

ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ПРОЦЕССАХ  $\beta$ -РАСПАДА*В. Д. Нефедов, В. М. Зайцев и М. А. Торопова*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1367
II. Факторы, определяющие состояние дочерних атомов . . . . .	1368
III. Процессы, развивающиеся в молекулярных системах при $\beta$ -распаде . . . . .	1375
IV. Экспериментальные методы изучения химических изменений при процессах $\beta$ -распада . . . . .	1378
V. Обзор экспериментальных работ . . . . .	1380

## I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение химических последствий ядерных превращений составляет одну из интереснейших и вместе с тем одну из наиболее сложных областей радиохимии, получившую название химии горячих и возбужденных атомов<sup>1-11</sup>. Исследования в этой области представляют большой теоретический и практический интерес как для радиохимии, так и для химии вообще, так как они позволяют получить важные сведения об особенностях поведения атомов элементов, находящихся в особых энергетических и зарядовых состояниях и в совершенно новых, необычных экспериментальных условиях. С практической точки зрения исследование поведения атомов, возникающих при различного рода ядерных процессах, имеет большое значение для обогащения радиоактивных изотопов, разделения ядерных изомеров и для синтеза разнообразных меченых соединений.

Изучение химических изменений при процессах  $\beta$ -распада открыло новые возможности в исследованиях подобного рода: Процессы электронного и позитронного распада атомов явились новым средством возбуждения и ионизации молекул, своеобразным источником положительных и отрицательных молекулярных ионов любой сложности с различной первоначальной локализацией заряда и возбуждения. Подобные ионы могут генерироваться как в сильно разреженных (газообразных), так и в конденсированных (жидких и твердых) фазах. Это позволяет изучать влияние на их поведение эффектов, связанных с возможностью передачи энергии возбуждения окружающей среде, взаимодействия с этой средой и другими процессами. Сопоставление последствий возбуждения, вызываемого  $\beta$ -распадом атомов, с другими видами молекулярного возбуждения (электронный удар, фотоионизация) позволяет наблюдать за особенностями перераспределения энергии ядерного перехода между испускаемой  $\beta$ -частицей и молекулярной системой, а также изучать пути перераспределения энергии возбуждения в молекулярном ионе.

Методы, использующие химические эффекты при  $\beta$ -превращениях, и основанные на процессах стабилизации и распада молекулярных ионов, позволяют получить крайне трудно синтезируемые обычными способами

ми соединения дочернего элемента с предельно высокой удельной активностью. Особое значение эти методы могут иметь для получения соединений типично радиоактивных элементов, таких как полоний, франций, астатин. Кроме того, за последние годы созданы методы выделения радиоактивных изотопов, использующие явления нарушения химических связей при  $\beta$ -распаде и обладающие большой изящностью и простотой.

В целом значение исследований по химическим изменениям при процессах  $\beta$ -распада выходит за рамки радиохимии и общей химии элементов, так как эти исследования позволяют в ряде случаев делать выводы в отношении самих ядерных превращений. С другой стороны, объяснение сопутствующих  $\beta$ -распаду химических изменений немыслимо без привлечения результатов специальных ядерных или смежных с ними исследований. Поэтому будет целесообразно начать изложение с описания факторов ядерно-физического характера, определяющих состояние дочерних атомов, которые возникают при процессах  $\beta$ -распада.

## II. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СОСТОЯНИЕ ДОЧЕРНИХ АТОМОВ

Говоря о факторах, определяющих состояние дочерних атомов, мы имеем в виду те причины, которые оказывают влияние на энергетические и зарядовые состояния этих атомов и таким образом обуславливают их распределение между возможными в данных условиях стабильными и лабильными формами элемента. К таким причинам относятся: кинетическая энергия дочернего атома (энергия отдачи), получаемая им в результате эмиссии  $\beta$ -частиц, электронов конверсии или  $\gamma$ -квантов, внутренняя конверсия  $\gamma$ -излучения дочернего атома на его электронных оболочках, изменения в электронных оболочках атома вследствие внезапного изменения заряда ядра<sup>12, 13</sup>.

Большое влияние на конечную химическую форму элементов, образующихся при процессах  $\beta$ -распада, оказывают химическое состояние материнского элемента и условия, при которых происходит распад материнской молекулы.

1. *Отдача при  $\beta$ -распаде.* Атомы, возникающие при ядерных переходах, очень часто приобретают большую кинетическую энергию, во много раз превышающую среднюю энергию теплового движения. Такие атомы называют горячими.

Для случая  $\beta$ -распада вычисление максимальной энергии отдачи производится по формуле:

$$E_M(\text{макс.}) = 548 \frac{E_{\beta(\text{макс.})}}{M} + 536 \frac{E_{\beta}^2(\text{макс.})}{M}, \quad (1)$$

полученной с учетом релятивистской зависимости массы  $\beta$ -частиц от скорости<sup>1</sup>. В этой формуле максимальная энергия отдачи  $E_M(\text{макс.})$  выражена в eV, максимальная энергия  $\beta$ -частиц в MeV и  $M$  — масса атома отдачи, в атомных единицах.

Для легких ядер, обладающих высокой максимальной энергией  $\beta$ -излучений, энергия отдачи может достигать очень больших значений. Так, например, для  $B^{12}$  максимальная энергия отдачи равна  $8,68 \cdot 10^3$  eV, а для  $Li^8$  даже  $11,7 \cdot 10^3$  eV. Для средних и тяжелых ядер и наиболее часто встречающихся максимальных значений энергии  $\beta$ -излучений (1—2 MeV) энергия отдачи оказывается близкой к энергии химической связи атомов. В случае тяжелых ядер с малой энергией  $\beta$ -частиц энергия отдачи может оказаться значительно меньше энергии химической

связи. Подобное положение имеет место, например, для переходов RaD( $Pb^{210}$ )—RaE( $Bi^{210}$ ), ThB( $Pb^{212}$ )—ThC( $Bi^{212}$ ) и т. д. Для RaD—RaE максимальная энергия отдачи при эмиссии  $\beta$ -частицы составляет всего 0,04 eV.

Приведенная формула (1) позволяет вычислить максимальную энергию отдачи, иначе говоря, она оказывается справедливой лишь для тех сравнительно редких случаев  $\beta$ -распада, когда энергия, уносимая нейтрино, равна нулю. В общем случае энергия  $\beta$ -частиц, излучаемых при распаде данного изотопа, изменяется от нуля до некоторого максимального значения. Разница между максимальной энергией и действительной энергией  $\beta$ -частицы уносится нейтрино. Таким образом, в общем случае при вычислении энергии атомов отдачи необходимо учитывать одновременную эмиссию двух частиц ( $\beta$ -частицы и нейтрино). Наблюдаемая при этом энергия отдачи будет зависеть от распределения общей энергии распада между этими частицами, а также от угла между направлениями их вылета. Различные комбинации распределения энергии между  $\beta$ -частицей и нейтрино, а также между направлениями их вылета, приводят к тому, что энергия атомов отдачи оказывается неодинаковой. При этом следует говорить о спектре энергий атомов отдачи. Вычисление этого спектра энергий сталкивается с рядом трудностей. Неопределенность имеющихся в настоящее время результатов по угловой корреляции  $\beta$ -частицы и нейтрино не позволяет производить строго количественные расчеты спектра энергий атомов отдачи.

Доля атомов отдачи, обладающих энергией, превышающей некоторый минимум, сильно зависит от характера угловой корреляции между  $\beta$ -частицей и нейтрино<sup>2</sup>. На рис. 1 представлены энергетические спектры атомов отдачи для атома с массой 100 и  $E_{\beta(\text{макс})} = 2,0 \text{ MeV}$  для различных видов угловой корреляции: *a* — вылет  $\beta$ -частицы и нейтрино в одном направлении, *b* — вылет  $\beta$ -частицы и нейтрино в противоположных направлениях и *c* — изотропное излучение.

Таким образом, угловая корреляция между  $\beta$ -частицей и нейтрино должна сказываться на эффективности нарушения химической связи вследствие явлений отдачи. Этот факт может быть положен в основу получения качественных сведений о корреляционных явлениях при  $\beta$ -распаде.

Часто  $\beta$ -распад сопровождается испусканием  $\gamma$ -лучей и конверсионных электронов, которые тоже вызывают эффекты отдачи. Эти эффекты легко учесть и обычно они не имеют существенного значения\*.

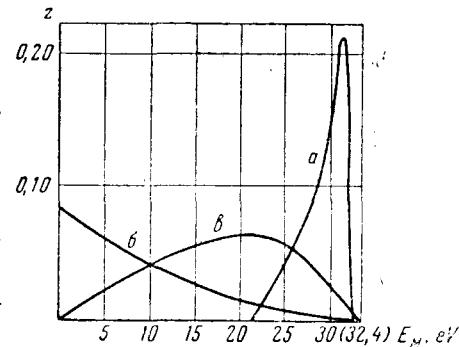


Рис. 1. Энергетический спектр атомов отдачи для различных случаев корреляции  $\beta$  и  $\nu$

\* Энергия отдачи при испускании  $\gamma$ -квантов вычисляется по известной формуле  $E_M = 536E_\gamma^2/M$ , где  $E_M$  — энергия отдачи в eV,  $E_\gamma$  — энергия  $\gamma$ -квантов в MeV,  $M$  — масса атома отдачи в атомных единицах. При испускании конверсионных электронов энергия отдачи больше, чем при эмиссии соответствующего  $\gamma$ -кванта и приближенно выражается формулой:  $E_M = 541E_e/M$ , где  $E_M$  — энергия отдачи в eV,  $E_e$  — энергия электрона конверсии в MeV,  $M$  — масса атома отдачи в атомных единицах.

Как показано Зюссом<sup>14</sup>, для двухатомных молекул энергия отдачи, расходуемая непосредственно на разрушение связи, зависит от отношения  $R/(R+M)$ , где  $R$  — масса молекулярного остатка и  $M$  — масса атома отдачи. Это приводит к тому, что нарушение химической связи может пойти лишь часть энергии отдачи, равная  $E = E_M \frac{R}{R+M}$ , где  $E_M$  — энергия отдачи. Остальная часть энергии отдачи реализуется в виде кинетической энергии всей молекулы.

В целом, оценивая роль явления отдачи, следует сказать, что в различных случаях  $\beta$ -распада процесс отдачи может иметь как решающее, так и незначительное влияние на нарушение химических связей. В каждом отдельном случае оценка вклада явления отдачи может быть произведена с удовлетворительной точностью.

2. *Возбуждение и ионизация атома при  $\beta$ -распаде.* Можно указать три причины возбуждения и ионизации атомов при радиоактивных превращениях, которые в известном приближении являются независимыми: а) отдача ядра (кинетическая активация атомов отдачи); б) прямое взаимодействие испускаемого ядром излучения с атомными электронами; в) внезапное изменение заряда ядра.

Влияние этих факторов на степень возбуждения или ионизации атомов при  $\beta$ -распаде неодинаково. Неодинаковыми оказываются и возмущения, испытываемые различными электронами одного и того же атома. Для некоторых электронов они могут возникать медленно (адиабатически), для других — внезапно (неадиабатически).

При помощи критерия внезапного возмущения, сформулированного Паули<sup>12, 15</sup>, нетрудно убедиться в том, что при  $\beta$ -распаде (также и  $\alpha$ -распаде) скорость, приобретаемая атомом вследствие отдачи, недостаточна для того, чтобы вызвать ионизацию даже внешних электронов. (Ионизация вследствие отдачи происходит, например, при делении ядра, где разлет осколков деления является адабатическим только в отношении внутренних электронов<sup>16–19</sup>).

Как теоретически показали Мигдал<sup>20</sup>, Фейнберг<sup>21</sup> и др., прямое взаимодействие  $\beta$ -частиц с атомными электронами также в общем случае пренебрежимо мало.

При  $\beta$ -распаде главную роль в возбуждении и ионизации атомов отдачи играет другой механизм. Работы Мигдала<sup>20</sup>, Фейнберга<sup>21</sup>, Шварца<sup>22</sup>, Левингера<sup>23</sup>, Винтера<sup>24</sup> и других показали, что главную роль при возбуждении и ионизации атомов отдачи в случае испускания (или поглощения) заряженных частиц играет воздействие «встряски», которую испытывают электроны при внезапном изменении заряда ядра. Возмущение, испытываемое электронной оболочкой атома при  $\beta$ -распаде, является неадиабатическим вследствие того, что  $\beta$ -частица покидает атом с неизмеримо большей скоростью, чем скорость движения орбитальных электронов. Согласно теоретическим расчетам, вероятность ионизации при внезапном изменении заряда ядра пропорциональна  $1/Z_{\text{эфф}}^2$  ( $Z_{\text{эфф}}$  — эффективный заряд ядра).

Расчеты, выполненные с использованием водородоподобной волновой функции атомов и в неадиабатическом приближении, касаются в основном  $K$ ,  $L$ ,  $M$ -оболочек. Результаты расчетов различных авторов для вероятностей ионизации в этих оболочках у атомов с большим  $Z$ , сопоставлены в табл. 1.

Экранировка довольно быстро понижает эффективный заряд ядра,  $Z_{\text{эфф}}$ , а это означает, что электроны во внешней оболочке имеют наибольшую вероятность быть возбужденными до состояния ионизации.

Наиболее тщательные квантово-механические расчеты возбуждения и ионизации дочерних атомов проделаны Винтером<sup>24, 25</sup> для перехода  $\text{He}^6 \xrightarrow{\beta^-} \text{Li}^6$ , поскольку для этого случая известна волновая функция, описывающая основное состояние гелия и несколько состояний лития. Распределения дочерних атомов по энергиям возбуждения, полученные Мигдалом и Винтером, показывают резкое уменьшение вероятности перехода в возбужденное состояние с увеличением энергии возбуждения, причем до 70% дочерних атомов образуются в основном состоянии. Вместе с тем, как показали расчеты, 25% ( $\text{He}^3$ )<sup>+</sup> имеет 20,5 eV возбуждения относительно основного состояния, для 17% ( $\text{Li}^6$ )<sup>+</sup> около 60 eV.

Грин<sup>26</sup> выполнил теоретические расчеты вероятностей ионизации дочерних атомов для случая распада  $\text{Kr}^{79} \xrightarrow{\beta^-} \text{Rb}^{79}$ . Позже эти результаты были подвергнуты экспериментальной проверке, которая дала удовлетворительное согласие с теорией.

Сербер и Снайдер<sup>27</sup> теоретически оценили среднюю энергию возбуждения при  $\beta$ -распаде, усреднив вероятности распределения для перехода с основного состояния материнского атома на различные окончательные состояния дочернего. Они получили следующее выражение для средней энергии возбуждения в случае тяжелых ядер:  $\Delta E_{\beta^-} = 22,85 Z^{2/5} (Z' - Z)^2$ , где  $\Delta E$  — средняя энергия возбуждения дочернего атома в eV,  $Z$  и  $Z'$  — порядковые номера элементов. Однако, как уже отмечалось, это выражение не дает представления о действительном распределении дочерних атомов по энергиям возбуждения.

Теория предсказывает<sup>20, 23</sup>, что эффект «встряски» при позитронном распаде имеет приблизительно ту же величину, что и при  $\beta^-$ -распаде.

В целом опубликованные расчеты вероятностей ионизации при  $\beta$ -распаде являются неточными из-за допущенных приближений. В связи с этим важно оценить пригодность неадиабатического приближения использованного в упомянутых расчетах, которое является достаточно удовлетворительным для внутренних оболочек тяжелых атомов. Для других случаев точность неадиабатического приближения уменьшается с увеличением номера оболочки и увеличением заряда ядра. Для внешних электронов оболочки «встряска» из-за изменения заряда ядра будет «запаздывающей» и не такой сильной, как для электронов внутренних оболочек. Тем не менее, вероятность ионизации при распаде растет с ростом номера оболочки, так как внешние электроны связаны слабее и эффективный заряд ядра по отношению к ним мал.

Экспериментальное подтверждение теории «встряски» основывалось до последнего времени на абсолютном счете характеристического рентгеновского излучения, сопровождающего  $\beta$ -распад. Производилось сравнение расчетных и экспериментальных величин для вероятностей ионизации внутренних электронных оболочек. Полученные результаты подтверждают теорию в широкой области атомных номеров. В качестве примеров можно указать на данные Ренара<sup>28</sup> для  $\text{P}^{32}$  и  $\text{RaE}$ , Робинсона и Холанда<sup>29</sup> для  $\text{S}^{35}$ , Михаловича<sup>30</sup> для  $\text{Sr}^{90} - \text{Y}^{90}$  и  $\text{RaE}$ , Бома и Ву<sup>31</sup> — для  $\text{Pm}^{147}$  и  $\text{RaE}$ , Ланжевен-Жолио<sup>32, 33</sup> для  $\text{Pm}^{147}$  и других авторов<sup>34, 35</sup>.

ТАБЛИЦА 1

Расчетные величины вероятностей ионизации при  $\beta$ -распаде атомов

Вероятность ионизации $\times Z^2$ эф	Мигдал <sup>20</sup>	Файнберг <sup>21</sup>	Шварц <sup>22</sup>	Левингер <sup>23</sup>
<i>K</i>	0,6	0,64	0,66	0,65
<i>L</i>	6,8	—	2,26	2,1
<i>M</i>	14	—	4,28	—

Несмотря на значение подобных исследований, необходимо иметь в виду, что они позволяют осуществить экспериментальную проверку теории Мигдала лишь в отношении внутренних электронных оболочек. Что же касается действия эффекта «встряски» на внешние электронные оболочки, то первые экспериментальные исследования этого вопроса были выполнены Векслером на примере  $\beta$ -распада трития,  $\text{C}^{14}$  и  $\text{Ar}^{41,36}$ . Результаты опытов приведены в таблице 2.

ТАБЛИЦА 2

**Средний заряд дочерних атомов при  $\beta$ -распаде  $\text{T}$ ,  $\text{C}^{14}$  и  $\text{Ar}^{41}$**

Изотоп	Химическая формула	Максимальная энергия $\beta$ -частиц в MeV	Средний заряд дочерних атомов
T	$\text{T}_2$	0,018	$0,9 \pm 0,1$
$\text{C}^{14}$	$\text{C}^{14}\text{O}_2$	0,155	$1,0 \pm 0,2$
$\text{Ar}^{41}$	Ar	1,245	$1,0 \pm 0,1$

Число относительно небольшого количества многократно (главным образом двукратно) заряженных ионов не могло быть с достаточной точностью зарегистрировано при помощи применяемой методики исследования.

Основные сведения в отношении действия эффекта «встряски» на внешние электронные оболочки атомов в последнее время принесла зарядовая спектрометрия атомов отдачи. Снэлл и Плизантон <sup>37-39</sup> провели систематические исследования спектров зарядов атомов отдачи при  $\beta$ -распаде различных изотопов благородных газов. Выбор в качестве объекта наблюдения одноатомного инертного газа позволял избежать влияния молекулярных эффектов. В табл. 3 суммированы результаты исследований <sup>39</sup> спектров зарядов атомов отдачи при  $\beta$ -распаде  $\text{He}^6$ ,  $\text{Ar}^{39}$ ,  $\text{Kr}^{85}$  и  $\text{Xe}^{133}$ .

ТАБЛИЦА 3

**Распределение по зарядам атомов отдачи при  $\beta$ -распаде некоторых изотопов (в % от общего числа распадов)**

Заряд	Изотоп			
	$\text{He}^6$	$\text{Ar}^{39}$	$\text{Kr}^{85}$	$\text{Xe}^{133}$
1+	$89,4 \pm 3$	$86 \pm 3$	$79,2 \pm 0,4$	80
2+	$10,6 \pm 1,0$	$10,5 \pm 2,0$	$10,9 \pm 0,2$	8
3+	$0,04 \pm 0,01$	$2,5 \pm 0,8$	$3,91 \pm 0,12$	4
4+	—	$0,9 \pm 0,4$	$3,12 \pm 0,13$	3
5+		$0,3 \pm 0,2$	$1,51 \pm 0,07$	—
6+		$<0,05$	$0,66 \pm 0,04$	$\sim 5$
7+			$0,40 \pm 0,02$	
8+			$0,18 \pm 0,02$	
9+			$0,093 \pm 0,01$	
10+			$0,026 \pm 0,006$	
11+			$<0,003$	

Из табл. 3 видно, что доминирующим в спектрах зарядов являются однократно заряженные ионы. В случае  $\beta$ -распада однократно заряженный ион является непосредственным результатом испускания ядерной  $\beta$ -частицы и увеличения вследствие этого заряда ядра на единицу. Следовательно, в 80—90% всех распадов не имеется достаточной энергии возбуждения для ионизации. Потеря одного орбитального электрона приведет к заряду +2. Таким образом, в случае чистого  $\beta$ -распада от-

носительный выход иона с зарядом +2 в спектре зарядов почти точно представляет вероятность ионизации внешней оболочки в результате эффекта «встряски». Экспериментальные данные показывают, что такое удаление одного из внешних электронов происходит примерно в 10% всех случаев распада. Если первичная ионизация произойдет во внутренней оболочке, то в результате последующих переходов Оже атом может оказаться еще более сильно ионизованным. Относительно небольшое количество многозарядных ионов в спектре зарядов указывает, что удаление внутренних орбитальных электронов происходит несравненно реже, чем удаление внешних. Эти результаты подтверждают данные работы Винтера<sup>25</sup> для перехода  $\text{Ne}^6 \leftarrow \text{Li}^6$ . Согласно теоретическим расчетам автора, потеря одного электрона происходит в  $10,5 \pm 5\%$  случаев, а двух — менее 0,1%. Эти расчеты хорошо совпадают с экспериментальными данными ( $10,6 \pm 1,0$  и  $0,04 \pm 0,01\%$  соответственно).

В целом совокупность имеющихся в настоящее время данных достаточно хорошо согласуется с моделью «встряски» в результате внезапного изменения атомного номера.

**3. Эмиссия  $\gamma$ -квантов возбужденными ядрами дочерних атомов и явление внутренней конверсии при  $\beta$ -распаде.** Довольно часто  $\beta$ -распад приводит к возбужденному состоянию ядер дочерних атомов. В этом случае дочернее ядро может переходить в основное состояние двумя конкурирующими процессами: либо излучением избыточной энергии в виде  $\gamma$ -квантов либо путем внутренней конверсии<sup>40, 41</sup>. Явление эмиссии  $\gamma$ -квантов возбужденными ядрами может само по себе приводить к дополнительным, хотя и слабым эффектам (имеется в виду отдача при испускании  $\gamma$ -кванта).

Вероятность разрядки возбужденного состояния ядер путем внутренней конверсии, т. е. путем непосредственной передачи энергии возбуждения ядра электронным оболочкам атома, сильно зависит от порядкового номера элемента, энергии, характера и мультипольности излучения. Эти процессы наиболее сильно выражены в случае тяжелых ядер<sup>40, 41</sup>.

Внутренняя конверсия, приводящая к удалению электронов с глубоко лежащих оболочек, например,  $K$  или  $L$ , часто сопровождается последующими нерадиационными переходами Оже. В настоящее время хорошо известно, что развивающийся при этом каскад вакансий приводит к накоплению значительного положительного заряда (многократной ионизации атома). К развитию аналогичных каскадов вакансий приводят захват орбитального электрона ( $K$ -захват), а также в незначительной степени процессы  $\beta$ -распада вследствие ионизации внутренних электронных оболочек при внезапном изменении заряда ядра.

Экспериментальным подтверждением этих положений служат работы различных авторов по определению среднего заряда дочерних атомов при наличии конверсионных явлений в случае  $K$ -захвата и изомерного перехода<sup>42–49</sup>. К числу наиболее подробно изученных случаев относится  $K$ -захват в  $\text{Ar}^{37}$ . В первых работах по определению зарядового состояния атомов  $\text{Ar}^{37}$  методами сортирования ионов в электрическом поле<sup>42–44</sup> были получены значения среднего заряда, близкие к +3.

В работах Снэлла и Плизантона<sup>47, 48</sup>, использовавших метод масс-зарядовой спектроскопии, подробно изучено зарядовое распределение атомов отдачи при  $K$ -захвате в  $\text{Ar}^{37}$ . Распределение по зарядам атомов отдачи в процентах от общего числа распадов представлено на рис. 2. Подобное распределение атомов отдачи по зарядам обуславливается каскадами вакансий как доминирующими процессами. В этом случае эффект «встряски» проявляется в гораздо меньшей степени, чем при

$\beta^-$ -распаде, так как изменение заряда ядра сглаживается до некоторой степени потерей К-электрона. Это обстоятельство было впервые отмечено Примаковым и Портнером<sup>49</sup>.

Насколько высокоэффективны для ионизации атома процессы внутренней конверсии можно видеть из спектра зарядов атомов отдачи (рис. 3), образующихся при распаде  $Xe^{131m}$  (изомерный переход, конвертированный на 98%).

Средний заряд в этом случае равен +7,9<sup>48</sup>. Еще более высокое зарядовое состояние (+10,5) было получено Векслером<sup>36</sup> для случая распада  $Br^{80m}$  (в форме  $C_2H_5Br$ ).

Кроме приведенных спектров зарядов для простых случаев (чистый  $\beta$ -распад — табл. 3, К-захват рис. 2, сильно конвертированный изомерный переход — рис. 3) в работе Снэлла и Плизантонса<sup>48</sup> можно найти данные о спектрах атомов отдачи в случае сложных схем распада. Эти сложные спектры оказываются как бы составленными из простых и имеют несколько максимумов, обусловленных различными процессами.

Большое значение конверсионные явления имеют в случае очень мягких  $\beta$ -излучателей, являющихся элементами с высокими порядковыми номерами, ядра которых оказываются непосредственно после распада на промежуточных возбужденных уровнях. Это, прежде всего, относится к цепочкам:  $RaD(Pb^{210})—RaE(Bi^{210})$ ,  $ThB(Pb^{212})—ThC(Bi^{212})$ ;  $RaB(Pb^{214})—RaC(Bi^{214})$  и т. д. Как будет видно из дальнейшего, изучение химиче-

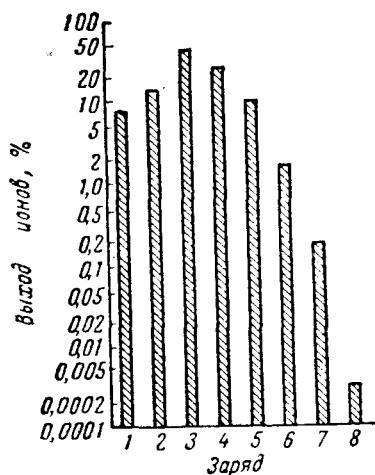


Рис. 2. Распределение по зарядам атомов отдачи при К-захвате в  $Ar^{37}$

жуточных возбужденных уровнях. Это, прежде всего, относится к цепочкам:  $RaD(Pb^{210})—RaE(Bi^{210})$ ,  $ThB(Pb^{212})—ThC(Bi^{212})$ ;  $RaB(Pb^{214})—RaC(Bi^{214})$  и т. д. Как будет видно из дальнейшего, изучение химиче-

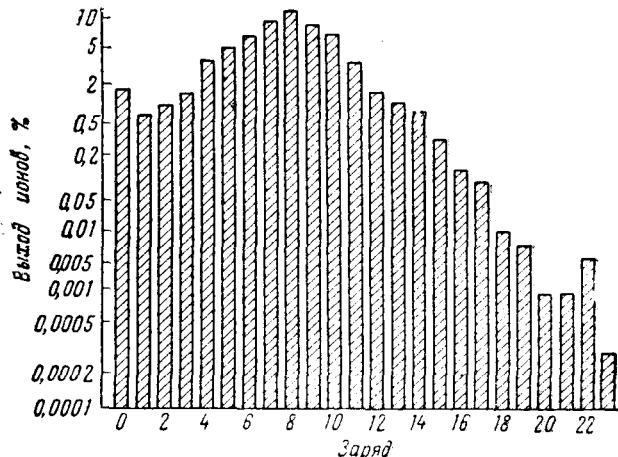


Рис. 3. Распределение по зарядам атомов отдачи для  $Xe^{131m}$

ского состояния  $RaE$ ,  $ThC$  и  $RaC$ , возникающих в результате распада  $RaD$ ,  $ThB$  и  $RaB$ , входящих в состав некоторых элементо-органических производных свинца, показывает, что явление внутренней конверсии слу-

жит одной из основных причин нарушения химической связи при  $\beta$ -распаде подобных изотопов. Об этом, в частности, свидетельствует совпадение коэффициентов внутренней конверсии с максимальным выходом неорганических форм RaE, ThC и RaC.

В заключение описания различных механизмов возбуждения и ионизации атомов при  $\beta$ -распаде рассмотрим процесс, отмеченный Вольфсбергом и Перлманом<sup>51</sup>. Авторы предполагают, что испускание электронов конверсии вызывает электростатическую «встряску», аналогичную той, которая наблюдается и при внезапном изменении заряда ядра, что может приводить к возбуждению и ионизации атомов. Экспериментально по поводу этого механизма ничего неизвестно и можно считать его сопутствующим в некоторой степени переходам Оже.

### III. ПРОЦЕССЫ, РАЗВИВАЮЩИЕСЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ $\beta$ -РАСПАДЕ

Поскольку при испускании  $\beta$ -частицы дочерний атом будет обладать одним положительным зарядом даже в отсутствие дальнейшей ионизации, то очевидно, что если распадающийся атом входит в состав молекулы, то первым непосредственным результатом процесса  $\beta$ -распада будет появление первичного молекулярного иона с электронным зарядом +1. Данные теоретических и экспериментальных исследований показывают, что значительная доля первичных молекулярных ионов непосредственно после их образования оказывается на различных возбужденных уровнях. При этом может иметь место не только электронное возбуждение, но и возбуждение колебательных и вращательных уровней молекулярного иона. Основной причиной электронного возбуждения является не адиабатический характер процессов  $\beta$ -распада (эффект «встряски»), в то время как первоначальное возбуждение колебательных и вращательных уровней обвязано главным образом эффекту радиоактивной отдачи.

Не следует забывать, что большое значение для поведения первичных молекулярных ионов имеют изменение химической природы и зарядового состояния одного из атомов молекулярной системы и вытекающая отсюда термодинамическая устойчивость или неустойчивость таких молекулярных ионов. Исходя из принципа Франка — Кондона можно видеть, что при наличии адиабатических  $\beta$ -переходов причиной возбуждения колебательных уровней молекулярных ионов является именно изменение химической природы и зарядового состояния распадающегося атома. Дело в том, что конфигурация ядер в молекулярном ионе в момент его образования, «унаследованная» от первоначальной молекулярной системы, в общем случае не будет отвечать минимуму потенциальной энергии такого иона. Это означает, что так называемые вертикальные переходы на диаграмме потенциальной энергии, связанные с изменением химической природы и электронного состояния атома, будут приводить к возникновению молекулярных ионов, находящихся на различных возбужденных колебательных уровнях.

Поведение возбужденных молекулярных ионов зависит от многих причин: природы первоначальной молекулярной системы, состава и структуры молекулярных ионов, их устойчивости на основных и возбужденных уровнях, функции распределения дочерних атомов по энергиям, степени и скорости передачи энергии возбуждения этих атомов молекулярному иону и окружающей среде и т. д. В зависимости от энергетического состояния первоначальных молекулярных ионов и вышеупомянутых факторов последующие изменения могут быть свя-

заны или с процессами стабилизации или с процессами фрагментации. Как те, так и другие процессы в итоге приводят к устойчивым химическим формам дочернего элемента. Процессы нейтрализации первичных молекулярных ионов, находящихся на основных уровнях, электронами и отрицательно заряженными ионами могут приводить к образованию продуктов стабилизации этих ионов. Процессы фрагментации возбужденных молекулярных ионов приводят к появлению различного рода фрагментов, которые могут стабилизоваться в виде различных химических продуктов.

Применение процессов  $\beta$ -распада для получения и дальнейшего изучения молекулярных ионов представляется весьма эффективным методом по сравнению с классическими способами, использующими относительно неэффективные методы возбуждения. Другим важным преимуществом таких процессов является возможность получения первоначально строго локализованных возбуждения и ионизации. Интересно отметить, что если при  $\beta$ -распаде в молекулярных системах возникают положительно заряженные ионы, то позитронный распад должен приводить к появлению отрицательно заряженных молекулярных ионов. Это обстоятельство представляет особый интерес для получения отрицательно заряженных ионов в конденсированных фазах.

Несмотря на интенсивные теоретические и экспериментальные исследования последствий  $\beta$ -распада для атомных систем, до последнего времени было выполнено очень мало теоретических работ по изучению природы и характера процессов возбуждения и их последствий для молекулярных систем. К таким работам относятся общетеоретические исследования Шварца<sup>22</sup>, Кантвелла<sup>52</sup>, Вольфсберга<sup>53</sup>, посвященные проблеме возбуждения молекулярных систем при процессах  $\beta$ -распада. Эти исследования выполнены на основе квантово-механических методов. Проведенные приближенные расчеты показали, что, как и в случае атомных систем, большая часть образующихся при  $\beta$ -распаде однократно заряженных ионов оказывается на основных или близких к ним энергетических уровнях. Для возбуждения вследствие перехода  $C^{14} \xrightarrow{\beta^-} N^{14}$  Вольфсберг<sup>53</sup> показал, что в первом приближении вероятность переходов на основной уровень как для молекулярной, так и для атомной систем оказывается одинаковой. В работе Кантвелла<sup>52</sup> вычислены вероятности переходов с основного электронного состояния  $T_1$  и  $T_2$  на различные колебательные уровни их дочерних продуктов.

Данные этих теоретических исследований были подвергнуты экспериментальной проверке для случая распада трития в системах  $T_1$  и  $T_2$  и  $C^{14}$  в системе  $C^{14}H_3 — C^{14}H_3$ <sup>54-56</sup>. Теоретические и экспериментальные результаты совпадают по порядку величин, но нужно отметить, что в целом проблема слишком сложна для детального теоретического решения. Проблема еще более усложняется при переходе к реально изучаемым многоатомным молекулярным системам, для которых число различных колебательных и вращательных состояний оказывается чрезвычайно большим.

Исследования Векслера и других авторов, на которых мы подробнее остановимся позже, выполненные в последнее время, показывают, что поведение сложных молекулярных ионов, образующихся при процессах  $\beta$ -распада, может быть в некоторых случаях количественно описано при помощи статистической теории фрагментации, развитой в работах Эйринга, Розенштока и других применительно к электронному удару<sup>57-59</sup>. Использование Векслером и другими исследователями этой теории применительно к процессам  $\beta$ -распада основано на том, что должна наблюдаться аналогия в поведении одинаковых молекулярных

ионов, образующихся при  $\beta$ -распаде и электронном ударе. Например, по существу нет разницы между ионом  $C_6H_5^+$ , образовавшимся вследствие  $\beta$ -распада монотритированного бензола и аналогичным ионом, образовавшимся вследствие электронного удара бензола, за исключением общего количества энергии и ее распределения. Следовательно, можно ожидать аналогии и в отношении появления различного типа фрагментарных ионов, образующихся при распаде соответствующего материнского иона. В связи с этим особенно важной для кинетики мономолекулярного распада материнского иона является зависимость между потенциалами появления различных ионных фрагментов и их относительными выходами.

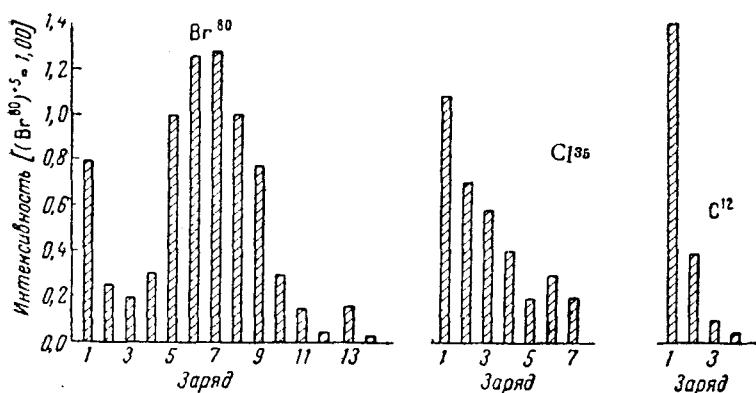


Рис. 4. Распределение по зарядам атомов отдачи при изомерном переходе в  $CCl_3Br^{80m}$

Теория Розенштока и других<sup>57-59</sup>, рассматривающая такой процесс мономолекулярного распада, исходит из того, что полученный избыток электронной энергии не локализуется на определенной связи, а распределяется по различным степеням свободы всего молекулярного иона при помощи безызлучательных переходов. Дальнейший распад колебательно возбужденных материнских ионов происходит при помощи конкурирующих квазиравновесных мономолекулярных процессов. Исходные положения этой теории находят подтверждение в ряде экспериментальных фактов, установленных при изучении явлений, происходящих при электронном ударе в многоатомных молекулах (отсутствие пропорциональности между выходом молекулярных ионов и числом соответствующих связей, обнаружение так называемых метастабильных пиков и т. д.)<sup>60</sup>.

В работах Розенштока и других главным является статистическое приближение, оказавшееся полезным для многоатомных молекул. Недостаток этого метода заключается в некоторой неопределенности при выборе параметров. Кроме того, эта теория вряд ли может быть применена к описанию явлений, происходящих при  $\beta$ -распаде в конденсированных фазах, хотя она и может служить для качественного описания происходящих в этих случаях процессов. Можно указать, что существуют и другие теоретические подходы к проблеме электронного удара<sup>61-65</sup>.

В предыдущем рассмотрении мы не затронули важный вопрос о возможности образования многократно заряженных молекулярных ионов. Появление многозарядных ионов является важной особенностью  $\beta$ -распада. Для молекулярных систем, очевидно, также можно ожидать

подобного эффекта. Особенно большое накопление положительного заряда происходит, как было показано, при процессах внутренней конверсии. Поскольку явление внутренней конверсии часто сопровождает процессы  $\beta$ -распада, оно будет накладывать свой глубокий отпечаток на поведение исходной молекулярной системы. Очевидно, можно ожидать интенсивного молекулярного разрушения, когда процессы внутренней конверсии дают начало каскадам вакансий. Проведенные в самое последнее время работы<sup>66</sup> показали, что наиболее важным результатом подобного рода процессов для молекулярных систем является наличие быстрого внутреннего перераспределения заряда в молекуле и последующего кулоновского отталкивания. Были изучены распределения фрагментов по массам и зарядам при изомерном переходе в  $\text{CH}_3\text{Br}^{80m}$  и  $\text{CCl}_3\text{Br}^{80m}$ . На рис. 4 приведено распределение по зарядам атомов  $\text{Br}^{80}$ ,  $\text{Cl}^{35}$ ,  $\text{C}^{12}$  при изомерном переходе в  $\text{CCl}_3\text{Br}^{80m}$ .

Мы видим, что в этом случае в спектре осколков наряду с многократно заряженными до +14 атомами  $\text{Br}^{80}$  (максимум попадает на +7) обнаружены многократно заряженные до +7 атомы  $\text{Cl}^{35}$ ,  $\text{Cl}^{37}$  и до +4 атомы  $\text{C}^{12}$ . Зарядовые спектры атомов хлора и углерода указывают, что хотя внутренняя конверсия и последующие переходы Оже происходят в атоме брома, заряд распределяется по всей молекуле. Такой внутренний перенос заряда оказывается довольно быстрым и интенсивным процессом, приводящим к глубокому молекулярному разрушению вследствие кулоновского отталкивания распределившихся зарядов.

#### IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ПРОЦЕССАХ $\beta$ -РАСПАДА

В настоящее время для изучения химических изменений при процессах  $\beta$ -распада применяются следующие экспериментальные методы:

- 1) зарядовая масс-спектрометрия фрагментов, образующихся в результате радиоактивного распада,
- 2) радиохимическое исследование конечных продуктов радиоактивных превращений (использование многократно меченых соединений является своеобразной разновидностью второго метода).

При помощи специального масс-спектрометра можно измерить заряд ионов, получающихся в результате распада в сильно разреженном газе. Измеряя, таким образом, распределение образующихся фрагментов по массам и зарядам, прежде чем они столкнутся с другими атомами или молекулами, можно получить подробную картину изменений в результате радиоактивного распада атомов, входящих в состав различных молекул. Схема зарядового масс-спектрометра, используемого Векслером<sup>67</sup>, представлена на рис. 5. Радиоактивный газ поступает через капиллярное отверстие в конический источник объемом 80 л, где распадается при давлении  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  мм рт. ст. Внутри конического источника имеется система колец, на которые подается потенциал от 150 до 500 В таким образом, что положительно заряженные ионы, образовавшиеся при радиоактивном

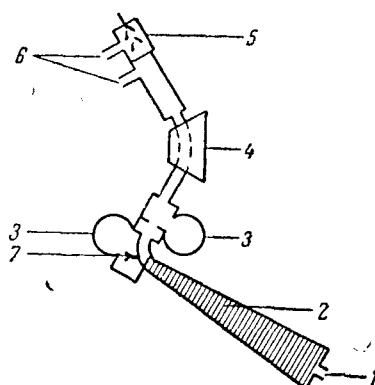


Рис. 5. Схема зарядового масс-спектрометра. 1 — выпуск газа, 2 — система колец, 3 — насос 450 л/сек, 4 — 60° магнитный анализатор, 5 — фотоумножитель, 6 — к насосу, 7 — отражатель

источник объемом 80 л, где распадается при давлении  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  мм рт. ст. Внутри конического источника имеется система колец, на которые подается потенциал от 150 до 500 В таким образом, что положительно заряженные ионы, образовавшиеся при радиоактивном

распаде, направляются к вершине конуса. При выходе из него ионы ускоряются между двумя сетками с большим ускоряющим потенциалом (до 600 В). После прохождения отражателя и конденсора (для отделения ионов от нейтральных молекул) положительно заряженный пучок ионов направляется в магнитный анализатор для измерения относительных количеств ионов различного заряда. Детектирование ионов после дополнительного ускорения до 3600 В производится при помощи электронного умножителя. Во всей системе осуществляется сильная дифференциальная откачка с целью предотвращения прохождения радиоактивного газа в область детектирования. Кроме описанного, возможно и другое конструктивное оформление прибора<sup>66, 68</sup>.

Метод зарядовой масс-спектрометрии чрезвычайно эффективен для установления первичной картины распределения фрагментов по зарядам и массам. Он позволяет изучить последствия радиоактивного распада в изолированных атомах и молекулах, причем дочерние продукты могут не быть радиоактивными.

В радиохимическом методе исследования химических изменений при ядерных процессах вообще и  $\beta$ -распаде, в частности, судят о первичном распределении фрагментов по массам и зарядам, исходя из состава конечных продуктов. Условиями применения этого метода являются: радиоактивность дочернего атома и отсутствие реакций изотопного обмена, которые могут приводить к нарушению первоначального распределения дочернего элемента между разными химическими формами. Для идентификации и определения количества различных химических форм дочернего элемента широко используется метод изотопных носителей. Кроме того в последнее время для этой же цели успешно применяется хроматографический метод, который во многих случаях позволяет обойтись без носителей.

Весьма ценным для изучения химических последствий  $\beta$ -распада может оказаться также метод с использованием многократно меченых соединений. Радиоактивность связанных с распадающимся материнским атомом радикалов и групп дает в этом методе возможность проследить за судьбой не только материнского атома, но и других фрагментов молекулы. Широкому внедрению этого метода препятствует малая разработанность и сложность синтезов многократно меченых соединений<sup>69</sup>.

При использовании радиохимических методов анализа для изучения последствий  $\beta$ -распада необходимо иметь в виду, что наблюдаемые химические формы могут явиться или результатом перестройки материнской молекулы (выживания) или результатом рекомбинации фрагментов, или, наконец, результатом взаимодействия некоторых форм друг с другом, носителями и окружающей средой. Исходя из этих соображений, химические формы дочернего элемента можно классифицировать на первичные, вторичные и третичные. Первичными следует называть формы, возникающие в результате преобразования молекулярных ионов, образующихся непосредственно после  $\beta$ -распада. Вторичными формами называются такие, которые возникают в результате рекомбинации фрагментов. Следует ожидать, что такие процессы особенно вероятны в условиях распада в кристаллах, так как миграция образовавшихся при распаде фрагментов в этом случае практически исключена. Кроме процессов, приводящих к появлению первичных и вторичных форм, может иметь место последующее перераспределение дочернего элемента вследствие взаимодействия этих форм с окружающей средой и носителями. Возникающие при этом формы следует называть третичными.

## V. ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ

**1. Неорганические системы.** Исследование химических изменений при  $\beta$ -распаде атомов, входящих в молекулы неорганических веществ, до последнего времени производилось исключительно радиохимическими методами. При проведении подобного рода работ основным условием является способность дочернего элемента существовать в нескольких устойчивых валентных состояниях или находиться в различных устойчивых соединениях, неспособных к изотопному обмену в условиях разделения. Для неорганических систем выполнить эти условия особенно трудно, что сильно осложняет правильное истолкование результатов.

От указанных недостатков в значительной мере свободен метод зарядовой масс-спектрометрии. Этим методом были исследованы три простейшие газообразные неорганические молекулы: гидрид трития ( $\text{TH}$ ), тритий ( $\text{T}_2$ ) и двуокись углерода ( $\text{C}^{14}\text{O}_2$ ) <sup>48, 54, 55</sup>. Изучаемые соединения находились при давлении порядка  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм рт. ст., что исключало возможность межмолекулярных и межионных взаимодействий. Образующиеся в результате  $\beta$ -распада ионы регистрировались спектрометром за время  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  сек. Это время много больше времени радиационных переходов ( $10^{-8}$  сек) и, тем более, периода атомных колебаний

ТАБЛИЦА 4

**Распределение по массам и зарядам ионов, образующихся при  $\beta$ -распаде трития в составе  $\text{TH}$  и  $\text{TT}$**

Молекула	Образующиеся ионы	Содержание иона, %	
		Данные Снэлла, Глизантона и Леминга <sup>44</sup>	Данные Векслера <sup>45</sup>
$\text{TH}$	$(\text{He}^9\text{H})^+$	$93,2 \pm 1,9$	$89,5 \pm 1,1$
	$(\text{He}^3)^+$	$5,1 \pm 0,3$	$8,2 \pm 1,0$
	$(\text{H})^+$	$1,55 \pm 0,16$	$2,3 \pm 0,4$
	$(\text{He}^3)^{2+}$	$0,14 \pm 0,01$	
$\text{TT}$	$(\text{He}^3\text{T})^+$		$94,5 \pm 0,6$
	$\text{T}^+ + (\text{He}^3)^+$		$5,5 \pm 0,6$

( $10^{-14}$  сек). Поэтому энергия первоначально возбужденного молекулярного иона успевает перераспределиться по всем степеням свободы и в эксперименте наряду с первичными молекулярными ионами наблюдаются ионы, образовавшиеся в результате распада возбужденного молекулярного иона. Результаты изучения распределения ионов, образующихся при  $\beta$ -распаде трития в простейших неорганических молекулах, приведены в табл. 4.

Данные по распаду  $\text{TH}$  получены на двух спектрометрах с сильно различающейся ионной оптикой и могут дать представление о воспроизводимости результатов при использовании различной техники эксперимента.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что после распада большая часть молекул остается связанный в виде иона гидрида гелия  $(\text{He}^3\text{H})^+$  или, соответственно, в виде тритида гелия  $(\text{He}^3\text{T})^+$ . Это устойчивая комбинация, хорошо известная в масс-спектрометрии. Из этих данных также видно, насколько редко происходит удаление электрона в результате механизма «встряски». Наличие такого механизма неизбежно должно привести к появлению  $\text{H}^+$  или  $\text{He}^{2+}$ , а наблюдаемая суммарная интенсивность этих ионов составляет всего 1,7% (2,3% по данным Векслера); причем это верхний предел, так как  $\text{H}^+$  и  $\text{He}^{2+}$  могут образовываться и другими путями. Это значение от 1,7 до 2,3% сравнимо с теоретическим значением 2,5% <sup>20</sup> для вероятности удаления электрона при переходе атомного трития в ион  $\text{H}^{+3}$ . Сравнение выходов  $(\text{HHe}^3)^+$  и  $(\text{THe}^3)^+$  (89,5 и 94,5%) показывает, что тяжелые изотопные

молекулы более устойчивы по отношению к процессу диссоциации в результате  $\beta$ -распада. Это объясняется небольшой разницей в нулевых энергиях молекул TH и TT. Интересно, что подобные эффекты, связанные с массой, наблюдались и при электронном ударе молекул  $H_2$ ,  $D_2$  и  $T_2$ .<sup>70, 71</sup>

Молекулярные изменения при  $\beta$ -распаде атомов, входящих в состав двухатомных молекул, можно обсуждать с точки зрения переходов Франка — Кондона, так как движение ядер очень медленно по сравнению с движением электронов и ядерных частиц. Последовательное применение принципа Франка — Кондона для объяснения диссоциации TH и  $T_2$  при  $\beta$ -распаде имеется в вышеупомянутой работе Векслера.<sup>55</sup>

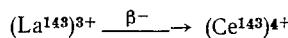
В изучении химических изменений при  $\beta$ -распаде важное место занимает изотоп  $C^{14}$ , используемый в многочисленных органических и биохимических исследованиях.

Здесь мы остановимся на некоторых данных по последствиям  $\beta$ -распада  $C^{14}$ , входящего в состав молекулы  $C^{14}O_2$ .<sup>48</sup> При масс-спектрометрическом исследовании использовались обогащенные до 38% по  $C^{14}$  препараты радиоактивного углерода. Данные по распаду  $C^{14}O_2$  приведены в табл. 5.

Из данных табл. видно, что образующийся в результате  $\beta$ -распада  $C^{14}$  атом азота в основном остается связанным в виде  $(NO_2)^+$ . Образование иона  $(NO_2)^{2+}$ , несомненно, связано с действием эффекта «встряски», приводящего к удалению одного орбитального электрона и не сопровождающегося дальнейшей диссоциацией иона. В данном случае было бы весьма интересно провести наблюдение за отрицательными ионами кислорода, что позволило бы построить более полную картину процессов молекулярного разрушения в этой системе.

В литературе имеется несколько работ, посвященных изучению последствий  $\beta$ -распада в неорганических системах с применением радиохимических методов исследования. Дэвис<sup>72</sup> попытался выяснить влияние некоторых первичных процессов при  $\beta$ -распаде на валентное состояние дочернего элемента на примере цепочки  $La^{143}\xrightarrow{\beta^-} Ce^{143}$ . Одним из результатов первичных изменений могло явиться повышение при  $\beta^-$ -распаде валентности атома дочернего элемента на единицу.

Схематически этот процесс может быть записан следующим образом:



Разделение  $(Ce^{143})^{+3}$  и  $(Ce^{143})^{+4}$  производили при помощи адсорбции  $Ce^{+4}$  на иодате циркония. При этом оказалось, что в азотокислом растворе ~60%  $Ce^{143}$  действительно существует в четырехвалентном состоянии. Полученный результат не является строгим, так как значительная часть  $(Ce^{143})^{+3}$  могла образоваться при обмене со стабильным  $Ce^{+3}$ , который является обычной примесью лантана. Обмен же в системе  $Ce^{+3} + (Ce^{143})^{+4} \rightleftharpoons (Ce^{143})^{+3} + Ce^{+4}$  идет очень быстро.

В той же работе<sup>72</sup> были изучены химические изменения, происходящие в цепочках:  $Se^{83}\xrightarrow{\beta^-} Br^{83}$ ,  $Se^{84}\xrightarrow{\beta^-} Br^{84}$ ,  $Te^{132}\xrightarrow{\beta^-} J^{132}$ . В случае этих систем представляется возможность изучить влияние химического состояния

ТАБЛИЦА 5

Распределение ионов при распаде  $C^{14}O_2$ 

Ион	Выход, %	Ион	Выход, %
$(NO_2)^+$	$81,4 \pm 1,6$	$O_2^+$	$0,2 \pm 0,4$
$(NO)^+$	$8,4 \pm 0,4$	$(NO)^{2+}$	$0,06 \pm 0,04$
$O^+$	$5,9 \pm 0,6$	$N^{2+}$	$0,02 \pm 0,01$
$N^+$	$3,6 \pm 0,4$	$O^{2+}$	$< 0,01$
$(NO_2)^{2+}$	$0,4 \pm 0,06$		

материнского элемента на формы существования продуктов его распада. При распаде радиоселена исследовалось распределение возникающего радиоброму между бромат-ионом и его восстановленными формами. Установлено, что количество радиоброму, существующего в виде бромат-иона, составляет при pH 7—11 ~35% от общего количества радиоброму и не зависит существенным образом от того, находится ли материнский элемент в форме селенит или селенат-ионов. При введении в растворы этиленбромида, который способен взаимодействовать лишь с атомарным бромом, ~23% радиоброму переходило в органическую фазу. Это, по-видимому, может служить указанием на возникновение при  $\beta$ -распаде радиоселена чрезвычайно реакционноспособного атомарного брома. Приблизительное постоянство отношения количества радиоброму, образующегося в окисленной и восстановленной формах, может свидетельствовать о том, что процесс распада радиоселена сопровождается полным разрушением исходных ионов селенита и селената. Характер последующих реакций атомов брома с окружающими молекулами (в основном с молекулами воды) практически не зависит от первоначального химического состояния материнского элемента.

Процессы, происходящие при распаде в цепочке  $\text{Te}^{132} \xrightarrow{\beta^-} \text{I}^{132}$ , обнаруживают некоторое сходство с процессами при распаде радиоселена. Наибольшая фракция радиоиода также находится в восстановленной форме, хотя и обнаружена некоторая зависимость от химического состояния материнского вещества. Разрушение первоначальной структуры теллурит-иона в этом случае вызывается, по-видимому, внутренней конверсией, сопутствующей  $\beta$ -распаду  $\text{Te}^{132}$ .

Вопросу изучения валентного состояния радиохрома, возникающего в результате позитронного распада  $\text{Mn}^{51}$ , и выяснению роли некоторых факторов, определяющих химическое состояние дочерних атомов, посвящена работа Бургуса и Кеннеди<sup>73</sup>. Авторами выполнены многочисленные опыты по изучению валентных состояний радиохрома, образующегося при  $\beta^+$ -распаде  $\text{Mn}^{51}$ , входящего в состав  $\text{CsMn}^{51}\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}^{51}\text{O}_2$  и  $\text{Mn}^{51}\text{CO}_3$  при накоплении в растворах и кристаллах этих соединений. Исследовалось распределение радиохрома только между  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$ , так как другие валентные состояния хрома неустойчивы или способны к обмену в условиях разделения. Основные результаты работы суммированы в табл. 6.

Изменение температуры (от комнатной до —180°), при которой производилось накопление  $\text{Cr}^{51}$ , не оказывало заметного влияния на распределение хрома между различными валентными состояниями.

Очевидно, что наблюдаемые химические изменения носят весьма сложный характер и являются результатом одновременного протека-

ТАБЛИЦА 6  
Валентные состояния  $\text{Cr}^{51}$ , возникающего при распаде  $\text{Mn}^{51}$

Соединение	Условия накопления	Количество радиохрома в виде $\text{Cr}^{3+}$ , %
$\text{Mn}^{51}\text{CO}_3$	а) в растворе с носителями б) в растворе с мольной долей диоксана или ацетона 0,6 в) в кристаллах	98 $\pm$ 2,0 88 $\pm$ 2,0 70,5 $\pm$ 2,0
$\text{CsMn}^{51}\text{O}_4$	а) в растворе при различных pH и концентрациях б) в кристаллах	49 $\pm$ 2,0 0,4 $\pm$ 1,3
$\text{Mn}^{51}\text{O}_2$	сuspензия в растворах	43,8 $\pm$ 0,6

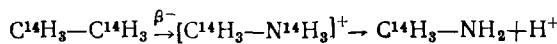
ния различных малоизученных процессов. Одним из наиболее интересных результатов является обнаружение при накоплении Cr<sup>51</sup> в кристаллах Mn<sup>51</sup>CO<sub>3</sub> значительной доли хрома (30%) в высшем валентном состоянии. Появление в результате распада шестивалентного хрома свидетельствует о значительной ионизации, так как при отсутствии последней должен иметь место переход (Mn<sup>51</sup>)<sup>2+</sup> $\xrightarrow{\beta^+}$ (Cr<sup>51</sup>)<sup>1+</sup>. Обнаружение Cr<sup>6+</sup> в данном случае, однако, может быть и следствием того, что хром стабилизируется в кристаллах MnCO<sub>3</sub> в некоторой промежуточной форме, способной вступать в быстрый изотопный обмен с хроматионом. Нахождение при накоплении в растворе почти всего радиохрома в низшем валентном состоянии авторы объясняют протеканием активируемых радиоактивной отдачей восстановительных реакций с молекулами воды. Возможность протекания таких процессов в случае горячих атомов, возникающих при реакции ( $n\gamma$ ), отмечалась в литературе<sup>74</sup>. Опыты, проведенные с целью понижения этого эффекта (уменьшение мольной доли воды при добавлении ацетона или диоксана) также говорят в пользу этого предположения. Отсутствие полного восстановления (Cr<sup>51</sup>)<sup>6+</sup> при накоплении в растворах перманганата, вероятно, вызывается передачей кинетической энергии отдачи целой группе атомов CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, а нециальному атому хрома. В этом случае кинетическая энергия иона CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> составляет только 44% от энергии отдачи Cr<sup>6+</sup>.

В целом, изучение химических изменений при процессах  $\beta$ -распада в неорганических системах радиохимическими методами, несмотря на значительные трудности в интерпретации результатов, представляет определенный интерес для химии различных элементов. При изменении экспериментальных условий может быть получена ценная информация о типах химических реакций, испытываемых дочерним элементом. При этом радиоактивный распад может приводить к появлению совершенно необычных химических образований, изучение которых имеет значение для развития общей химической теории.

2. *Органические системы.* До сравнительно недавнего времени в литературе не имелось работ, посвященных исследованию химических изменений при процессах  $\beta$ -распада атомов, входящих в состав органических молекул. Одной из причин этого являлось отсутствие цепочек радиоактивных превращений для изотопов углерода, водорода, серы и других органогенов. Вместе с тем, химические изменения при  $\beta$ -распаде C<sup>14</sup> представляют значительный интерес, так как помимо того, что этот изотоп чрезвычайно широко применяется как радиоактивный индикатор в химических и биологических исследованиях, он в заметных количествах встречается в биосфере<sup>75, 76</sup>. Использование метода многократно меченых соединений и особенно масс-зарядовой спектрометрии принесло первые значительные результаты в этой области.

Первой работой в этом направлении было исследование Вольфганга, Андерсона и Додсона<sup>56</sup>. Используя двойную изотопную метку по C<sup>14</sup>, авторы изучили разрыв и устойчивость связи C—N при  $\beta$ -распаде C<sup>14</sup> в молекуле дважды меченого этана (C<sup>12</sup>H<sub>3</sub>—C<sup>14</sup>H<sub>3</sub>).

Применение двойной изотопной метки дает возможность наблюдать за частью стабильных дочерних атомов благодаря радиоактивности второго атома. При распаде одного из углеродных атомов C<sup>14</sup>H<sub>3</sub>—C<sup>14</sup>H<sub>3</sub> и сохранении связей дочернего атома молекула этана должна преобразовываться в метиламин. Это преобразование, по-видимому, должно идти по схеме:



Выбор в качестве исходного вещества газообразного соединения в значительной мере исключал осложнения, связанные с протеканием различного рода вторичных процессов. Суть работы состояла в следующем: приготавляли  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ — $\text{C}^{14}\text{H}_3$  (обогащение по  $\text{C}^{14}$  — 25%), который выдерживали достаточно долгое время для накопления продуктов распада. После этого в систему вводили в качестве носителя стабильный метиламин и производили разделение компонентов смеси, их тщательную очистку и идентификацию. Из определения активности метиламина или его производных вычисляли долю молекул  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ — $\text{C}^{14}\text{H}_3$ , распад которых сопровождался образованием  $\text{C}^{14}\text{H}_3\text{NH}_2$ . Специальные тщательно выполненные контрольные опыты показали, что возникающий  $\text{C}^{14}\text{H}_3\text{NH}_2$  действительно имеет первичное происхождение, то есть образуется в результате сохранения связей C—N при  $\beta$ -распаде  $\text{C}^{14}$ , а не является результатом вторичных реакций, таких, как реакции обмена с носителем, или реакции под действием излучений и т. д. Полученные авторами результаты показывают, что молекула  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ — $\text{C}^{14}\text{H}_3$  после  $\beta$ -распада одного из углеродных атомов дает метиламин ( $\text{C}^{14}\text{H}_3\text{NH}_2$ ) в  $47 \pm 2\%$  всех распадов.

Как отмечалось, процессы, происходящие при  $\beta$ -распаде  $\text{C}^{14}$  в составе этана, были подвергнуты теоретическому рассмотрению в работе Вольфсберга<sup>53</sup>. Приближенный квантово-механический расчет дал для «выживания» связи C—N значение, равное  $60 \pm 20\%$ .

Таким образом, совокупность имеющихся в настоящее время данных по  $\beta$ -распаду  $\text{C}^{14}$  (распад в составе  $\text{C}^{14}\text{O}_2$  рассмотрен ранее) показывает, что значительная доля образующихся атомов сохраняется в составе исходной молекулы, которая претерпевает внутреннюю перестройку, не сопровождающуюся глубоким распадом. Исходя из этого можно предположить, что образование сложных азотсодержащих органических молекул должно осуществляться легко и просто, если в состав первичной молекулы входил радиоактивный атом  $\text{C}^{14}$ . Не исключена возможность, что подобные процессы могли явиться одним из источников образования в природе различных аминопроизводных.

Масс-спектрометрическим методом были изучены последствия  $\beta$ -распада трития, входящего в состав следующих органических соединений:  $\text{CH}_3\text{T}^{48}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{T}^{67}$ ;  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{T}$ ;  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{T}^{77}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{T}^{68}$ ;  $\alpha\text{-CH}_2\text{TC}_6\text{H}_5$ ;

ТАБЛИЦА 7

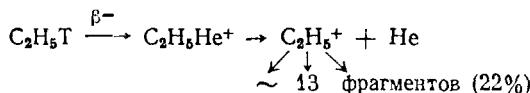
Выходы ионов при распаде трития в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{T}$ 

Ион	Выход, %	Ион	Выход, %
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{He}^3)^+$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{T}$	$<0,2$	$\text{C}_2\text{H}^+$	$4,1 \pm 0,4$
Масса 31	$1,0 \pm 0,5$	$\text{C}_2^+$	$1,7 \pm 0,2$
$(\text{C}^{12}\text{C}^{13}\text{H}_5)^+$	$1,5 \pm 0,5$	$\text{CH}^+$	$<1,0$
$\text{C}_2\text{H}_5^+$	$78 \pm 1$	$(\text{H}^3\text{He}^3)^+$	$<0,2$
$\text{C}_2\text{H}_4^+$	$<0,5$	$\text{H}_2^+$	$<0,2$
$\text{C}_2\text{H}_3^+$	$6,5 \pm 0,7$	$\text{H}^+$	$<0,2$
$\text{C}_2\text{H}_2^+$	$6,9 \pm 0,7$		

*o*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{T}$ ; *m*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{T}$ ; *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{T}^{77}$ , а также  $\beta$ -распад  $\text{Br}^{82}$  в составе  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}^{82}\text{Br}^{66-67}$  и  $\text{Br}^{82}\text{CCl}_3^{56}$ . В табл. 7 приведены в качестве примера выходы ионов, получающихся при распаде трития в составе  $\text{C}_2\text{H}_5\text{T}^{67}$ .

Из приведенных результатов для  $\text{C}_2\text{H}_5\text{T}$  обращает на себя внимание тот факт, что связь C—He разрывается почти в каждом акте  $\beta$ -распада

и заряд остается на органическом фрагменте. Этот первоначальный материнский ион  $C_2H_5^+$  сохраняется в 78% случаев распада, в то время как в остальных случаях получается большое разнообразие ионов, образующих спектр, подобный спектру при действии электронного удара на  $C_2H_6$ . Схематически процесс может быть изображен следующим образом:



Еще большее многообразие фрагментов обнаружено при распаде трития в составе соединений с большим числом углеродных атомов. Однако выход первоначального материнского иона всегда остается преобладающим. Не рассматривая подробно полный состав спектров, приведем лишь отношения числа первоначальных материнских ионов к общему числу обнаруженных ионов. Эти отношения, соответствующие случаям распадов, не приводящих к заметному возбуждению первичного молекулярного иона, даны в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8

Выход первоначальных материнских ионов при  $\beta$ -распаде тритированных углеродов

Вещество	Материнский ион	Содержание иона в спектре, %	Вещество	Материнский ион	Содержание иона в спектре, %
$CH_3T$	$CH_3^+$	83	$\alpha-C_7H_7T$	$C_7H_7^+$	79
$C_2H_5T$	$C_2H_5^+$	78	$\sigma-C_7H_7T$	$C_7H_7^+$	78
$i-C_3H_7T$	$C_3H_7^+$	56	$m-C_7H_7T$	$C_7H_7^+$	79
$n-C_3H_7T$	$C_3H_7^+$	41	$p-C_7H_7T$	$C_7H_7^+$	76
$C_6H_5T$	$C_6H_5^+$	72			

Как видно из табл. 8, результаты в среднем колеблются между 70 и 80%, за исключением пропана. Интересно заметить, что для пропана отщепление  $H_2$  от  $C_3H_7^+$  требует очень небольшой энергии и вероятно, некоторые из материнских ионов, имеющих малую энергию возбуждения, способны преодолевать соответствующий энергетический барьер. Таким образом, для пропана сумма  $C_3H_7^+$  и  $C_3H_5^+$  с большой вероятностью представляет переходы на низколежащие уровни иона пропила. Эта сумма составляет 70% для  $n-C_3H_7T$  и 63% для  $i-C_3H_7T$ .

Теоретические расчеты<sup>20</sup> показывают, что для распада  $T \xrightarrow{\beta^-} He^+$  70% переходов происходят на основное состояние  $He^+$ ; 25% — на первый возбужденный уровень 20,5 eV; 2,5% — на уровень с энергией 54,1 eV и 2,5% приводят к  $He^{2+}$ . По-видимому, аналогичное распределение выполняется и в случае молекулярных систем, содержащих тритий. Действительно, как видно из данных табл. 8, 70—80% молекулярных ионов образуется без заметной энергии возбуждения.

Отметим некоторые общие черты изменений в органических молекулах при  $\beta$ -распаде трития: 1) после превращения  $RT$  в  $(RHe^3)^+$  связь C—He неизменно разрывается; это объясняется тем, что прочность связи элемент — благородный газ во всех случаях близка к нулю (исключение составляет ион  $(HHe^3)^+$ ); 2) при нарушении связи C—He положительный заряд остается на органическом фрагменте. При этом  $He^3$  отщепляется в виде нейтрального атома, что находит свое объяснение в том, что ионизационный потенциал для гелия значительно выше, чем для органических радикалов; 3) после отщепления гелия первоначальный материнский молекулярный ион сохраняется в 70—80% всех распадов, в остальных случаях  $\beta$ -переходов первоначальный молекуляр-

ный ион получает энергию возбуждения, достаточную для дальнейшей фрагментации; 4) имеется заметная аналогия с процессом электронного удара в образовании различных типов осколочных ионов, но относительные выходы фрагментов для процессов  $\beta$ -распада и электронного удара оказываются различными.

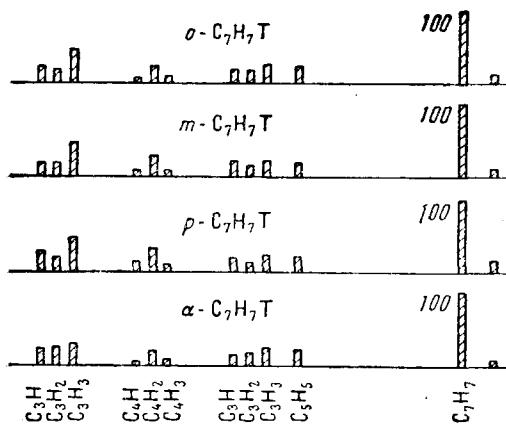


Рис. 6. Выходы ионов при  $\beta$ -распаде трития в составе толуолов

Ранее было показано, что ионизация, вызываемая  $\beta$ -распадом ядер с большим  $Z$ , происходит главным образом во внешней электронной оболочке. Поэтому, если распадающийся атом находится в составе молекулы, то вероятно, что вначале возбуждение затронет главным образом связывающие и другие валентные электроны превращающегося атома. Такое локализованное возбуждение может сопровождаться изомерным эффектом. Однако известно, что существуют быстрые процессы, которые протекают в промежуток времени между возбуждением молекулы и ее фрагментацией и сглаживают эффекты локализованного возбуждения. Это, по-первых, безизлучательные переходы, постулируемые теорией квазивесной мономолекулярной диссоциации, в результате которых энергия возбуждения быстро перераспределяется по молекуле и, во-вторых, миграция Н-атома по углеродному остову или другие преобразования, аннулирующие структурные различия первоначальных молекулярных ионов. Векслер и другие<sup>77</sup> попытались изучить такие эффекты на примере изомеров propane и толуола, меченых в различных положениях тритием.

Экспериментальные данные для выходов различных ионов при  $\beta$ -распаде трития в составе  $\alpha$ -,  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -тритийтолуолов представлены на рис. 6, из которого видно, что имеется не только качественное, но и количественное совпадение для выходов различных фрагментов. Эти результаты указывают на то, что локализованное возбуждение в этих системах подавляется быстрым перераспределением энергии возбуждения и преобразованиями, предшествующими фрагментации. Аналогичные наблюдения были сделаны при исследовании последствий электронного удара на монодейтерированные толуолы<sup>78</sup>. По мнению Векслера и других, этот факт подтверждает, что перед фрагментацией толильные и бензильные структуры преобразуются в семичленное кольцо, ион тропилия, в котором как атомы водорода, так и атомы углерода неразличимы. На рис. 7 приведена возможная схема фрагментации для изомерных тритированных толуолов вследствие  $\beta$ -распада.

Отмеченные особенности процессов фрагментации тритированных органических производных не являются результатом особенностей ядерного перехода  $T^{82} \rightarrow He^3$ . Это утверждение основано, в частности, на том, что спектр ионов при  $\beta$ -распаде  $Br^{82}$  в составе  $1,2-C_2H_4Br^{82}Br^{66,76}$  и  $Br^{82}CCl_3^{66}$  обладает всеми чертами, характерными для спектра ионов, образующихся при распаде трития. Как и в случае процесса  $\beta$ -распада трития, в спектрах органических производных брома преобладают пер-

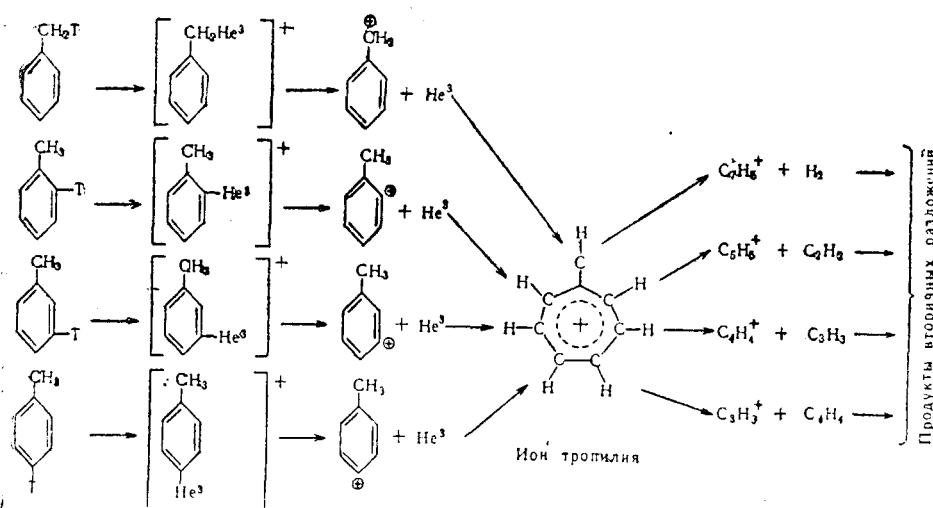


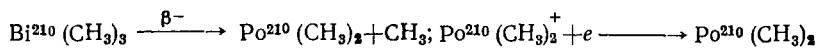
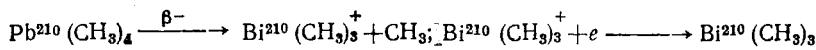
Рис. 7. Схема фрагментации тритированных толуолов

воночальные материнские ионы  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^+$  ( $69,8 \pm 2\%$ ) и  $\text{CCl}_3^+$  ( $64 \pm 1,4\%$ ). Связь C—Kr<sup>82</sup> при этом неизменно разрушается и положительный заряд остается на органическом фрагменте. В 30—35% ядерных переходов первоначальные ионы получают достаточную энергию возбуждения для дальнейшей фрагментации. Следует отметить также, что  $\beta$ -распад Br<sup>82</sup>, по-видимому, сопровождается незначительным удалением орбитальных электронов, о чем свидетельствует отсутствие в спектрах двукратно заряженных ионов. Это, однако, может явиться и следствием того, что молекулярные ионы с зарядом, большим чем единица, разрушаются в результате кулоновского отталкивания, вследствие чего они не регистрируются в масс-спектрометре.

3. Элементоорганические системы. Изучение последствий  $\beta$ -распада с использованием в качестве объекта исследования элементоорганических систем в последнее время привлекает все большее внимание. Дело в том, что такие соединения обладают рядом преимуществ в исследованиях подобного рода, а именно, широкой возможностью получения соединений изучаемого элемента с разнообразными физическими и химическими свойствами, отсутствием или заторможенностью во многих случаях реакций изотопного обмена, искажающих первоначальную картину химических изменений и т. д.

Первым исследованием в этом направлении явилась работа Мортенсона и Лейтона<sup>79</sup>, выполненная еще в 1934 г. Авторы исследовали вопрос о возможности сохранения первоначальной структуры молекул элементоорганических производных при  $\beta$ -распаде в цепочке  $\text{RaD}(\text{Pb}^{210}) \xrightarrow{\beta^-} \text{RaE}(\text{Bi}^{210}) \xrightarrow{\beta^-} \text{RaF}(\text{Po}^{210})$ . В качестве объекта исследования был выбран легколетучий тетраметил свинца  $\text{Pb}(\text{RaD})(\text{CH}_3)_4$ . Если бы при распаде происходило полное разрушение исходной молекулы, то образующиеся радиовисмут и полоний оказывались бы в неорганических формах, не обладающих летучестью метильных производных этих элементов. После выдерживания  $\text{Pb}(\text{RaD})(\text{CH}_3)_4$  в течение времени, достаточного для накопления RaE и RaF, авторы обнаружили  $\beta$ -активность RaE и  $\alpha$ -активность RaF в летучей фракции. На этом основании они высказали предположение о возникновении при таких процессах

элементоорганических соединений висмута  $\text{Bi}^{210}(\text{CH}_3)_3$  и полония  $\text{Po}^{210}(\text{CH}_3)_2$  по следующей возможной схеме:



В 1953 г. Эдвардс и другие<sup>80</sup> провели более подробное изучение той же системы. Авторы исследовали распределение  $\beta$ -активности  $\text{Bi}^{210}$  между летучей и нелетучей фракциями в зависимости от условий накопления в растворах и газовой фазе. Авторы обнаружили при накоплении в растворах бензола, октана, четыреххлористого углерода при достаточно больших мольных фракциях  $\text{Pb}(\text{RaD})(\text{CH}_3)_4$  большую часть RaE (от 60 до 80%) в виде нелетучей фракции. Появление этой фракции обязано, по-видимому, протеканию процессов внутренней конверсии и каскадов вакансий<sup>81-84</sup>, приводящих к полному разрушению исходной молекулы тетраметилсвинца. С другой стороны, при распаде  $\text{Pb}(\text{RaD})(\text{CH}_3)_4$  в растворах при низких концентрациях этого соединения и в газообразной фазе авторы обнаружили аномально малый выход радиовисмута (до 10%) в виде нелетучей фракции. Не исключено, однако, что последний результат является ошибкой эксперимента, которая могла возникнуть вследствие образования устойчивых аэрозолей или вторичных эффектов<sup>85</sup>, тем более, что идентификация образующихся форм радиовисмута в работе не проводилась.

По существу тот же метод использован и в выполненной в последнее время работе Болча и других<sup>86</sup>, также посвященной изучению последствий распада RaD в составе тетраметилсвинца. В работе изучена зависимость между количеством осаждающегося на стенках сосуда радиовисмута при распаде  $\text{Pb}(\text{RaD})(\text{CH}_3)_4$  в виде газа в зависимости от давления паров последнего. Авторы нашли, что процент осажденного на стенках радиовисмута был невелик (от 5 до 30%) и уменьшался с увеличением давления. На основании этого они пришли к заключению, что процессы возбуждения и внутренней конверсии или недостаточно эффективны для полного разрушения исходной молекулы тетраметилсвинца или подавляются вторичными процессами, прежде чем молекула попадает на стенки сосуда. Кроме того, авторы пришли к выводу, что образующийся молекулярный ион  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_4^+(\text{Pb}^{210}(\text{CH}_3)_4 \xrightarrow{\beta^-} \text{Bi}^{210}(\text{CH}_3)_4^+)$  более устойчив, чем предполагалось ранее, а при наличии у него энергии возбуждения распадается по схеме:  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_4^+ \xrightarrow{\beta^-} \text{Bi}^{210}(\text{CH}_3)_3 + \text{CH}_3^+$ . Термохимическим расчетом показано, что такой процесс более вероятен, чем процесс, связанный с отщеплением нейтрального метильного радикала.

Необходимо отметить, что в рассмотренных работах совершенно отсутствовала идентификация форм дочерних элементов. В данном случае было бы весьма желательным использовать другие, более совершенные методы, такие как спектрометрия по массам и зарядам получающихся фрагментов или метод газовой хроматографии.

Другой серией работ было исследование последствий  $\beta$ -распада в металлоорганических системах с использованием ароматических производных. Ароматические производные имеют преимущество не только в смысле устойчивости и разнообразия химических форм, но и в смысле возможности их тщательной идентификации и установления картины распределения дочернего элемента между этими формами.

Первой работой, посвященной химическому состоянию RaE, возникающему в результате распада RaD, входящего в состав фенилпроиз-

водных  $Pb(RaD)(C_6H_5)_4$  и  $Pb(RaD)(C_6H_5)_3Cl$ , явилась работа<sup>87</sup>. При использовании метода изотопных носителей с их последующим химическим разделением было изучено распределение радиовисмута между формами  $Bi(C_6H_5)_3$ ,  $Bi(C_6H_5)_3Cl_2$  и неорганическим висмутом при накоплении в кристаллах, а также в растворах указанных соединений. Наиболее интересным результатом работы явилось обнаружение значительной доли атомов RaE в виде сложных металлоорганических соединений  $Bi(C_6H_5)_3$  и  $Bi(C_6H_5)_3Cl_2$ . Было замечено, что выход радиовисмута в виде этих соединений при накоплении в кристаллах был выше, чем при накоплении в растворах. Это можно объяснить как увеличением вероятности рекомбинации в кристаллах осколков распавшейся молекулы, так и, возможно, близким присутствием аналогичных молекул, способствующих быстрому перераспределению энергии возбуждения между одинаковыми частицами.

Из сопоставления данных по распределению RaE между различными соединениями в случае распада RaD в  $Pb(RaD)Ph_4$  и  $Pb(RaD)Ph_3Cl$  можно сделать вывод, что природа материнской молекулы сильно влияет на химическую форму дочернего RaE. Так, например, в случае распада  $Rb(RaD)Ph_4$  почти полностью отсутствует RaE в виде  $BiPh_3Cl_2$ , в то время как при распаде  $Pb(RaD)Ph_3Cl$  он является одним из основных продуктов. Кроме того, авторы обнаружили, что максимальный выход радиовисмута (~70%) при накоплении в растворах падает на неорганические формы. Интересно, что это значение находится в пределах значений суммарных величин коэффициентов конверсии для RaD (от 60 до 80%), полученных различными авторами<sup>81–84</sup>. Несомненно, что наличие RaE в неорганической форме связано с протеканием процесса внутренней конверсии, как правило, приводящего к полному разрушению исходной молекулы.

Аналогичные результаты были получены в работе<sup>88</sup>, посвященной изучению химического состояния ThC, образующегося при распаде ThB, входящего в состав таких же фенилпроизводных свинца  $Pb(ThB)(C_6H_5)_4$  и  $Pb(ThB)(C_6H_5)_3Cl$ . При сопоставлении полученных данных с данными предыдущей работы наиболее интересным результатом оказывается обнаружение влияния схем распада различных изотопов свинца (RaD и ThB) на выход различных форм радиовисмута, в особенности его неорганической формы. Выход ThC в неорганической форме при накоплении в кристаллах оказался в этом случае равным 21%. Заметим, что при накоплении в растворах выход неорганических форм радиовисмута (ThC), равный 30%, практически совпадает с суммарной величиной коэффициента внутренней конверсии для распада  $ThB \xrightarrow{\beta^-} ThC$ <sup>89</sup>. Приведенные данные свидетельствуют о неодинаковом поведении различных изотопов висмута, образующихся при  $\beta$ -распаде различных изотопов свинца.

Этот вопрос был подвергнут детальному изучению<sup>90, 91</sup>. Специально поставленные опыты имели своей целью изучение влияния схем распада естественных изотопов свинца RaD, ThB и RaB на выход радиовисмута в различных формах. С этой целью наряду с одинаковыми условиями синтеза, накопления и т. д. использовались идентичные методы анализа соединений, содержащих различные радиоактивные изотопы свинца. Более того, проводили одновременное введение двух различных радиоизотопов свинца в состав одного и того же соединения с последующими радиохимическими и радиометрическими анализами.

В табл. 9 представлены результаты опытов по изучению изотопных эффектов для RaD и ThB с использованием метода носителей.

ТАБЛИЦА 9

Изотопные эффекты при  $\beta$ -распаде RaD и ThB

Материнское вещество	Дочернее вещество	Доля RaE в данной форме, %	Доля ThC в данной форме, %
Pb (ThB) Ph <sub>3</sub> Cl	BiPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	19±1	50±2
Pb (RaD) Ph <sub>3</sub> Cl	Bi <sup>3+</sup>	43±3	17±1
Pb (ThB, RaD) Ph <sub>3</sub> Cl	{ BiPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Bi <sup>3+</sup> }	17±1 42±3	49±2 17±3

Из данных табл. 9 прежде всего видно неодинаковое поведение различных изотопов висмута (RaE и ThC). В частности, в случае BiPh<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> наблюдалось смещение изотопного состава, которое выражалось в относительном обогащении этой формы ThC. Кроме того, из данных этой же таблицы следует, что наблюдаемое на опытах смещение изотопного

состава не зависело заметным образом от того, использовано ли в них раздельно или одновременно меченое материнское вещество. Очевидно, что различие в химическом поведении изотопов висмута не может быть связано ни с чем другим, кроме различий в схемах радиоактивного распада их материнских изотопов. При использовании хроматографических методов анализа соединений, содержащих другой изотоп свинца (RaB), получены данные, представленные в табл. 10.

ТАБЛИЦА 10  
Изотопные эффекты при  $\beta$ -распаде RaD, ThB и RaB

Дочернее вещество	Материнское вещество Pb * Ph <sub>3</sub> Cl	Материнское вещество Pb * Ph <sup>4</sup>
	выход дочернего вещества, %	выход дочернего вещества, %
RaE <sup>3+</sup>	47±1	45±1
ThC <sup>3+</sup>	24±2	25±2
RaC <sup>3+</sup>	11±1	10±1

Приведенные данные убедительно доказывают наличие своего рода изотопных эффектов при  $\beta$ -распаде естественных изотопов свинца (RaD, ThB, RaB), входящих в состав сложных металлоорганических соединений. Причиной обнаруженных эффектов являются главным образом различия в величинах суммарных коэффициентов внутренней конверсии (60–80% для RaDi<sup>81–84</sup>, 30% для ThB<sup>89</sup> и 15% для RaB<sup>92</sup>), что находит свое выражение в прямой зависимости выхода неорганических форм от коэффициентов внутренней конверсии.

Предыдущие работы показали сложный характер изменений, происходящих при  $\beta$ -распаде центрального атома органических производных свинца, что проявляется прежде всего в многообразии химических соединений дочернего радиовисмута. Следует отметить, что появление высших элементоорганических соединений висмута (BiPh<sub>3</sub> и BiPh<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>) в результате перестройки материнской молекулы возможно лишь, когда последняя содержит в своем составе достаточно большое количество радикалов. Можно, однако, предположить, что образование этих соединений хотя бы частично связано с протеканием других процессов, например, процессов взаимодействия с окружающими молекулами (в частности, молекулами материнского вещества).

Выяснению роли отдельных процессов, приводящих к появлению высших элементоорганических производных висмута, посвящена работа<sup>93</sup>, в которой были исследованы химические изменения при  $\beta$ -распаде RaD, входящего в состав радикальдефицитного производного свинца Pb(RaD)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Авторы обнаружили, что для этого соединения выход высших производных висмута BiPh<sub>3</sub> и BiPh<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> очень мал. На основании этого был сделан вывод, что химические изменения при

$\beta$ -распаде центрального атома свинца в элементоорганических производных в данном случае происходят без участия окружающих молекул.

Аналогичная работа<sup>94</sup> посвящена изучению химического состояния RaE, получающегося в результате  $\beta$ -распада RaD, входящего в состав  $(\text{PbPh}_3)_2$ ,  $\text{PbPh}_3\text{NO}_3$  и  $\text{PbPh}_2(\text{NO}_3)_2$ .

Рассмотренные работы выполнены с использованием метода изотопных носителей и позволили установить ряд важных особенностей при  $\beta$ -распаде изотопов свинца, входящих в состав сложных металлоорганических соединений. Однако метод изотопных носителей не полностью воспроизводит всю сложность происходящих изменений, так как ряд скрытых изменений, промежуточных и неустойчивых форм ускользает от внимания исследователя. Более тонким методом является метод хроматографии, в частности, на бумаге. Одно из важных преимуществ этого метода — возможность выделения во многих случаях дочерних форм без носителей. На рис. 8 представлена в качестве примера хроматограмма продуктов распада  $\text{Pb}(\text{RaD})(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$

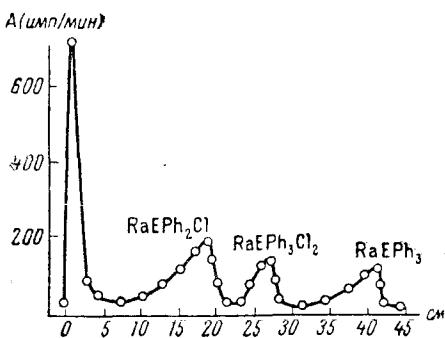


Рис. 8. Хроматограмма продуктов распада  $\text{Pb}(\text{RaD})(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$

хроматограмма продуктов распада  $\text{Pb}(\text{RaD})\text{Ph}_3\text{Cl}$ , полученная при последовательном хроматографировании в бензole и петролейном эфире без применения носителей<sup>95</sup>. Данный метод позволил глубже проникнуть в сущность процессов, сопровождающих распад центрального атома фенилпроизводных свинца. Это, в частности, выразилось в обнаружении новой, ранее неизвестной формы RaE и процессов ее эволюции, а также эволюции других форм радиовисмута под влиянием различных условий.

Важные сведения о процессах, происходящих в элементоорганических соединениях, может принести исследование  $\beta$ -распада других радиоизотопов. Так, были изучены химические изменения при процессах  $\beta$ -распада  $\text{Sb}^{125}$ , входящей в состав производных  $\text{Sb}(\text{Sb}^{125})\text{R}_3$  и  $\text{Sb}(\text{Sb}^{125})\text{R}_3\text{Cl}_2$  ( $\text{R}$  — фенильный или *p*-толильный радикалы)<sup>96</sup>. Разделение различных химических форм образующегося  $\text{Te}^{125m}$  осуществляли при помощи хроматографии на бумаге. Результаты работы подтверждают сильное влияние химического состояния  $\text{Sb}^{125}$  на выход  $\text{Te}^{125m}$  в различных формах. При накоплении в кристаллах  $\text{Sb}(\text{Sb}^{125}) \cdot \text{R}_3\text{Te}^{125m}$  наблюдался, в основном, в виде двух соединений  $\text{TeR}_2$  (60—63%) и  $\text{TeR}_3\text{Cl}$  (27—29%), а при накоплении в  $\text{Sb}(\text{Sb}^{125})\text{R}_3\text{Cl}_2$   $\text{Te}^{125m}$  в основном обнаруживался в виде  $\text{TeR}_2\text{Cl}_2$  (83—90%).

Полученные результаты можно качественно объяснить на основании теории фрагментации молекулярных ионов. При  $\beta$ -распаде  $\text{Sb}^{125}$  в составе  $\text{Sb}^{125}\text{R}_3$  непосредственным результатом распада при отсутствии дальнейшего возбуждения должно быть появление первичного молекулярного иона  $\text{Te}^{125m}\text{R}_3^+$ , возникающего по схеме:  $\text{Sb}^{125}\text{R}_3 \xrightarrow{\beta^-} \text{Te}^{125m}\text{R}_3^+$ . Обнаруженный с выходом 27—29%  $\text{TeR}_3\text{Cl}$  и является, вероятно, продуктом стабилизации этого первичного молекулярного иона. Однако, как было показано ранее, значительная доля молекулярных ионов, образующихся при  $\beta$ -распаде, оказывается в возбужденном состоянии. Исследования по электронному удару элементоорганических соединений<sup>97</sup> и другие исследования<sup>86</sup> показывают, что наиболее вероятный путь реализации энергии возбуждения в этих случаях заключается в

отщеплении положительно заряженных радикалов. Отщепление положительно заряженного радикала от возбужденного молекулярного иона  $\text{Te}^{125m}\text{R}_3^+$  по схеме  $\text{Te}^{125m}\text{R}_3^+ \rightarrow \text{Te}^{125m}\text{R}_2 + \text{R}^+$  приводит к стабилизации значительной доли  $\text{Te}^{125m}$  (60–63%) в виде  $\text{TeR}_2$ .

При  $\beta$ -распаде  $\text{Sb}^{125}$  в составе  $\text{Sb}(\text{Sb}^{125})\text{R}_3\text{Cl}_2$  первичным молекулярным ионом является  $\text{Te}^{125m}\text{R}_3\text{Cl}_2^+$ . Подобные структуры не характерны для элементоорганических соединений теллура, вследствие чего данный ион термодинамически неустойчив. Полагая, что распад этого иона также должен осуществляться отщеплением положительно заряженного радикала, основной выход  $\text{Te}^{125m}$  должен наблюдаться в форме  $\text{TeR}_2\text{Cl}_2$ , образующейся по схеме:  $\text{Te}^{125m}\text{R}_3\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{Te}^{125m}\text{R}_2\text{Cl}_2 + \text{R}^+$ . Действительно, экспериментальные данные показывают, что при накоплении в кристаллах  $\text{Sb}(\text{Sb}^{125})\text{R}_3\text{Cl}_2$  наблюдается высокий выход  $\text{Te}^{125}$  в виде  $\text{TeR}_2\text{Cl}_2$  (83–90%).

Изучению процессов распада  $\text{Te}^{131\beta} - \text{J}^{131}$ , происходящего в элементоорганических производных, посвящен ряд работ<sup>98, 99</sup>. Была сделана попытка установить форму стабилизации радиоактивного иода при распаде дигензилтеллура, меченного  $\text{Te}^{131}$ <sup>98</sup>. Авторы установили факт входления радиоиода в состав различных соединений ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$  и др.). Однако использованный ими метод разделения (фракционная дистилляция) приводит к большим погрешностям и затрудняет установление картины первичных химических изменений. Тем не менее, использование процессов  $\beta$ -распада для получения различных органических производных радиоиода представляет большой интерес.

Кенеша и Кан<sup>99</sup> также показали возможность получения иодбензола, меченного  $\text{J}^{131}$  с использованием  $\beta$ -распада  $\text{Te}^{131}$  при облучении в реакторе смеси тетрахлорида теллура и бензола.

В целом, использование процессов  $\beta$ -распада в элементоорганических производных для синтеза разнообразных соединений, с одной стороны, и выделения радиоактивных изотопов без носителей,— с другой, представляет большой теоретический и практический интерес. Эти две возможности являются результатом использования разных сторон одного и того же процесса. При условии сохранения первоначальных связей и в случае неглубоких преобразований исходной молекулы при процессах  $\beta$ -распада можно ожидать возникновения различных соединений дочернего элемента. Важно, что эти соединения в ряде случаев могут быть получены без носителя с предельно высокой удельной активностью. Если же распад изотопа сопровождается сильным возбуждением исходной молекулы, приводящим к ее полному разрушению, то дочерний изотоп оказывается в химической форме, резко отличной от формы материнского элемента, и легко может быть отделен от последнего.

Хорошней иллюстрацией сказанному могут служить работы по синтезу новых элементоорганических соединений полония<sup>100, 101</sup> и работы по выделению различных радиоизотопов при нарушении химической связи вследствие  $\beta$ -распада<sup>87, 88, 104, 105</sup>.

Исключительный прогресс, отмеченный за последние годы в химии элементоорганических соединений в целом, почти не затронул ряд элементов, таких как франций, астат и полоний. Вместе с тем, способность этих элементов давать элементоорганические соединения с несомненностью вытекает из их положения в периодической системе, а также из общей закономерности, впервые замеченной Д. И. Менделеевым и сформулированной в современном виде Несмеяновым<sup>106, 107</sup>.

В работе Мурина и других<sup>100</sup> впервые совершенно отчетливо показано, что элементоорганические соединения полония ( $\text{RaF}$ ) возникают

при  $\beta$ -распаде RaE, входящего в состав некоторых ароматических производных в результате процессов стабилизации и фрагментации образующихся при этом молекулярных ионов. Накопление полония производили в кристаллах  $\text{Bi}(\text{RaE})(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  и  $\text{Bi}(\text{RaE})(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ . Главная задача состояла в выделении и идентификации дочерних соединений

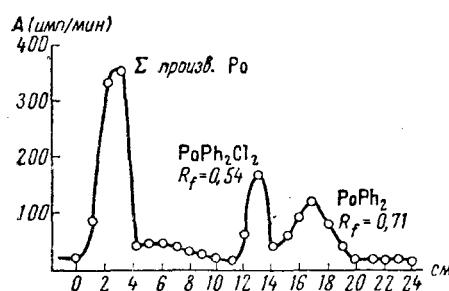


Рис. 9. Хроматограмма продуктов распада  $\text{Bi}(\text{RaE})(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

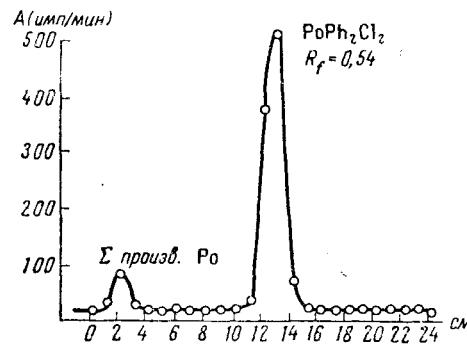
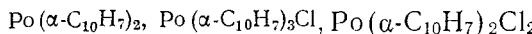
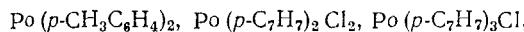


Рис. 10. Хроматограмма продуктов распада  $\text{Bi}(\text{RaE})(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$

полония (RaF). В качестве основного метода использован метод хроматографии на бумаге. Роль «свидетелей», позволяющих установить положение различных элементоорганических соединений полония на хроматограмме, выполняли аналогичные производные теллура  $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Te}(\text{C}_6\text{M}_5)_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , меченные  $\text{Te}^{127m}$ . Анализ хроматограмм проводили радиометрическим методом по  $\alpha$ -активности полония и  $\beta$ -активности  $\text{Te}^{127m}$ , и принадлежность  $\alpha$ -активного пика тому или иному соединению полония устанавливалась сравнением его положения с положением пика аналогичного  $\beta$ -активного производного теллура. На рис. 9 представлена хроматограмма, полученная с использованием в качестве проявляющего растворителя этилацетата при накоплении полония в кристаллах  $\text{Bi}(\text{RaE})\text{Ph}_3$ . Как и в случае распада различных изотопов свинца и сурьмы, в работе установлен факт сильного влияния химического состояния RaE на выход различных форм полония. Для сравнения на рис. 10 представлена хроматограмма продуктов распада  $\text{Bi}(\text{RaE})\text{Ph}_3\text{Cl}_2$ , полученная в аналогичных условиях. Это влияние дает возможность использовать химические изменения при процессах  $\beta$ -распада RaE для осуществления синтезов определенных элементоорганических соединений полония.

Продолжением этих исследований являются работы<sup>101, 102</sup> по изучению химического состояния полония в результате  $\beta$ -распада RaE в некоторых  $p$ -толил и  $\alpha$ -нафтилпроизводных. Аналогичным методом выделена и идентифицирована другая серия новых соединений полония:



и изучено распределение полония между этими соединениями в различных условиях.

Совершенно очевидно, что методы синтеза, основанные на использовании химических изменений при процессах  $\beta$ -распада, позволят в ближайшее время создать новую область знаний — химию элементоор-

ганических соединений полония. Аналогичные методы могут быть с успехом применены и в отношении других типично радиоактивных элементов, таких как астатин, франций.

Ранее уже отмечалось, что в определенных условиях радиоактивная отдача и вторичные процессы в электронных оболочках дочернего атома могут привести к переходу подавляющей части дочерних атомов в простейшие неорганические формы. Это явление с большим успехом используется для выделения ряда радиоактивных изотопов без носителя. Основные преимущества таких методов состоят в том, что различия в физико-химических свойствах исходного соединения материнского элемента и простейших форм дочернего элемента оказываются несравненно более сильными, чем различия в физико-химических свойствах любых неорганических соединений этих элементов.

Просмотр таблиц изотопов приводит к мысли о возможности выделения аналогичными методами многочисленных ценных радиоактивных изотопов. Объектами изучения могут служить цепочки превращений, образуемые радиоэлементами, получающимися в результате деления, реакций глубокого отщепления, в результате радиационного захвата нейтронов, обычных циклотронных реакций и распада в рядах. В частности, при помощи предлагаемого метода могут быть выделены без носителя следующие радиоактивные изотопы:  $P^{32}$ ,  $Ga^{68}$ ,  $Ge^{71}$ ,  $As^{72}$ ,  $Nb^{93}$ ,  $Tc^{99m}$ ,  $In^{113m}$ ,  $Sb^{119}$ ,  $Sb^{125}$ ,  $J^{132}$ ,  $Ta^{178}$ ,  $Re^{188}$ ,  $Au^{191}$ ,  $Pt^{193}$ ,  $Tl^{200}$ ,  $Bi^{210}$ ,  $Bi^{212}$  и ряд других. До настоящего времени разработаны методы выделения следующих радиоактивных изотопов и ядерных изомеров без носителя, основанные на явлениях нарушения химических связей при процессах  $\beta$ -распада:  $Fe^{188, 103}$ ,  $RaE^{87}$ ,  $ThC^{88}$ ,  $Ic^{99, 102}$ ,  $Jn^{113, 104}$ . Полученные препараты радиоактивных изотопов и ядерных изомеров были успешно использованы при ядерно-физических и химических исследованиях. Важно отметить, что в значительном большинстве случаев могут быть созданы длительно действующие источники короткоживущих изотопов ряда элементов. Для рассматриваемых методов характерна простота методики выделения радиоактивного изотопа без носителя после приготовления источника. Например,  $Tc^{99m}$  и  $Re^{188}$  выделялись путем экстрагирования из хлороформенных растворов гексакарбонилов  $Mo(Mo^{99}) (CO)_6$  и  $W(W^{188}) (CO)_6$  дистиллированной водой. Изотопы  $Bi^{210}$  и  $Bi^{212}$  выделялись путем адсорбции неорганического висмута из растворов металлоорганических соединений радиосвинца.

В заключение авторы выражают надежду, что область химических изменений при процессах  $\beta$ -распада привлечет к себе внимание более широкого круга исследователей и найдет ряд новых, весьма ценных применений в различных областях исследований. О безусловном интересе к этому вопросу свидетельствует значительное число работ отечественных и зарубежных авторов, опубликованных в период редактирования статьи<sup>108–125</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Libby, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2523 (1947).
2. H. Edwards, T. Davies, Nucleonics, **2**, 44 (1948).
3. A. Maddock, Research, **2**, 556 (1949).
4. J. Willard, Ann. Rev. of Nucl. Sci., **3**, 193 (1953).
5. А. Н. Несмиянов, А. А. Сазонов, И. С. Сазонова, Усп. химии, **32**, 133 (1953).
6. А. Н. Несмиянов, Хим. наука и промышл., **4**, 435 (1959).
7. А. Валь, Н. Боннер, Использование радиоактивности при химических исследованиях, ИИЛ, 1954.
8. D. Baulch, I. Dunstan, Quart. Rev., **12**, 152 (1958).

9. G. Haggard, N. Sutin, J. Chem. Phys., **62**, 1344 (1958).
10. Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. А. Н. Мурина, В. Д. Нефедова, В. П. Шведова, ГИХЛ, 1960.
11. М. Н. Гаисинский, Ядерная химия и ее приложения, ИИЛ, 1961.
12. С. В. Стародубцев, А. М. Романов, Превращение ядер и атомная оболочка, Ташкент, 1958.
13. Л. В. Грошев, И. С. Шапиро, Спектроскопия атомных ядер, М., 1952.
14. H. Suess, Ztschr. phys. Chem., **45**, 312 (1940).
15. В. Паули, Общие принципы волновой механики, ГИТЛ, 1947.
16. А. Мигдал, ЖЭТФ, **9**, 1163 (1939).
17. N. Bohr, Phys. Rev., **59**, 270 (1941).
18. Н. А. Перфилов, ДАН, **28**, 424 (1940).
19. N. Bohr, I. Lindhard, Dan. mat.-fys. Medd., **28**, 7 (1954).
20. A. Migdal, J. Phys. (USSR), **4**, 449 (1941).
21. E. Feinberg, Там же, **4**, 423 (1941).
22. H. Schwartz, J. Chem. Phys., **21**, 45 (1953).
23. J. Levinger, Phys. Rev., **90**, 11 (1953).
24. A. Winter, Dan. mat.-fys. Medd., **27**, 2 (1952).
25. A. Winter, O. Kofoed-Hansen, Там же, **27**, 14 (1953).
26. A. Green, Phys. Rev., **107**, 1646 (1957).
27. R. Serber, H. Snyder, Там же, **87**, 152 (1952).
28. G. Renard, J. phys. rad., **16**, 575 (1955).
29. W. Robinson, J. Howland, Phys. Rev., **96**, 1610 (1954).
30. A. Michalowicz, R. Boucher, J. phys. rad., **16**, 578 (1955).
31. F. Boehm, C. Wu, Phys. Rev., **93**, 518 (1954).
32. H. Langevin-Joliot, C. r., **241**, 1390 (1955).
33. H. Langevin-Joliot, Ann. physique, **2**, 16 (1957).
34. N. Starfelt, J. Cederlund, Phys. Rev., **105**, 241 (1957).
35. F. Suzor, J. phys. rad., **21**, 223 (1960).
36. S. Wexler, T. Davies, Phys. Rev., **88**, 1203 (1952).
37. A. Snell, F. Pleasonton, Там же, **107**, 740 (1957).
38. A. Snell, F. Pleasonton, Там же, **111**, 1338 (1958).
39. T. Carlson, A. Snell, F. Pleasonton, C. Johnson, Симпозиум по хим. эффектам при ядерных превращениях, Прага, 1960.
40. М. И. Корсунский, Изомерия атомных ядер, Гостехиздат, 1954.
41. E. Burhop, The Auger effect and other radiationless transitions, Cambridge, 1952.
42. S. Wexler, Phys. Rev., **93**, 182 (1954).
43. M. Perlman, J. Miskel, Там же, **91**, 899 (1953).
44. O. Kofoed-Hansen, Там же, **96**, 1945 (1954).
45. J. Cooper, Там же, **61**, 1 (1941).
46. D. de Vault, W. Libby, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3216 (1941).
47. A. Snell, F. Pleasonton, Phys. Rev., **99**, 1625 (1955); **100**, 1396 (1955).
48. A. Snell, F. Pleasonton, J. Phys. Chem., **62**, 1377 (1958).
49. H. Primakoff, F. Porter, Phys. Rev., **89**, 930 (1953).
50. A. Snell, F. Pleasonton, Proc. Roy. Soc., **A 241**, 141 (1957).
51. M. Wolfsberg, M. Perlman, Phys. Rev., **99**, 1833 (1955).
52. M. Cantwell, Там же, **101**, 1747 (1956).
53. M. Wolfsberg, J. Chem. Phys., **24**, 27 (1956).
54. A. Snell, F. Pleasonton, H. Leming, J. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 112 (1957).
55. S. Wexler, Там же, **10**, 8 (1959).
56. K. Wolfgang, R. Anderson, R. Dodson, J. Chem. Phys., **24**, 16 (1956).
57. H. Rosenstock, M. Wallenstein, A. Wahrfaitig, H. Eyring, Proc. Nat. Acad. Sci. (USA), **38**, 667 (1952).
58. M. Wallenstein, A. Wahrfaitig, H. Eyring, H. Rosenstock, Symposium on Radiobiology, London, 1952.
59. A. Krauss, A. Wahrfaitig, H. Eyring, Ann. Rev. Nucl. Sci., **5**, 241 (1955).
60. F. Field, J. Franklin, Electron Impact Phenomena, New York, 1957.
61. D. Stevenson, J. Chem. Phys., **15**, 409 (1947).
62. C. Schaeffer, Там же, **18**, 1501 (1950).
63. I. Lenard-Jones, G. Hall, Trans. Faraday Soc., **48**, 581 (1952).
64. T. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan, **16**, 510 (1961).
65. М. В. Гурьев, ДАН, **136**, 856 (1961).
66. S. Wexler, См. <sup>59</sup>.
67. S. Wexler, D. Hess, J. Phys. Chem., **62**, 1382 (1958).
68. T. Carlson, J. Chem. Phys., **32**, 1234 (1960).
69. В. Д. Нефедов, Г. А. Скоробогатов, Радиохимия, **3**, 229 (1961).
70. O. Schaeffer, J. Hastings, J. Chem. Phys., **18**, 1048 (1950).
71. W. Bleakney, E. Condon, L. Smith, J. Phys. Chem., **41**, 197 (1937).

72. T. Davies, J. Phys. Coll. Chem., **52**, 595 (1948).  
 73. W. Burgus, J. Kennedy, J. Chem. Phys., **18**, 97 (1950).  
 74. А. Н. Мурин, В. Д. Нефедов, Усп. химии, **21**, 534 (1952).  
 75. W. Libby, E. Anderson, Science, **109**, 227 (1949).  
 76. J. Asimov, J. Chem. Educ., **32**, 85 (1955).  
 77. S. Wexler, G. Anderson, L. Singer, J. Chem. Phys., **32**, 417 (1960).  
 78. R. Rylander, S. Meyerson, Там же, **27**, 1116 (1957).  
 79. R. Martenson, P. Leighton, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2397 (1934).  
 80. R. Edwards, J. Oay, R. Overman, J. Chem. Phys., **21**, 1555 (1953).  
 81. C. Wu, F. Boch, E. Nagel, Phys. Rev., **91**, 319 (1953).  
 82. P. Damon, R. Edwards, Там же, **90**, 280 (1953).  
 83. L. Granberg, Там же, **77**, 155 (1950).  
 84. K. Fink, Там же, **106**, 266 (1957).  
 85. F. Rowland, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3165 (1958).  
 86. D. Baile, I. Duncan, F. Thomas, См. <sup>39</sup>.  
 87. В. Д. Нефедов, В. И. Амдreeв, ЖФХ, **31**, 563 (1957).  
 88. В. Д. Нефедов, М. П. Бельды, ЖФХ, **31**, 986 (1957).  
 89. Э. М. Кристюк, А. С. Сергеев, Г. Д. Латышев, Активный осадок радиотория, Алма-Ата, 1960.  
 90. В. Д. Нефедов, Ю. А. Рюхин, М. А. Торопова, Радиохимия, **2**, 458 (1960).  
 91. В. Д. Нефедов, Ю. А. Рюхин, М. А. Торопова, Ли Чжи-минь, См. <sup>39</sup>.  
 92. Б. С. Джелепов, Л. К. Пекер, Схемы распада радиоактивных ядер, 1959.  
 93. В. Д. Нефедов, В. Л. Быховцев, У Цзин-лань, С. А. Грачев, Радиохимия, **3**, 225 (1961).  
 94. В. Д. Нефедов, Лю Юань-фан, Ли Ван-чан, Лун Юн-хуа, Acta chimica sinica, **25**, 165 (1959).  
 95. В. Д. Нефедов, С. А. Грачев, Радиохимия, **2**, 464 (1960).  
 96. В. Д. Нефедов, И. С. Кирин, В. М. Зайцев, Там же, **4**, 351 (1962).  
 97. Mass Spectral Data, Pittsburgh, 1953.  
 98. A. Halpern, R. Sochaski, См. 39.  
 99. F. Kepesheva, M. Kahn, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5254 (1952).  
 100. А. Н. Мурин, В. Д. Нефедов, В. М. Зайцев, С. А. Грачев, ДАН, **133**, 123 (1960).  
 101. В. Д. Нефедов, С. А. Грачев, З. Грант, ЖОХ, **33**, 15 (1963).  
 102. В. Д. Нефедов, С. А. Грачев, С. Глувка, ЖОХ, **33**, 333 (1963).  
 103. В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, Ж. неорг. химии, **3**, 231 (1958).  
 104. В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, Там же, **2**, 1667 (1957).  
 105. В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, Е. Н. Синотова, Г. П. Лепнев, ЖФХ, **31**, 354 (1957).  
 106. А. Н. Несмеянов, Усп. химии, **14**, 261 (1945).  
 107. А. Н. Несмеянов, Там же, **28**, 1164 (1959).  
 108. F. Baumgärtner, E. Fischer, U. Zahn, Naturwiss., **49**, 156 (1962).  
 109. F. Baumgärtner, F. Fischer, U. Zahn, Ber., **94**, 2198 (1961).  
 110. R. Mühlze, Kerenergie, **4**, 808 (1961).  
 111. B. Cumiskey, W. Hamill, R. Williams, J. Inorg. Nucl. Chem., **21**, 205 (1961).  
 112. T. Anderson, A. Knutson, Там же, **23**, 191 (1961).  
 113. И. И. Баденко, Э. Е. Берлович, В. Г. Флейшер, Изв. АН СССР, ОХН, **36**, 197 (1962).  
 114. T. Carlson, R. White, J. Chem. Phys., **36**, 2883 (1962).  
 115. M. Spighel, F. Suzor, J. Phys. Radium., **22**, 656 (1961).  
 116. P. Glenworth, R. Betts, Can. J. Chem., **39**, 1049 (1961).  
 117. S. Wexler, J. Chem. Phys., **36**, 1992 (1962).  
 118. P. Manning, C. Monk, J. Chem. Soc., **1962**, 2573.  
 119. В. Д. Нефедов, Г. А. Скоробогатов, К. Новак, Г. Плученник, Ю. К. Гусев, ЖОХ, **33**, 339 (1963).  
 120. T. Carlson, F. Pleasanton, C. Johnson, Phys. Rev., **129**, 2220 (1963).  
 121. T. Carlson, R. White, J. Chem. Phys., **38**, 2075 (1963).  
 122. T. Carlson, Phys. Rev., **130**, 2361 (1963).  
 123. T. Carlson, Phys. Rev., **131**, 676 (1963).  
 124. S. Shukla, M. Bacher, J. Adloff, J. Chromatogr., **10**, 93 (1963).  
 125. A. Halpern, J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 619 (1963).