАСТИЕМ

В последнее время большое внимание уделяют возможности протекания ионно-молекулярных реакций при процессах стабилизации атомов отдачи, активированных ядерными превращениями. Эта возможность основывается на факте, впервые обнаруженном Векслером и Дэвисом^{22, 23}, показавшими, что атомы отдачи, полученные по (n, γ) -реакции, имеют положительный заряд. Ими найдено, что приблизительно 25% атомов отдачи Br^{82} , 18% атомов Br^{82m} , 12% атомов Br^{80} , 45% атомов I^{128} , 21% атомов Cl^{38} получают положительно заряженными и могут быть собраны на отрицательном электроде в газовой фазе. Средний заряд атомов Br^{80} (18 мин.) равен +10, а атомов Cl^{38} +4²³. Количество заряженных атомов Br^{82} больше, чем Br^{80m} и потому фрагментация молекул больше для атома отдачи Br^{82} . С этих позиций некоторые авторы¹⁴ пытаются объяснить различие в удержании между изотопами Br^{82} и Br^{80m} . Другие²⁴⁻²⁸ полагают, что изотопный эффект является прямым результатом ионно-молекулярных реакций ионов отдачи с молекулами среды.

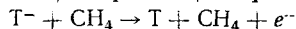
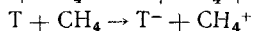
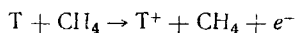
Как известно²⁹, атомы хлора легко отщепляют водород от углеводородных молекул, образуя HCl . Этот процесс требует тем меньшей энергии активации, чем длиннее цепочки углеводородов. Однако Адития и Виллард³⁰ обнаружили постоянство удержания Cl^{38} , полученного по реакции $\text{Cl}^{37}(n, \gamma)\text{Cl}^{38}$ в CCl_4 , при разбавлении углеводородами независимо от природы растворителя и длины цепи углеводородной молекулы. Такая неожиданная независимость удержания не имеет удовлетворительного объяснения в рамках существующих теорий стабилизации атомов отдачи и не может быть объяснена реакцией охлажденных атомов отдачи хлора с молекулами углеводородов. Величина удержания, найденная в опытах³⁰ и равная 21%, замечательным образом совпадает с долей положительно заряженных атомов Cl^{38} (21%), получающихся после (n, γ) -реакции, как показано Векслером и Дэвисом. Это наводит на мысль о возможных ионно-молекулярных реакциях с участием заряженных атомов хлора. При разбавлении $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ метаном в газовой фазе удержание Cl^{38} в результате (n, γ) -процесса найдено равным 17%³¹; при разбавлении этаном 10%¹⁶; при разбавлении бутаном 7%¹⁶. То, что удержание в этих случаях найдено меньше, чем 21%, как в опытах Адития и Вилларда, говорит об определенном влиянии природы разбавителя, но это не удивительно с точки зрения гипотезы ионно-молекулярных реакций, поскольку скорость потери заряда в различных средах может быть различной. Выходы $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, полученных при облучении хлористого метила нейтронами по (n, γ) -реакции, показывают, что молекула CH_3Cl способна реагировать с другой молекулой CH_3Cl , образуя $\text{C}-\text{C}$ связь. Возможность образования цепей в реакциях атомов отдачи со средой принципиально существует. Виллардом³² предложен следующий механизм цепеобра-

зования в результате вторичных реакций атомов отдачи трития с метаном в газовой фазе:



Однако против такого механизма цепеобразования, как полагает сам Виллард³¹, имеются веские возражения, заключающиеся в том, что атомы трития, как предполагается, нейтрализуются до того, как их энергия упадет до ~ 100 eV, т. е. до энергии, которая еще достаточно высока для образования стабильных продуктов путем неупругих соударений.

Разрешить это противоречие помогают исследования Вольфганга с сотрудниками. Ими показано^{33, 34, 35}, что относительная кинетическая энергия наиболее вероятных реакций трития с молекулами метана:



равна соответственно 30 000, 25 000, 90 и 30 eV. Отсюда видно, что атомы трития, обладающие начальной кинетической энергией более 30 000 eV (реакция $\text{Li}^6(n, \alpha)\text{T}$), постепенно замедляясь, способны ионизировать и сами ионизироваться, а при меньших скоростях, порядка 100 eV и меньше, эффективно нейтрализуются. Однако это есть тот верхний предел кинетической энергии, когда становятся возможными реакции неупругого соударения атомов отдачи трития с молекулами. Поэтому не исключено, что могут иметь место ионно-молекулярные реакции заряженных атомов отдачи трития и, следовательно, Виллард прав в своем первоначальном предположении.

В последнее время проводятся работы по исследованию реакций ионов радиоэлементов, разогнанных в полях высокого напряжения, с целью моделирования процессов, происходящих после ядерных превращений. Вольфгангом³³ получены данные по распределению трития между различными соединениями при реакциях, разогнанных до 100 eV ионов трития с органическими веществами. Аналогичные опыты, поставленные Леммоном^{36, 37}, по воздействию на бензол разогнанными ионами C^{+14} показали, что при ионно-молекулярных реакциях, протекающих при столкновениях заряженных ионов C^{+14} с молекулами бензола, образуются меченые углеродом-14 углекислый газ, бензол, циклогептатриен, а также углеводороды от пропана до пентана, причем соотношения выходов между названными продуктами меняются при изменении энергии движущихся ионов C^{+14} . Получение меченых соединений при помощи реакций искусственно разогнанных ионов имеет большое теоретическое значение для выяснения закономерностей вторичных реакций атомов отдачи, получающихся в результате ядерных превращений. Несомненна практическая ценность работ в этом направлении для синтеза различных соединений, содержащих радиоактивные атомы.

Виллард с сотрудниками^{38, 39, 40} показали, что $\sim 50\%$ атомов J^{128} , получающихся по реакции $\text{J}^{127}(n, \gamma)\text{J}^{128}$ в смеси йода с метаном, стабилизируются (при давлениях 0,2 и 400 мм рт. ст., соответственно) в виде органических соединений, в то время как при фотохимической диссоциации, в тех же условиях только менее чем 1% йода входит в органические соединения. Авторы обсуждают возможность вхождения йода в органические соединения по реакциям типа:



или



Обе реакции эндотермичны, первая требует затраты энергии ~ 50 ккал/моль, вторая 100 ккал/моль. Отношение масс метана и йода таково, что максимальная доля энергии, которая может передаваться атомом йода при одном столкновении с молекулой метана, равна 40%. В среднем же на одно соударение расходуется 20% начальной кинетической энергии. Считая, что при захвате нейтрона атомом испускается один γ -квант с энергией, равной 8 MeV начальная энергия атома отдачи J^{128} оказывается равной 268 eV. Поскольку для осуществления реакции (3) необходима энергия активации 50 ккал/моль или ~ 2 eV, то число соударений, необходимых для снижения начальной энергии атома отдачи йода до этой энергии равно

$$n = \ln \frac{268}{2} / \eta = 2,3 \lg(1,34) / 0,4 \approx 12,$$

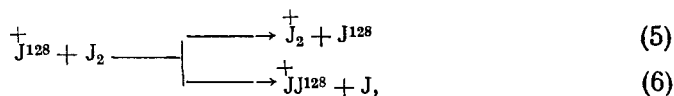
где η — логарифмический декремент потери энергии при соударении: атом йода — молекула метана.

Несмотря на то, что атом отдачи J^{128} претерпевает ~ 12 соударений с молекулами метана, обладая при каждом соударении энергией выше энергии активации реакции (3), образование йодистого метила в результате таких соударений невозможно по следующим причинам. Максимальная часть кинетической энергии, которая может быть у активированного комплекса и пойти, следовательно, на разрыв связи C—H, эквивалентна отношению массы молекулы метана к сумме масс молекулы метана и атома йода:

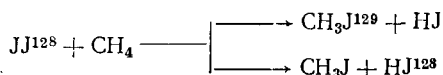
$$\frac{M_{CH_4}}{M_{CH_4} + M_J}$$

и равна $\sim 0,1$.

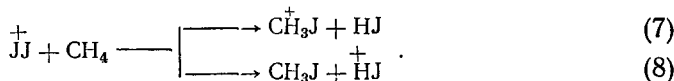
Поэтому атом йода должен обладать энергией не менее 20 eV, чтобы передать при столкновении с молекулой метана такое количество энергии, которое будет достаточно для диссоциации связи C—H. В таком случае активированный комплекс будет обладать энергией 460 ккал/моль ($20 \cdot 23 = 460$). Трудно ожидать, чтобы связь C—J в такой молекуле сохранилась при столкновении с другими молекулами. Вследствие этого невозможно образование йодистого метила по реакции (3). Ионизационный потенциал молекулы метана равен 14,4 eV, йода 10,6 eV, поэтому атомы йода испытывают столкновения с молекулами метана, не теряя при этом положительного заряда. В присутствии йода возможна следующая реакция:



поскольку потенциал ионизации молекулы J_2 ниже, чем атома йода (10,1 eV и 10,6 eV соответственно). И, следовательно в дальнейшем, как предполагает Виллард, может идти реакция между молекулами йода, имеющими энергию возбуждения после реакций (5) и (6), и молекулами метана



Развивая отправные положения Вилларда о ионно-молекулярных реакциях в системе йод — метан предположим, что процесс передачи заряда пойдет согласно следующей схеме:



Тепловые эффекты реакции могут быть подсчитаны по формуле:

$$Q = A - B + P_1 - P_2,$$

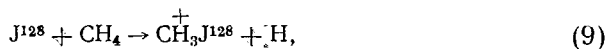
где Q — тепловой эффект; A — энергия образования новых связей; B — энергия диссоциации старых связей; P_1 и P_2 — потенциалы ионизации вновь полученной ионизированной молекулы и исходного соединения.

Реакция типа (4) невозможна по тем же причинам, что и реакция (3), а также потому, что потенциал ионизации атома водорода на 4,59 eV больше потенциала ионизации атома J, что приведет к увеличению энергии активации реакции (4), рассчитанной по правилу Поляни, на несколько ккал/моль. Для реакций (5) и (6) получаем $Q = 0,5$ eV, т. е. тепловой эффект ионно-молекулярных реакций типа (5) — (6) равен разности потенциалов ионизации атома и молекулы йода. В реакциях (7) и (8) сравнение тепловых эффектов проводится с учетом только потенциалов ионизации, так как характер продуктов, получающихся по этим реакциям, один и тот же:

$$\begin{aligned} Q(7) &= (A - B) + 0,33 \\ Q(8) &= (A - B) - 1,71, \end{aligned}$$

где $(A - B)$ — тепловой эффект реакции без учета потенциалов ионизации. Реакция (7) более вероятна ввиду большего теплового эффекта.

В отсутствие добавок элементарного йода определяющим может стать процесс вхождения заряженных атомов йода в молекулу метана по схеме:



которая энергетически более выгодна, чем соответствующая реакция с незаряженными атомами.

Опыты, проведенные Виллардом по активации тепловыми нейтронами смеси йода с метаном в присутствии веществ с более высокими потенциалами ионизации, чем у йода (He 24,58 eV, Ar 15,76 eV, Xe 12,13 eV) и веществ с более низкими потенциалами ионизации (CH_3J 9,67 eV, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ 9,47 eV, $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ eV) указали на отсутствие какого-либо эффекта в случае добавок инертных веществ и значительное уменьшение удержания в случае добавок веществ с меньшими потенциалами ионизации. Эти данные являются весьма вескими доводами в пользу гипотезы о протекании ионно-молекулярных реакций.

Для трех радиоактивных изотопов брома Br^{80} , Br^{80m} и Br^{82} , получающихся по (n, γ) -реакциям из естественной смеси изотопов, отношение удержания между изотопами должно быть 1,5:1:2, как считают Виллард с сотрудниками³⁹, если предположить, что в реакцию вступают положительно заряженные атома брома. Ими были проведены опыты с облучением бромбензола нейтронами, бензола в смеси с бромом и n -бромпропила. Данные их исследований приведены в табл. 5. Эти авторы делают вывод об отсутствии различия в поведении трех изотопов брома. Ионизационные потенциалы веществ, применяемых ими во всех случаях, были меньше, чем ионизационный потенциал брома (C_6H_6 9,5 eV, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 9,4 eV, Br 11,8 eV, Br_2 10,9 eV). Поэтому, если бы часть реакций была вызвана положительно заряженными ионами брома, то это было бы ярко выражено для изотопа Br^{82} . Отрицательный результат последних опытов указывает на то, что в выбранных системах не происходят ионно-молекулярные реакции. Молекула бензола имеет меньший потенциал ионизации, чем атом брома. Поэтому атом отдачи брома потеряет свой заряд еще на первых стадиях охлаждения. К тому моменту, когда станут возможными на тепловые реакции, он не будет иметь заряда. Ионно-молекулярные реакции следует ожидать только в

такой системе, где потенциалы ионизации веществ больше, чем потенциалы ионизации атомов отдачи, а получающиеся вещества имеют меньший потенциал ионизации. Тогда, во-первых, атом отдачи не теряет заряд к моменту, когда начнут происходить надтепловые реакции

ТАБЛИЦА 5

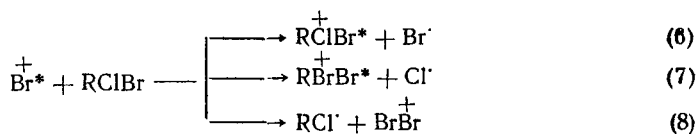
Удержание изотопов брома Br^{80} , Br^{80m} и Br^{82}
при облучении медленными нейтронами соединений
в смеси с бромом

Облучаемая смесь веществ	Удержание, %		
	Br^{80}	Br^{80m}	Br^{82}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + 3 \text{ мол. \% } \text{Br}_2$	5,56	5,89	5,40
$+ 0,1$	16,6	17,4	16,5
$\text{C}_6\text{H}_6 + 5$	1,77	1,77	2,32
$+ 2$	2,68	2,64	2,75
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br} + 0,5$	5,28	5,74	5,43

неупругого взаимодействия, и, во-вторых, реакции будут идти в сторону получения веществ с ионизационными потенциалами, меньшими, чем у исходных веществ, и ионно-молекулярные реакции смогут конкурировать с обычными, радикальными. С этой точки зрения, постановку последних опытов³⁹ нельзя считать удачной.

4. ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ КАК РЕЗУЛЬТАТ НАДТЕПЛОВЫХ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

При изучении реакций горячих атомов брома, активированных (n, γ)-реакциями в жидких смешанных хлорбромметанах был обнаружен²⁴⁻²⁷ изотопный эффект для Br^{82} и Br^{80m} для следующих соединений: CCl_3Br , CCl_2Br_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{Br}$, CHCl_2Br , CHClBr_2 , причем удержание для Br^{82} было больше, чем для Br^{80m} и не зависело ни от времени облучения, ни от добавок перед облучением элементарного брома в широком интервале концентраций. Аналогичный результат был получен для фторбромметанов в жидкой фазе²⁸. Для объяснения изотопного эффекта данными авторами была выдвинута гипотеза протекания ионно-молекулярных реакций в надтепловой области энергии согласно схеме:



Такие реакции возможны, так как потенциалы ионизации соединений, полученных по этим реакциям, меньше потенциала ионизации атомов брома и, следовательно, энергия активации таких реакций меньше обычных. Вхождение радиоактивного атома брома в органические соединения будет выше для изотопа Br^{82} , ввиду большей доли положительно заряженных ионов Br^{82+} по сравнению с Br^{80m+} , а неорганически связанный радиобром будет появляться в виде $\text{Br}-\text{Br}$, а не $\text{Br}-\text{Cl}$, так как потенциал ионизации последнего больше. (Реакции идут в сторону получения веществ с меньшими потенциалами ионизации.)

В йодбромметане, как показали дальнейшие исследования²⁶, изотопный эффект оказался противоположным тому, который наблюдался для хлорбромметанов. Удержание изучалось в зависимости от добавок элементарного йода, причем в широком интервале концентраций не было замечено какого-либо влияния йода на изотопный эффект. Было изучено также влияние полярных и неполярных растворителей на удер-

жание Br^{82} и Br^{80m} . Замечено, что в случае добавок полярных растворителей удержание Br^{82} падает быстрее, чем у Br^{80m} изотопный эффект уменьшается, для CH_2BrJ — увеличивается. Таким образом, полярность растворителя влияет на изотопный эффект. Однако полярность облучаемого соединения не сказывается заметным образом на величине удержания, так как, например, в 1,2-хлорбромэтано и бромпикрине удержание Br^{82} и Br^{80m} оказалось одинаковым.

В работе²⁵ был обнаружен кажущийся изотопный эффект при облучении бромформа нейтронами при концентрациях элементарного брома меньше 10^{-3} молей. При облучении образцов с добавками Br_2 более 10^{-3} молей изотопный эффект исчезал, отсутствовал он также при кратковременном облучении (и концентрации брома менее 10^{-4} молей), что указывает на происхождение изотопного эффекта в данном соединении в результате диффузионно-рекомбинационных реакций. В хлорбромметанах изотопный эффект не изменялся при изменении времени облучения от 4 до 120 часов, поэтому можно сделать вывод о появлении изотопного эффекта в этих соединениях в результате высокоэнергетических реакций.

Интересным оказался факт связи изотопного эффекта (ΔR) с долей диффузионных реакций (R_D) в изучаемых соединениях (табл. 6). Ока-

ТАБЛИЦА 6

Удержание, изотопный эффект и доля диффузионных реакций в галогенбромметанах в жидкой фазе

Вещество	R_D	$R_{\text{Br}^{82}}$	$R_{\text{Br}^{80m}}$	$R_{\text{Br}^{80}}$	ΔR
CCl_3Br	14	48,0	38,0	—	10
CCl_2Br_2	18	54,0	45,0	—	9
CHBr_2F	20	54,0	48,0	49,0	9
CHBr_2Cl	24	63,3	57,5	—	9
CHCl_2Br	30	64	53,1	—	11
CH_2BrCl	30	58,9	57,7	—	3
CBr_3F	—	67,2	56,8	55,5	10

залось, что для всех соединений, кроме CHCl_2Br , чем большую часть в процессах стабилизации атомов отдачи занимают диффузионно-рекомбинационные реакции, тем меньше изотопный эффект. Это указывает на невозможность происхождения изотопного эффекта в изученных веществах благодаря диффузионным реакциям атомов отдачи, так как в противном случае изотопный эффект увеличивался бы с возрастанием доли диффузионных реакций ввиду большей средней продолжительности жизни для изотопа Br^{82} по сравнению с изотопом Br^{80m} .

При добавлении веществ с потенциалами ионизации меньшими, чем у брома (бензол, толуол), удержание не меняется как у Br^{82} , так и у Br^{80m} . Это согласуется с данными Вилларда по нейтронному облучению смесей $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2$ (табл. 5).

Во всех смешанных галогенбромметанах, в которых был найден изотопный эффект при облучении в жидкой фазе, в твердой фазе не было обнаружено какого-либо различия в поведении Br^{82} , Br^{80m} (и Br^{80})²⁸. Это может быть, по-видимому, объяснено увеличением скорости нейтрализации заряда атомов отдачи брома в твердой среде с возрастанием сил сцепления между молекулами в молекулярном кристалле. В жидкой среде изотопный эффект имел наибольшее значение в неполярных веществах (CCl_3Br , CCl_2Br_2 , CBr_3F). В полярных веществах он, как правило, отсутствовал (CHBr_3 , CBr_3NO_2 , CH_2Br_2). Это также подтверждает предположение о возможности нейтрализации заряда

атомов отдачи при замедлении в твердой фазе. Но остается неясным, почему изотопный эффект наблюдался именно в смешанных галоидбромметанах.

Изотопный эффект, обнаруженный в смешанных галоидбромметанах существенно отличается от «кажущегося изотопного эффекта», рассмотренного ранее (раздел 1). «Кажущийся изотопный эффект» связан с последней стадией остывания атомов отдачи — диффузионно-рекомбинационными реакциями. Незначительные неконтролируемые количества примесей или сопутствующее γ -излучение играют существенную роль на этой стадии. Для исключения влияния последних факторов опыты по галоидбромметанам проводились с добавками брома. Изотопный эффект при этом не исчезал. Значит реакции, ведущие в данном случае к появлению изотопных различий, происходят в высокоэнергетической стадии. Возможно, что природа этих процессов — ионно-молекулярные реакции заряженных атомов отдачи с молекулами среды.

Вопрос о происхождении изотопных эффектов при вторичных реакциях атомов отдачи остается пока невыясненным. Имеющиеся экспериментальные данные находятся в противоречии с теоретическими положениями Либби и Вилларда. Согласно теории Либби, различная кинетическая энергия атомов отдачи должна проявляться в величине «жидкой капли» в твердом теле и вести, следовательно, к неодинаковой доле органических продуктов для изотопов с разной энергией отдачи ввиду различной локальной концентрации радикалов. Однако, помимо рассмотренного фактического материала, против такой постановки вопроса имеются принципиальные возражения. Коротко они сводятся к следующему:

1. При меньшей величине «жидкой капли» в твердом теле для атомов отдачи с меньшей начальной кинетической энергией отдачи возрастает локальная концентрация не только органических фрагментов, но и неорганических. Следовательно, уменьшение размеров «жидкой капли» не должно однозначно приводить к увеличению удержания (в виде органических соединений).

2. Температура внутри «жидкой капли» слишком высока ($10\,000^\circ\text{K}$). Кроме интенсивной диссоциации молекул в ней не могут идти иные реакции.

3. При изменении начальной энергии отдачи атома от 100 eV до 1 MeV изменение величины «жидкой капли» должно было бы вызвать значительное изменение в выходе органических продуктов, что, однако, не наблюдается.

Теория «случайных фрагментаций» (или «гнезда радикалов») Вилларда предполагает появление изотопных различий, зависящих от энергии отдачи (или заряда) в результате последующих диффузионно-рекомбинационных реакций атомов отдачи с фрагментами в треке горячего атома. Однако в таком случае при изменении в величине энергии отдачи на несколько порядков выходы органических продуктов должны были значительно измениться. Опыты показывают, что не существует сколько-нибудь заметной или закономерной зависимости между энергией отдачи и выходами органических продуктов.

На основании теории радиационных нарушений в твердых телах Бринкмана^{41, 42} и Зейтца⁴³, Харботлом^{5, 44} предложен механизм взаимодействия атомов отдачи со средой, заключающийся в образовании атомом отдачи «горячей зоны» с неравномерным нагревом от центра зоны к периферии. Преимуществом данной теории является ее большая определенность и возможность применения основных положений и математического аппарата физики твердого тела. Харботл вместе с тем указывает, что химические надтепловые и тепловые реакции могут играть важную роль в процессах стабилизации атомов отдачи. Теория «горячей зоны» предсказывает возможность появления изотопных

эффектов, причем механизм их появления предполагается таким же как по гипотезе «случайных фрагментаций» Вилларда — это диффузионно-рекомбинационные реакции атомов отдачи с радикалами и органическими фрагментами, созданными в «горячей зоне». Но, как уже указывалось, нет определенной связи между энергией отдачи и изотопными эффектами, поэтому теория «горячей зоны» не в состоянии объяснить появление изотопных различий. Возможно, что получившая в последнее время распространение гипотеза ионно-молекулярных реакций, существование которых, по крайней мере в газовой фазе, признает большинство исследователей⁴⁵, сможет объяснить изотопные различия. Как уже указывалось, есть определенные успехи в обработке результатов, полученных в опытах по активации галогенов и трития в различных средах, с точки зрения гипотезы о ионно-молекулярных реакциях. Если следовать этой гипотезе, то процесс замедления и передачи заряда атомом отдачи можно представить происходящим следующим образом. Атомы отдачи, покинувшие материнские молекулы, как правило, имеют энергию отдачи, недостаточную для того, чтобы ионизироваться при движении. Для того, чтобы атомы отдачи могли ионизироваться при движении, они должны обладать энергией, рассчитываемой по формуле:⁵

$$E = \frac{M}{m_e} P,$$

где M — масса атома отдачи, m_e — масса электрона, P — потенциал ионизации атома отдачи.

Так, атом отдачи C^{11} , ионизационный потенциал которого равен 11,26 eV, должен иметь по крайней мере 228 keV начальной кинетической энергии, чтобы ионизироваться при движении. Известно¹⁵, что атомы C^{11} , получающиеся по реакции $C^{12}(n, 2n)C^{11}$ на быстрых нейтронах, имеют энергию отдачи около 1 MeV, т. е. они могут ионизироваться и в дальнейшем вступать в реакции в виде заряженных ионов. Для атомов C^{14} , полученных по реакции $N^{14}(n, p)C^{14}$, энергия отдачи составляет 45 000 eV и, очевидно, недостаточна для ионизации. Для более тяжелых атомов отдачи, таких как Bg^{82} и J^{128} величина E получается равной 1740 и 2440 eV соответственно, и потому получившиеся в результате захвата тепловых нейтронов атомы отдачи Bg^{82} и J^{128} обладающие энергией отдачи ~ 100 eV, не могут ионизироваться. Но, как уже указывалось, часть атомов отдачи, таких, как Bg^{82} , J^{128} , Cl^{38} и др., получают ионизированными после (n, γ) реакций.

Предположим, что потенциал ионизации окружающих молекул меньше, чем потенциал ионизации атомов отдачи. Тогда ионы отдачи быстро потеряют заряды до того, как они смогут вступить в надтепловые ионно-молекулярные реакции. В таком случае может появиться изотопный эффект для изотопов, имеющих различное количество заряженных атомов отдачи в результате диффузионно-рекомбинационных реакций, поскольку ионизированные молекулы диссоциируют по какой-либо из связей и дают значительно большее количество фрагментов в треке заряженного атома отдачи. Если потенциал ионизации молекул, окружающих атом отдачи, больше потенциала ионизации атома отдачи, то при столкновениях атом отдачи не будет терять своего заряда и в дальнейшем, при снижении энергии до надтепловых значений, сможет вступить в ионно-молекулярные реакции. Далее, если получающиеся по этим реакциям соединения имеют меньший, чем у атома отдачи потенциал ионизации, то тот процесс, по которому получается такое соединение, может успешно конкурировать с обычным, радикальным, и вызвать изотопный эффект.

Рассмотренная гипотеза, очевидно, нуждается в проверке. Обычные

химические приемы исследования могут оказаться недостаточными, и, возможно, что для решения вопроса о механизме вторичных реакций атомов отдачи понадобятся детальные исследования (например, при помощи масс-спектрометра) химического состояния и последующих реакций атомов отдачи с молекулами. Важный вклад может внести изучение реакций ускоренных ионов.

Проблема выяснения механизма реакций «горячих» атомов (несмотря на специфичность их поведения) не стоит в стороне от решения других проблем химии. По-видимому, в этом и заключается основная трудность для исследователей, работающих в этой области: в химии «горячих» атомов тесным образом переплелись такие разделы химии, как кинетика реакций и реакционная способность атомов и радикалов, радиационная химия, химия высоких температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ан. Н. Несмеянов, Л. А. Сазонов, И. Сазонова, Усп. химии, **22**, 133 (1953).
2. J. E. Willard, Ann. Rev. Nucl. Sci., **3**, 193 (1953).
3. J. E. Willard, Ann. Rev. Phys. Chem., **6**, 141 (1955).
4. Ан. Н. Несмеянов, Е. А. Борисов, Усп. химии, **27**, 133 (1958).
5. G. Harbottle, N. Sutin, Adv. Inorg. Chem. Rad., **1**, 267 (1959).
6. M. S. Fox, W. F. Libby, J. Chem. Phys., **20**, 487 (1952).
7. F. S. Rowland, W. F. Libby, Там же, **21**, 1495 (1953).
8. R. H. Schuler, C. E. McCauley, J. Am. Chem. Soc., **78**, 821 (1958).
9. A. F. Richardson, A. F. Voight, J. Chem. Phys., **28**, 854 (1958).
10. M. Milman, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3581 (1957).
11. M. Milman, Там же, **80**, 5592 (1958).
12. F. D. Hornig, J. F. Willard, Там же, **79**, 2429 (1957).
13. A. G. Maddock, M. M. Maine, Can. J. Chem., **34**, 275 (1956).
14. J. Jack, G. Harbottle, Trans. Faraday Soc., **54**, 520 (1958).
15. B. Suryanarayana, A. R. Wolf, J. Phys. Chem., **62**, 1369 (1958).
16. M. A. F. Sayer, R. J. Estrup, R. Wolfgang. Там же, **62**, 1354 (1958).
17. D. J. Abers, A. G. Maddock, Trans. Faraday Soc., **56**, 498 (1960).
18. Амар-Нат, автореферат кандидатской диссертации, МГУ Хим. фак., 1961.
19. R. M. Hall, N. Sutin, J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 184 (1956).
20. A. G. Maddock, N. Sutin, Trans. Faraday Soc., **51**, 184 (1955).
21. В. Д. Нефедов, Ю. А. Рюхин, М. А. Торопова, В. Н. Мельников, Ли-Чжи-минь, Симпозиум по хим. эффектам ядерных превращений, Прага, 1960.
22. S. Wexler, T. H. Davies, J. Chem. Phys., **20**, 1688 (1952).
23. S. Wexler, J. Phys. Rev., **87**, 543 (1952).
24. Ан. Н. Несмеянов, Е. А. Борисов, Радиохимия, **1**, 86 (1959).
25. Ан. Н. Несмеянов, Е. А. Борисов, И. Звара, Там же, **1**, 325 (1959).
26. Ан. Н. Несмеянов и другие, там же, **1**, 713 (1959).
27. Ан. Н. Несмеянов, Э. С. Филатов, Е. А. Борисов, Б. М. Шукла, Симпозиум по хим. эффектам ядерных превращений, Прага, 1960.
28. Ан. Н. Несмеянов, Э. С. Филатов, Радиохимия, **3**, 501 (1961).
29. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР 1958.
30. S. Aditya, J. E. Willard, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3367 (1957).
31. A. A. Gordus, J. E. Willard, Там же, **79**, 4609 (1957).
32. A. A. Gordus, M. C. Sauer, J. E. Willard, Там же, **79**, 3284 (1957).
33. R. Wolfgang, T. Pratt, F. S. Rowland, Там же, **78**, 5132 (1956).
34. M. F. A. El-Sayed, R. Wolfgang, Там же, **79**, 3286 (1957).
35. M. A. El-Sayed, P. J. Estrup, R. Wolfgang, J. Phys. Chem. **62**, 1354 (1958).
36. R. M. Lemmon, J. Am. Chem. Soc., **78**, 6414 (1956).
37. R. M. Lemmon, R. T. Mullen, F. L. Reynolds, Symposium on the Chem. Effects of the Nuclear Transf. Prague, 1960.
38. J. F. Hornig, G. Levey, J. F. Willard, J. Chem. Phys., **20**, 1556 (1952).
39. G. Levey, J. E. Willard, Там же, **25**, 904 (1956).
40. J. B. Evans, J. E. Quinlan, M. C. Sauer, J. E. Willard, J. Phys. Chem., **62**, 1351 (1958).
41. J. A. Brinkman, Appl. Phys., **25**, 961 (1954).
42. J. A. Brinkman, Amer. J. Phys., **24**, 246 (1956).
43. F. Seitz, J. S. Koehler, Solid State Physics, 1956, Vol. 2.
44. G. Harbottle, N. Sutin, J. Phys. Chem., **62**, 1344 (1958).
45. A. Gordus, E. Rack, Symposium on the Chem. Effects of nuclear Transformation, Prague, 1960.