

УДК 539.172.8

ХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЯДЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

(ХИМИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ЯДЕРНОЙ ОТДАЧИ)

A. H. Мурин, P. B. Богданов и C. M. Томилов

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	619
II. Некоторые теоретические представления	620
III. Методы изучения химического состояния атомов отдачи в кристаллах	627
IV. Основные экспериментальные результаты и их объяснение	628

I. ВВЕДЕНИЕ

Причины многих явлений и закономерностей, наблюдавшихся при исследовании химических процессов, сопровождающих ядерные превращения, еще не полностью понятны и не нашли исчерпывающего толкования в литературе. Открывая все новые и новые факты и испытывая трудности в интерпретации полученных результатов, подобные исследования подчас обнажают слабости и противоречия обычной неорганической химии даже таких, казалось бы, хорошо изученных элементов, как марганец, хром, фосфор, бром, иод и т. п., побуждая к новым работам в различных областях химии. На повестку дня снова ставятся вопросы диспропорционирования, комплексообразования, устойчивости промежуточных валентностей, реакции многовалентных радикалов с водой и многое другое. Исследования, по-видимому, должны идти теперь в направлении большей детализации явлений и всех стадий взаимодействия между веществами и в сторону создания более точных моделей процессов, понимаемых пока в общем и поэтому лишь приблизительно. Детальное знание химических эффектов ядерных превращений позволило бы глубже проникнуть в такие сравнительно мало исследованные области химии, как химия «горячих» атомов, химия твердого состояния, радиационная химия и т. д.

Неменьшее значение имеет прикладная сторона этих вопросов — обогащение и выделение радиоактивных изотопов, получение радиоактивных изотопов без носителя, «горячий» синтез некоторых меченых соединений и т. п.

Обзоры, имеющиеся на русском языке по данному вопросу, касаются, в основном, органических систем¹⁻⁵. В данной работе основное внимание уделено химическим процессам, происходящим вследствие ядерных превращений в ионных кристаллах. Наше рассмотрение охватывает преимущественно последствия ядерных реакций и чаще всего реакций радиационного захвата нейтронов.

II. НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Атомы, возникающие в твердых телах в результате ядерных реакций или радиоактивного распада, обладают избытком энергии по сравнению с энергиями тепловых колебаний кристаллической решетки, и в силу этого имеют химические свойства, отличные от свойств тех же самых атомов в нормальных температурных условиях. Такие атомы, обладающие высокими энергетическими параметрами, получили название «горячих» атомов, а реакции, в которые они вступают, называются «горячими» реакциями или реакциями (эффектами) Сцилларда — Чалмерса.

В зависимости от происхождения, «горячий» атом может обладать различной степенью возбуждения, что в той или иной мере будет влиять на его дальнейшую химическую судьбу. Поэтому полезно остановиться на таких вопросах, как величины энергий, полученных атомами в результате произошедших ядерных преобразований, происхождение этих возбужденных состояний и их роль в определении химического поведения горячих атомов.

1. Ядерная отдача как источник возбуждения атомов

В 1934 г. Сциллард и Чалмерс⁶ заметили, что после облучения иодистого этила нейтронами радиоактивный иод экстрагируется из облученного иодистого этила водой. Наблюдаемый эффект авторы прописали «ударному» действию нейтронов, которое, по их мнению, состояло в передаче нейтроном атому иода некоторого импульса при ядерной реакции, в результате чего радиоактивный иод оказывается выбитым из материнской молекулы. Позднее это представление было уточнено Ферми и сотрудниками⁷, указавшими что «отдача» γ -кванта, возникающей в силу закона сохранения импульса при нейтронном захвате, достаточно, чтобы преодолеть силы химической связи атома, претерпевшего ядерное превращение, так называемого атома отдачи, и перевести последний в новое химическое состояние. Величина энергии отдачи, приобретаемой горячим атомом, зависит от вида ядерной реакции и массы атома отдачи. В случае реакции (n, γ) энергия отдачи составляет величины порядка десятков и сотен электроновольт; в случае испускания тяжелых частиц (в том числе и при фотоядерных реакциях) энергия отдачи увеличивается до десятков или сотен килоэлектроновольт.

При радиоактивном распаде энергии отдачи достигают последних значений лишь при испускании α -частиц. Отдача же при β -распаде, как правило, составляет несколько eV, а при изомерных переходах и электронном захвате — от сотых до десятых долей eV.

Энергия отдачи, приобретаемая атомом в результате ядерных процессов, расходуется на разрыв химических связей, удерживающих горячий атом в первоначальной молекуле, и на сообщение возбужденному атому некоторой кинетической энергии. Если считать, что величины энергий химических связей колеблются в пределах нескольких eV, то очевидно, что в результате любых ядерных реакций химическая связь, как правило, будет разрушаться, вследствие чего горячий атом оказывается в «свободном» состоянии. Нас будут интересовать преимущественно те случаи, когда энергия отдачи достаточна для разрыва химических связей. Процессы радиоактивного распада (не считая случая α -распада) характеризуются низкими энергиями отдачи, не способными вызвать разрыв химических связей. Горячий атом здесь возникает, но процесс возбуждения носит существенно иной характер и заслуживает отдельного подробного рассмотрения.

2. Процессы потери энергии атомом отдачи

В 1947 г. Либби⁸ выдвинул модель, согласно которой атом отдачи теряет свою кинетическую энергию только в результате упругих взаимодействий с атомами решетки, причем эти взаимодействия имеют характер столкновений биллиардных шаров (жестких сфер). Принятие модели Либби неизбежно влечет за собой признание следующих положений⁴: а) энергия атома отдачи освобождается в результате нескольких столкновений с атомами решетки на коротком пути в несколько ангстрем; б) мгновенное выделение большого количества энергии (до нескольких keV) повышает температуру в этой части решетки до 10^6 — 10^7 °К, что вызывает плавление и частичное перемешивание вещества в объеме $\sim 3 \cdot 10^5$ атомов; в) время существования расплавленной области составляет примерно 10^{-8} сек., и оно достаточно для установления теплового равновесия и завершения многих химических процессов в расплавленной области, если учесть, что период нормальных колебаний решетки $\sim 10^{-13}$ сек.; г) ввиду большой подвижности и беспорядка атомов в расплаве нужно ожидать влияния на химическую судьбу атома отдачи атомов решетки, первоначально значительно от него удаленных; д) распределение атомов отдачи по различным химическим формам должно находиться в зависимости от начальной энергии отдачи горячего атома, другими словами,— в зависимости от вида ядерной реакции.

Не отвергая полностью модель Либби, можно утверждать, что представляется более последовательной и более обоснованной модель «горячей» зоны Харбottла и Сатина⁹. Последняя модель достаточно полно описывается представлениями физики твердого тела¹⁰⁻¹³, основанными преимущественно на работах Зейтца и Кёлера и касающимися движения и торможения заряженных частиц в кристаллической решетке.

Обладая определенной кинетической энергией, горячий атом пройдет в твердом теле некоторый путь, теряя свою энергию в процессе взаимодействия с окружающей средой. Характер этого взаимодействия непрерывно меняется в процессе движения атома, будучи некоторой функцией его кинетической энергии.

Все столкновения, претерпеваемые атомом, можно разделить на два класса: упругие и неупругие. В упругих столкновениях сохраняется общее количество кинетической энергии движущегося и неподвижного атомов, в неупругих происходит потеря кинетической энергии вследствие электронного возбуждения и ионизации.

Если в упругих столкновениях атомов электроны лишь экранируют в той или иной мере заряды ядер и не играют никакой другой роли, то в неупругих происходит непосредственное взаимодействие движущегося атома с электроном мишени, в результате которого электрон остается в возбужденном состоянии или даже выбивается со своей орбиты, и происходит ионизация среды вдоль трека атома отдачи. Аналогично, электроны атома отдачи срываются со своих орбит электростатическими полями атомов мишени, и движущийся атом можно представить себе «очищенным» от всех или части внешних электронов. Естественно, что такое непосредственное взаимодействие атомов с электронами становится возможным лишь при больших энергиях отдачи, когда скорости орбитального движения электронов сопоставимы со скоростью атома отдачи. Зейтц¹⁰ дал следующее выражение для предельной кинетической энергии ионизации E_i :

$$E_i = \frac{1}{8} \left(\frac{M}{m} \right) \epsilon_i \quad (1)$$

здесь M и m — соответственно массы атома отдачи и электрона; ε_i — величина, сравнимая с энергетическим зазором между валентной зоной и зоной проводимости, если речь идет об ионизации атомов мишени; если же необходимо определить возможность ионизации нейтральных атомов отдачи, то энергия ε_i принимается равной потенциалам ионизации атомов отдачи в газообразном состоянии. В табл. 1 приведены предельные энергии ионизации атомов отдачи различной массы.

Если энергия атома отдачи $E \geq E_i$, то она расходуется, в основном, на ионизацию и возбуждение электронов мишени и движущегося атома. Когда энергия отдачи снижается до значения $E < E_i$, ионизация прекращается, хотя возбуждение электронов еще может происходить, так как величина энергии экситонного возбуждения лежит ниже соответствующих значений энергий ионизации, и предельная энергия возбуждения окажется в несколько раз меньше предельной энергии ионизации E_i . Когда, наконец, энергия атома отдачи становится ниже предельной энергии возбуждения, электронные облака начинают адиабатически реагировать на сближение атомов, и все дальнейшие потери энергии движущегося атома заключаются в упругих столкновениях с атомами решетки. Электроны, потерянные на ранних стадиях движения, могут теперь набираться атомом отдачи из окружения до тех пор, пока его сродство к электрону не станет меньше потенциалов ионизации атомов решетки.

Необходимо различать две энергетические области упругих столкновений, приводящих к потере энергии движущимся атомом: область резерфордовского рассеяния и область рассеяния по законам жестких сфер.

Существенное различие между обоими видами столкновений состоит в различной степени экранирования зарядов ядер электронными облаками. В области резерфордовского рассеяния при большой кинетической энергии атома отдачи происходит глубокое взаимное проникновение электронных оболочек, т. е. малое экранирование положительных зарядов ядер. При соударениях типа жестких сфер отталкивание электронных оболочек превышает кинетическую энергию движущегося атома. При этом взаимного проникновения электронных оболочек не наблюдается, и происходит полное экранирование. Само собой разумеется, что переход от одного вида рассеяния к другому происходит постепенно с падением кинетической энергии движущегося атома, и существует достаточно большая промежуточная область энергий, в которой в «чистом» виде не выполняется ни один вид рассеяния.

Непосредственным следствием отсутствия экранирования оказывается малое эффективное сечение такого столкновения двух атомов, при котором атому решетки передавалась бы значительная доля энергии движущегося атома. Если энергия, переданная атому среды при ударе, превышает некоторую пороговую энергию смещения E_d , оцениваемую, как 25—30 eV, то упругое столкновение приводит к смещению из узла кристаллической решетки покоящегося атома. Если при столкновении передается энергия, значительно превышающая E_d , то смещенный атом вызовет вторичные смещения, что приводит к появлению целого каскада смещений.

Можно показать, что в области резерфордовского рассеяния эффективное сечение смещения σ_d меньше геометрических размеров атомов,

ТАБЛИЦА 1

Величина предельной энергии ионизации нейтральных атомов отдачи

Атом отдачи	Атомный вес	ε_i , eV	E_i , keV
C	14	11,26	36,06
P	32	10,55	77,65
Co	60	7,86	109,17
Br	80	11,84	247,86
I	127	10,44	304,9

139

139

139

139

139

что приводит к большим свободным пробегам атома отдачи ($\sim 100 \text{ \AA}$) между столкновениями, вызывающими смещение атомов решетки.

С торможением атома и уменьшением запаса его кинетической энергии эффективное сечение смещения σ_d увеличивается, достигая максимума в области столкновений по модели жестких сфер. Соответственно уменьшается свободный пробег атома, стремясь к межатомному расстоянию.

Для дальнейшего рассмотрения вопроса необходимо ввести понятие «температурного пика»^{10, 11}. Температурный пик представляет собой ограниченную область в твердом теле, где рассеяно некоторое количество энергии, достаточное для нагревания атомов этой области выше температуры нормальных тепловых колебаний решетки ($\sim 0,03 \text{ eV}$). Размеры, время жизни и максимальная температура этой горячей области зависят от количества рассеянной энергии и теплопроводности среды.

Различаются два вида температурных пиков — «пики смещения» и «тепловые пики». Первые отличаются от вторых большим количеством рассеянной в них энергии, причем эта энергия вносится преимущественно в результате каскада смещений, вызванного атомом отдачи, что приводит к плавлению и перемешиванию вещества в пике смещения, охватывающем несколько тысяч атомов (по Бринкману^{14, 15}). Через короткое время (нескольких десятков или сотен колебаний атомов решетки) пик смещения охлаждается и «затвердевает», а смещенные атомы, не успев занять правильного расположения в решетке, закаляются в хаотическом беспорядке.

Если атому решетки передана энергия, недостаточная, чтобы вызвать каскад смещений, и лишь несколько атомов оказываются выбитыми со своих мест, такая область называется «тепловым пиком». Тепловой пик возникает также, когда атому решетки при столкновении сообщается энергия, меньшая, чем пороговая энергия смещения E_d . В этом случае окружающей кристаллической решетке возбуждение передается посредством колебаний большой амплитуды претерпевшего столкновение атома решетки, что вызывает вибрационное возбуждение других частиц твердого тела. Явление теплового пика, как и пик смещения, имеет аналогию с процессом быстрого нагрева ограниченной области до высокой температуры (вплоть до плавления 5—10 атомов) и быстрого последующего охлаждения (распространение тепла на весь кристалл).

Пики смещения и тепловые пики возникают вдоль всего пути движения атома отдачи, как бы «оттесняясь» от него. В области резерфордовского рассеяния температурные пики находятся друг от друга на значительном удалении ($\sim 100 \text{ \AA}$) и не могут рассматриваться как единая область нарушений. По мере замедления атома отдачи акты его взаимодействия с веществом происходят на более близких расстояниях друг от друга, и отдельные пики, спустя некоторое время после своего возникновения, начинают перекрываться. Время, необходимое для такого объединения возбужденных областей, определяется теплопроводностью среды.

К моменту, когда взаимодействие атомов примет вид столкновений жестких сфер, атом отдачи потеряет большую часть своей начальной энергии, которая окажется рассеянной на значительном пути ($\sim 1000 \text{ \AA}$), считая от точки возникновения горячего атома. Именно в этом отношении результаты, к которым приводят нас рассмотрение Зейтца — Кёлера¹⁰, принципиально отличаются от выводов по модели Либби, согласно которым вся кинетическая энергия атома отдачи, независимо от ее величины, теряется на пути не более $\sim 10 \text{ \AA}$. Последнее же может происходить лишь при низких энергиях отдачи. В этом случае модель Либби и модель Зейтца — Кёлера приводят к одинаковым результатам,

это наталкивает на мысль, что модель Либби является частным случаем теории Зейтца — Кёлера.

Пользуясь математическими расчетами, можно показать, что при столкновении атомов по типу столкновений жестких сфер эффективное сечение смещения приближается к геометрическим сечениям атомов, а свободный пробег — к межатомным расстояниям^{12, 13}. Тогда последние несколько сотен eV энергии атом отдачи должен рассеять в нескольких тепловых пиках в небольшой части кристалла. Расстояния между этими тепловыми пиками будут столь малыми (порядка межатомного расстояния), что через короткое время (нескольких периодов колебаний атомов решетки) пики объединятся в возбужденную область, которую Харботтл и Сатин назвали «горячей зоной»⁹. Концепцию таким образом возникшей горячей зоны, в которой остановился («застрял») атом отдачи, эти авторы выдвинули для описания химического поведения атома отдачи в твердых телах.

Рассмотрим некоторые количественные характеристики, присущие горячей зоне.

3. Параметры горячей зоны

Возьмем наиболее типичный случай ядерной реакции (n, γ), когда атом отдачи рассеивает в горячей зоне энергию ~ 300 eV. Необходимо определить число смещенных атомов в тепловом пике такой энергии. Если $v(E)$ — среднее число атомов, смещенных атомом энергии E , то при условии, что $2E_d < E < E_i$, теория и эксперимент дают значение

$$v(E) = \frac{E}{2E_d} \quad (2)$$

E_i — здесь предельная энергия ионизации.

Физический смысл выражения (2) легко понять; оно означает, что в среднем половина энергии движущегося атома расходуется на смещение, причем на каждое смещение расходуется энергии E_d ; другая половина энергии рассеивается на столкновении в области, лежащей ниже пороговой энергии и вызывает появление в решетке высокочастотных фононов.

Таким образом, в горячей зоне с энергией 300 eV наблюдается 5—6 смещенных со своих мест атомов ($E_d \approx 25$ eV), в столкновении с которыми атом отдачи истратил остатки своей кинетической энергии и остановился. Внезапная потеря энергии за столь короткое время ($\sim 10^{-13}$ сек.) вызовет локальное повышение температуры, определяемой в момент времени t на расстоянии r от центра зоны выражением:

$$T(r, t) = \frac{Q}{2\pi^{1/2} cd} \cdot \frac{1}{(Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (3)$$

где c — удельная теплоемкость; d — плотность; D — коэффициент термической диффузии, принимаемый как $\sim 0,001$ см²/сек, Q — энергия, выделенная атомом отдачи в горячей зоне.

Уравнение (3) предполагает, что вся энергия за время $\sim 10^{-13}$ сек. выделилась в центре зоны и распространяется сферически симметрично. Отношение $r^2/4D$ имеет размерность времени и определяет распространение тепла в зоне. Через время t на расстоянии

$$r = \sqrt{4Dt} \quad (4)$$

от центра зоны температура равна $1/e$ своего начального значения.

Количество тепла, освобожденного горячим атомом, оказывается достаточным, чтобы нагреть выше температуры плавления ~ 1000 ато-

мов кристаллической решетки. Если т. пл. $T_m = 1000^\circ\text{K}$, и на плавление тратится $Q \simeq 300 \text{ eV}$, то

$$\frac{Q}{3kT_m} \simeq 1000,$$

а радиус горячей зоны r_m оказывается равным $\sim 10r_s$, где r_s — атомный радиус и находится из выражения

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{n_0}$$

а n_0 — число атомов в 1 cm^3 .

Из уравнения (4), учитывая значение $D \simeq 0,001 \text{ см}^2/\text{сек}$, можно вычислить время распространения сферического теплового пика в этой области радиуса $r = 10r_s$ ($\sim 15 \text{ \AA}$). Это время порядка $6 \cdot 10^{-12} \text{ сек}$. Из уравнений (3) и (4) легко найти, что спустя $2 \cdot 10^{-11} \text{ сек}$. радиус горячей зоны равен 30 \AA , а средняя температура падает до 150° . Этот момент можно считать концом существования горячей зоны, и тогда время ее жизни оценивается в 10^{-11} сек , а объем, нагретый до температуры выше точки плавления, примерно 10^3 атомов.

Утверждение о том, что вещество нагрето до температуры плавления, описывает степень теплового возбуждения в горячей зоне, но не обязательно означает, что вещество действительно обладает аморфным строением настоящей жидкости, ибо время распространения тепла ($6 \cdot 10^{-12} \text{ сек}$) в области радиуса $r_m = 10r_s$ по порядку величины сравнимо лишь с несколькими десятками периодов атомных колебаний, что недостаточно для установления полного теплового равновесия. Вследствие того, что температура поднимается в этой области чрезвычайно быстро, а также в связи с влиянием окружающей решетки эта область, вероятно, более близка к перегретому твердому телу, хотя в самом центре ее может произойти настоящее плавление.

4. Реакции в горячей зоне

Сильно активированные атомы во время существования горячей зоны могут принимать участие в химических реакциях, запрещенных между теми же реагентами при обычных энергиях. Эти так называемые «горячие» реакции не зависят от температуры среды и приводят часто к образованию продуктов, которые нельзя получить при тепловых энергиях.

Одним из видов таких реакций является замещение атома решетки движущимся атомом при столкновении, причем в этом процессе не происходит увеличения общего количества смещенных атомов. Замещение обязательно произойдет, если энергия, переданная бомбардируемому атому, больше E_d , а атом отдачи после столкновения обладает энергией, меньшей чем E_d ^{16, 17}. Это находится в тесной связи с моделью жидкостной реакционной ячейки, выдвинутой Франком и Рабиновичем¹⁸ и развитой Либби^{8, 19} и Миллером, Додсоном и Грайдером²⁰.

Замещение также произойдет, если атом получит энергию, лежащую в интервале между E_p и E_d (где $E_p < E_d$), а движущийся атом сохраняет кинетическую энергию меньше, чем E_d . В этом случае атом отдачи остается в вакантном узле решетки. Кинчин и Пиз²¹ для сплавов оценивают отношение $E_d/E_p \simeq 10$. По их расчетам, на каждое смещение происходит 4,7 замещений. Это значит, что из каждого 6 атомов отдачи, примерно 5 окажутся захваченными первоначальной молекулой при условии, что все атомы одинаковы. В системе, где имеются атомы меньшей массы, чем атомы отдачи, смещений окажется значительно больше, чем 1/6.

Нет необходимости ограничиваться лишь реакциями, происходящими в результате чисто механических эффектов. Разумно рассмотреть

разнообразные типичные химические процессы при высоких локальных температурах в горячей зоне. В результате высокой температуры, радиации, смещений, вызванных движущимся атомом, в горячей зоне наблюдается диссоциация и разрушение молекул и образование некоторых количеств заряженных и нейтральных радикалов, осколков и фрагментов отдачи. Поэтому разрыв первоначальных химических связей, зарождение новых связей, рекомбинация свободных радикалов, перенос заряда, искажение электронных структур могут считаться одними из наиболее вероятных явлений за время жизни горячей зоны. При этом возможны также реакции между фрагментом отдачи и материнской молекулой (так называемые реакции ион — молекула), реакции обмена и диффузионные прыжки по междоузлиям или вакансиям.

Необходимо рассмотреть степень, до которой доходят эти реакции за короткое время $\sim 10^{-11}$ сек., т. е. за время жизни горячей зоны. Частота v химического процесса со свободной энергией активации F определяется выражением

$$v = v_0 e^{-F/kT} \quad (5)$$

где v_0 — частотный фактор, равный $\sim 10^{13}$ сек $^{-1}$.

Интегрированием этого выражения можно получить n_j — число раз, которое успеет пройти процесс в центре горячей зоны:

$$n_j = \int_{t_0}^{\infty} v_0 e^{-F/kT(t)} dt \quad (6)$$

где $T(t)$ определяется из уравнения (3). Для кристаллов, подчиняющихся закону Дюлонга и Пти для колебаний решетки, Зейтц и Кёлер получили решение:

$$n_j = 0,093 \frac{v_0 r_s^2}{D} \left(\frac{Q}{F} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Если мы рассматриваем реакцию определенного фрагмента с другим, строго заданным фрагментом, при $Q=300$ еВ и $F=1$ еВ, n_j получается ~ 4 . Если для нас не имеет значения, с чем реагирует интересующий нас фрагмент, то $n_j = 4 \eta$, где η — число независимых путей, по которым может протекать процесс.

Исследование процессов термического и радиационного отжига атомов отдачи в твердых телах показало, что далеко не все процессы завершаются за время существования горячей зоны. Часть из них застывает на промежуточных стадиях, и для продолжения химических реакций необходимо внесение дополнительной энергии в систему, что и достигается отжигом. Можно предполагать, что следующие эффекты стремятся понизить степень завершенности реакций:

а. Фрагменты могут не быть ближайшими соседями, и для протекания реакций необходима диффузия их в горячей зоне до встречи друг с другом.

б. Уравнение (5), как предположили Зейтц и Кёлер, имеет значение только для простых атомных кристаллов; в случае же систем, используемых при изучении реакций Сцилларда — Чалмерса и, как правило, обладающих более сложным строением, вступают в силу стericеские факторы, которые не учтены в уравнении (5). В этих случаях необходимо вместо уравнения (5) пользоваться уравнением вида

$$v = \left(\frac{kT}{h} \right) e^{\frac{\Delta S^\neq}{k}} e^{\frac{\Delta H^\neq}{kT}} \quad (8)$$

где энтропия активационного члена $e^{\frac{\Delta s \neq}{k}}$ учитывает стерические и другие вероятностные факторы; универсальная частота $\frac{\kappa T}{h}$ заменяет v_0 , а величина $\Delta H \neq$ отождествляется с энергией активации.

Вполне понятно, что величина $n \neq$ косвенно определяет вероятность протекания процесса за время жизни горячей зоны. Эта вероятность тем больше, чем меньше энергия активации процесса. Таким образом, для низких энергий активации (не выше нескольких eV) существует значительная вероятность того, что фрагмент отдачи прореагирует со своим ближайшим соседом. При облучении чистых веществ таким соседом чаще всего окажется молекула материнского соединения, что заставляет думать о значительной роли реакций ион — молекула (например, обменных) за время существования горячей зоны. Возможно, что этой реакцией определяется многообразие продуктов, образующихся в результате ядерных превращений. Эту мысль выдвинули Харботтл и Сатин⁹ вопреки утверждениям Вилларда²², что разнообразные продукты в реакциях Сцилларда — Чалмерса получаются в результате случайных разрывов связей вдоль трека атома отдачи. Возражение этому утверждению Харботтл и Сатин видят в низкой концентрации ($\sim 10^{-2}$) свободных радикалов вдоль пути движения атома.

III. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ АТОМОВ ОТДАЧИ В КРИСТАЛЛАХ

Атомы, образующиеся в результате тех или иных ядерных реакций, обладают, как правило, исчезающими малыми концентрациями в кристаллической мишени, и определение их методами, отличными от радиохимических, представляет в настоящее время значительные трудности.

Одним из наиболее распространенных методов — метод изотопных носителей, позволяющий применить к изучению радиоактивных атомов обычные операции количественного полумикроанализа, например, осаждение, экстракция и т. д. Недостаток этого метода — отсутствие пригодных носителей для неустойчивых химических форм промежуточных валентностей атомов отдачи. О существовании и химическом составе таких промежуточных форм мы вынуждены в этом случае догадываться по некоторым косвенным фактам и соображениям. Одним из источников таких фактов может служить изучение изменений, претерпеваемых атомами отдачи при тепловом или радиационном отжиге облученных кристаллов.

Тепловой отжиг как метод исследования интересен тем, что в процессе его кристалл возвращается в первоначальное невозбужденное состояние, и по величине энергетических затрат, необходимых для этого восстановления, можно судить о глубине метастабильных энергетических уровней атомов отдачи (в общем случае — дефектов решетки) и об энергиях активации интересующих нас процессов. Кроме того, при любом виде отжига можно проследить изменение во времени тех или иных физико-химических свойств облученных образцов и сделать некоторые выводы о наблюдаемых явлениях и причинах, лежащих в основе этих изменений.

Более точны методы хроматографии или электрофореза в отсутствие носителей. Они позволяют в ряде случаев однозначно установить существование неустойчивых химических форм атомов отдачи, но представляют пока что значительные трудности в интерпретации полученных хроматограмм и гистограмм. Кроме того, эти методы предполагают наличие больших удельных активностей облученных мишеней, что не всегда имеется в распоряжении экспериментатора.

Вполне очевидно, что при растворении мишеней для любого способа радиохимического анализа картина распределения радиоизотопа по

различным химическим состояниям значительно искажается по сравнению с таковой в кристалле. Поэтому было бы крайне желательно применить какой-либо физико-химический метод исследования, не требующий переведения кристалла в жидкую фазу.

Известно, что при изучении радиационных нарушений, производимых излучением в твердых телах, ценные сведения о дефектах структуры или о существовании неустойчивых радикалов в решетке могут дать оптические, электрические или магнитные методы исследования. Ввиду же малых концентраций радиоактивных атомов (на несколько порядков меньших, чем радиационных нарушений) изучение их при помощи подобных приемов в настоящее время не представляется возможным. Некоторые указания могут быть получены из опытов по диффузии радиоактивных атомов в облученных твердых образцах при повышенных температурах в отсутствие или при наложении электрического поля в кристалле²³⁻²⁶. К сожалению, мало, что можно сказать, основываясь на подобных экспериментах, о первоначальном химическом состоянии радиоактивных атомов, так как повышение температуры изменяет первоначальное соотношение валентных форм радиоактивных атомов.

Изучение химических процессов, индуцируемых не ядерными реакциями, а различными видами радиоактивного распада, предоставляют в методическом отношении более широкие возможности. В газообразной фазе, например, удобно изучать состояние дочерних атомов, собирая ионы отдачи электрическим полем или масс-спектроскопически. В применении же к твердым телам оказалось возможным использование эффекта Мёссбауэра для изучения некоторых нестабильных комплексов, образуемых в процессе β -распада дочерним атомом в кристаллической решетке. Применению эффекта Мёссбауэра в нашей работе посвящается специальный раздел.

Основной характеристикой, количественно связанной с химическим эффектом отдачи, является удерживание * активности после процесса отдачи в той или иной химической форме. Современные методы исследования, основанные на контроле конечных продуктов посредством радиоактивных атомов, не позволяют еще ответить на главный вопрос: какова природа *первичных* фрагментов отдачи? Поэтому изучение этих процессов сводится в настоящее время фактически к изучению величины удерживания и зависимости его от различных факторов, в результате взаимодействия и взаимовлияния которых складывается окончательный результат. Ниже мы рассмотрим главные из них, а также основные закономерности, наблюдаемые из экспериментальных данных по удерживанию в различных химических системах.

IV. ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБЪЯСНЕНИЕ

1. Зависимость удерживания от химической природы атома отдачи и его окружения

Ранее мы отметили, что ионизация атома отдачи на определенной стадии его движения возможна, если его кинетическая энергия превышает предельную энергию ионизации E_i , исчисляемую в десятках или сотнях keV в зависимости от потенциала ионизации и массы атома отдачи. Ионизации такого рода могут происходить в любом кристалле независимо от его строения. Новая возможность ионизации появляется

* Термин «удерживание» широко используется в литературе для обозначения: качественно — появление радиоактивных атомов в данной молекулярной форме, или качественно — процента радиоактивных атомов в такой форме. Мы будем употреблять его, подразумевая всегда удерживание в материнском соединении.

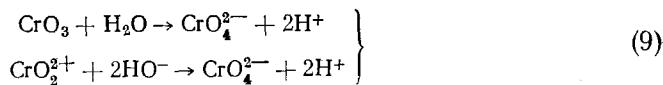
в сложных ионных кристаллах, включающих в себя комплексные ионы. Ионизация здесь наступает уже при низких энергиях отдачи — при реакциях (n, γ) во время разрыва связи между комплексообразующим ионом (атомом отдачи) и его аддендами. Процесс, согласно гипотезе Либби¹⁹, в этом случае протекает следующим образом.

При реакции (n, γ) скорость атома отдачи настолько низка по сравнению с орбитальными скоростями движения электронов, что последние будут иметь достаточно времени распределиться таким образом между центральным атомом и его окружением в комплексном ионе, чтобы дать состояние с наименьшей свободной энергией. Конечное распределение электронов в процессе разрыва связей между комплексообразующим ионом и его аддендами будет зависеть от их относительного электронного сродства. Если комплексообразующий ион достаточно электроположителен, а его адденды сильно электроотрицательны, то существует большая вероятность того, что электроны останутся у заместителей, а центральный ион вырвется из своего окружения, будучи многократно положительно заряженным; причем заряд атома отдачи естественно будет тем больше, чем больше аддендов он потеряет при отдаче.

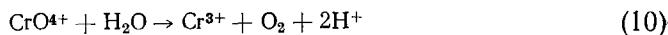
Исследуя химическое состояние радиомарганца в перманганате калия¹⁹, Либби предположил, согласно своей гипотезе, образование целого ряда в различной степени заряженных фрагментов радиомарганца, например, MnO_3^+ , MnO_2^{3+} , MnO_5^{5+} , Mn^{7+} . Аналогичный ряд можно представить для хрома в облученном нейтронами хромате калия: CrO_3 , CrO_2^{2+} , CrO_4^{4+} , Cr^{6+} или для рения в перренате калия: ReO_3^+ , ReO_2^{3+} , ReO_5^{5+} , Re^{7+} .

Так как, согласно модели Либби, первоначальная валентность центрального иона в процессе отдачи не меняется, то может показаться, что величину удерживания при такой трактовке следует всегда ожидать равной 100%. Но это не так, ибо образовавшиеся во время отдачи фрагменты могут при последующем растворении по-разному реагировать с водой в зависимости от величины их окислительного потенциала²⁷. Например, ряд CrO_3 , CrO_2^{2+} , CrO_4^{4+} , Cr^{6+} образует последовательность с увеличивающимся окислительным потенциалом, и тенденция восстанавливаться в нем будет усиливаться к Cr^{6+} .

Известно, что CrO_3 и CrO_2^{2+} (хромил-ион) гидролизуются в воде до хромата при всех значениях pH, но не восстанавливаются водой до низших валентностей. Остальные радикалы окисляют воду, восстанавливаясь до Cr^{III} . Реакции хромовых остатков при растворении кристалла имеют вид:



или



Таким образом, удерживание будет зависеть от относительного числа тех или иных фрагментов отдачи. В табл. 2 сведены значения удерживания хрома, марганца или галоидов для различных веществ, облученных нейtronами при комнатных температурах (реакция радиационного захвата нейтрона).

На основании вышеприведенных соображений можно объяснить довольно большие удерживания (60—70%) в хроматах. Анионы CrO_4^{2-} должны в процессе отдачи пройти три формы, прежде чем получится форма, способная окислять воду. Напротив, при большом окислительном потенциале оксианиону нужно пройти меньше ступеней окисления

ТАБЛИЦА 2

Величина удерживания для некоторых соединений

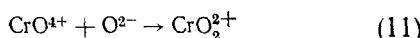
Соединение	Атом отдачи	Удер-жива-ние, %	Ссылки на литературу	Соединение	Атом отдачи	Удер-жива-ние, %	Ссылки на литературу
Li_2CrO_4	Cr ⁵	66	28	$\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		6,0	
$\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		54,5		NaClO_3	Cl ⁸⁹	1,5	7, 19
Na_2CrO_4		74		NaClO_3		3,5	30
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		80		NaClO_3	Cl ³⁶	12,5	31, 32
K_2CrO_4		61		NaClO_4	Cl ³⁸	0	
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		90		KClO_3		3,5	
$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$		17,5		KClO_4		0	
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		32		KClO_4	Cl ³⁶	2,2	32
$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		88		LiBrO_3	Br ⁸²	8,0	33
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		73		NaBrO_3		11	
MgCrO_4		55		KBrO_3		11	
ZnCrO_4		35		RbBrO_3		13	
CrO_3		78		CsBrO_3		12	
AgMnO_4	Mn ³⁶	8,0	29	AgBrO_3		15	
LiMnO_4		8,8		$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$	Br ^{80m}	9	33
NaMnO_4		9,4		LiIO_3	I ¹²⁸	66	34
KMnO_4		22,5		NaIO_3		67	
$\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$		6,0		KIO_3		67	
$\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$		12,8		NH_4IO_3		22	
$\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		6,9		KHIO_3		53	
$\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		4,0		KIO_4		4,0	35

для достижения формы, окисляющей воду. Следовательно, чем больше окислительный потенциал иона, тем меньше удерживание атома отдачи в форме высшего окисленного состояния. Это положение иллюстрируется графиком рис. 1, построенным на основании экспериментальных результатов³⁶.

Дальнейшие подтверждения указанной закономерности можно было бы получить, систематически исследуя удерживания в окисолях одного и того же элемента, находящегося в различных степенях окисления, например в перманганате и мanganate калия и т. п. Такое исследование в настоящее время начато³⁷.

Следует заметить, что поведение оксианионов в процессах Сцилларда — Чалмерса отличается от поведения их в процессах, сопровождающих радиолиз или термическое разложение. Например, в случае радиолиза электронами и термического разложения перманганата³⁸ образуются соединения низших валентностей: Mn^{VI}, Mn^V, Mn^{IV}, что, по-видимому, не наблюдается в эффекте Сцилларда — Чалмерса.

Каковы реакции, протекающие во время высоких локальных температур? Пробег атома отдачи в реакции (n, γ) составляет обычно несколько постоянных кристаллической решетки, и небольшое удаление его от осколков первоначальной молекулы делает возможным реакции рекомбинации его с ионами кислорода по уравнению:



Можно также предполагать реакции активированного обмена ионами кислорода между фрагментом отдачи и соседним ионом CrO₄²⁻, так называемые реакции ион — молекула⁹, например

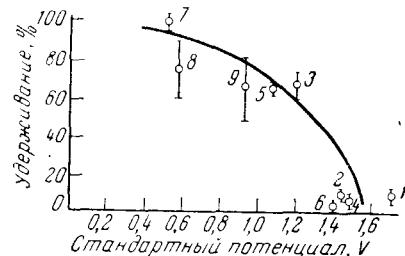
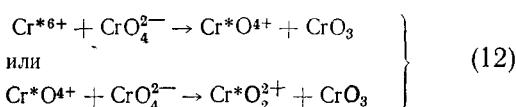
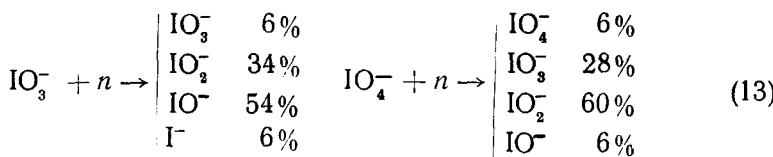


Рис. 1. Соотношение между удерживанием в облученных нейтронами кристаллическими солях и их окислительными потенциалами
1 — перманганат, 2 — бромат, 3 — хромат, 4 — хлорат, 5 — иодат, 6 — периодат, 7 — перренат, 8 — арсенат, 9 — иридат

что ведет, естественно, к повышению удерживания. Если представить себе, что возникающий в результате радиоактивной отдачи ион Cr^{*6+} приобретает атомы кислорода из окружающей его решетки кристалла, то две последние реакции можно считать протекающими последовательно одна за другой в процессе движения атома хрома по тепловому пику. Величина энергии активации переноса кислорода равна, примерно, 3 eV. В этом случае расчеты показывают, что перенос кислорода может совершиться несколько раз до того, как остынет горячая зона³⁶. Некоторые косвенные доказательства существования приведенных реакций дают эксперименты на твердых растворах хроматов — фторбериллатов калия (см. ниже)^{39, 40}.

По-видимому, по другому обстоит дело, когда центральный комплекс сообразующий ион по своей электроотрицательности сравним с кислородом, например в случае галогенов. Здесь есть вероятность того, что, отрываясь от галогена, кислород будет оставлять у последнего свои электроны, тем самым понижая его валентность. Сильнее всего это будет выражено у хлора, в меньшей степени — у иода. В результате будут образовываться радикалы ГO₄⁻, ГO₃⁻, ГO₂⁻, ГO⁻, Г⁻, при взаимодействии которых с водой должны получаться соответствующие кислоты (Г — атом галогена).

Распределение радиоиода³⁴ по различным химическим формам при облучении нейтронами растворов иодатов и периодатов оказалось следующим:



В обоих случаях наиболее выгодной оказывается потеря двух атомов кислорода. Кроме того, нужно учитывать существование еще, по крайней мере, двух факторов, влияющих на относительное количество тех или иных фрагментов: 1) масса атома галогена влияет на величину энергии отдачи и вместе с этим на количество потерянных атомов кислорода, что, в свою очередь, непосредственно связано с глубиной восстановления фрагмента отдачи; 2) величина энталпии образования иона GO_3^- вызывает тенденцию к восстановлению или разрушению материнской молекулы. Заметим, что ΔH^0 для IO_3^- равна (-55) ккал/моль, BrO_3^- ($-9,6$) ккал/моль, и ClO_3^- ($-23,5$) ккал/моль⁴¹.

В результате действия этих трех факторов удерживание при процессах (n, γ), как и следовало ожидать, уменьшается от иода к хлору: в случае NaIO_3 оно составляет 67%³⁴, NaBrO_3 — 11%³³, NaClO_3 — 12,5^{31,32}. Исходя из этих соображений, результаты работы⁴², в которой исследовалось химическое состояние хлора в кристаллах KIO_3 , представляются почти очевидными. Хлор, получавшийся из калия по реакции (n, a), найден был весь во фракции хлорида.

Вполне вероятно, что картина, описанная здесь согласно модели Либби¹⁹, представляет собой сильное упрощение и пренебрегает некоторыми другими возможными процессами. Например, результаты изучения спектров электронного парамагнитного резонанса V -центров в кристаллах KClO_3 ⁴³, облученных рентгеновскими лучами, предполагают наличие в облученных кристаллах радикалов ClO , ковалентно связанных с ионами ClO_3^- . Предполагается также образование молекулярного иона O_2^{1-} . Рассмотрение оптических спектров поглощения⁴⁴ позволило сделать заключение о присутствии в облученном рентгеновскими лучами хлорате калия окисла Cl_2O_6 , а также некоторого количества ClO_2 и ClO_4^- . В кристаллической же решетке KIO_3 особенно вероятно образование нейтральных радикалов типа IO и IO_2 . Исследование наблюдаемого влияния pH облучаемых растворов иодатов или же среды, в которой растворились облученные кристаллы, на удерживание, а также изучение зависимости удерживания от присутствия некоторых окислительных агентов в облучаемых растворах (добавление окислителей в уже облученные растворы не влияют на удерживание) подтверждают, что в процессе отдачи возможно образование соединений различных валентностей или неустойчивых радикалов, имеющих тенденцию к диспропорционированию или обмену³⁴. Эта тенденция может в значительной степени определить удерживание в кристаллических галогенатах.

Несмотря на указанное многообразие возможных процессов, сопровождающих ядерную отдачу, представляется удобным на определенном этапе изучения предмета прибегнуть к таким упрощениям, как модель Либби¹⁹ ионизации фрагментов отдачи, что позволяет зачастую преодолеть значительные трудности в интерпретации явлений такой степени сложности, как эффект Сцилларда — Чалмерса.

2. Влияние катиона на процессы удерживания

Влияние это проявляется отчетливо только в случае иона аммония (см. табл. 2). Понижение удерживания Харботт³⁶ объясняет восстанавливающим действием водорода в горячих реакциях между фрагментом отдачи и ионом аммония.

Можно заметить понижение удерживания в солях элементов второй группы по сравнению с солями щелочных металлов. Это восстанавливающее действие связано, вероятно, с большими потенциалами ионизации двухвалентных металлов. Более сильное электростатическое

поле способствует разрушению и перестройке возбужденных первоначально молекул. Возможно, что при этом образуются молекулы окислов металлов, связывающие кислород, что препятствует протеканию реакций типа (11) и ведет к понижению величины удерживания. По-видимому, действие щелочных металлов должно сказываться аналогичным образом; но благодаря меньшей разнице в потенциалах ионизации заметить различие между ними труднее.

Интересно, что стабильность перманганатов к термическому разложению (т. е. как бы величина удерживания в материнской форме) также повышается в ряду Ag^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и для двухвалентных ионов — в последовательности Mg^{2+} , Ba^{2+} (ср. с данными табл. 2) ⁴⁵.

Трудно обнаружить какую-либо связь полученных результатов удерживания со значениями плотности кристаллов, концентрациями оксианионов в твердой фазе, строением кристаллической решетки. По-видимому, влияние этих факторов слабее по сравнению с теми, которые в первом приближении управляют химическими процессами, сопровождающими явление отдачи.

3. Влияние степени сложности и унифицированности лигандов.

Стерический эффект

В работе ⁴⁶, исследуя удерживание радиохрома при реакциях (n , γ) в комплексных соединениях хрома $\text{Cr}(\text{Bz})_2$, $(\text{Bz})\text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{Ms})_2$, $\text{Cr}(\text{PsK})$, где Bz — бензол, Ms — мезитилен и PsK — псевдокумол, авторы не нашли какой-либо параллельности в изменениях величин удерживания, с одной стороны, и числа, массы и теплоты образования лигандов, — с другой. Удерживание составляло для $\text{Cr}(\text{Bz})_2$ — 12%, $(\text{Bz})\text{Cr}(\text{CO})_3$ — 9%, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ — 60—70%, $\text{Cr}(\text{Ms})_2$ — 4,5% и $\text{Cr}(\text{PsK})$ — 4,5%.

Также невозможно объяснить полученные результаты лишь энергией связи лигандов с центральным атомом, так как у двух последних соединений эти связи наиболее прочны и удерживание для них должно было бы составлять более 12%.

Кажется вполне вероятным, что отрицательные результаты, полученные авторами, объясняются не абсолютным отсутствием связи указанных свойств с удерживанием, а влиянием на величины удерживания более сильных факторов, перекрывающих действие иных сил. Такой эффект может быть создан тем, что вероятность воссоздания первоначальной молекулы, частично разрушенной в процессе радиоактивной отдачи, уменьшается, с одной стороны, с увеличением сложности строения молекулы лиганда, а с другой, — при отсутствии единобразия лигандов, так как в этом случае резко возрастает число возможных химических форм, возникающих при разрушении нескольких молекул в результате отдачи. Последний эффект для неорганических соединений можно проверить, например, на тиосульфатах.

Дополнительное уменьшение удерживания для двух последних соединений, вероятно, связано с массивностью молекул, что создает пространственные затруднения для возвращения атома отдачи в первоначальное положение. Аналогичное объяснение резкого уменьшения удерживания при помощи стерического эффекта в пиридиновых комплексах фталоцианинов Zn , Co и Cu по сравнению с этими же солями, лишенными пиридиновых лигандов, дано в работе ⁴⁷.

Для неорганических кристаллов стерический эффект можно отчетливо видеть на смешанных кристаллах хромата — фторбериллата калия ^{39, 40}. В таких кристаллах с содержанием хромата 1% удерживание падает от величины 60—70% в чистых хроматах до значения 25—30%

для твердых растворов с фторбериллатом и растет согласно экспериментально найденному уравнению

$$R_0 = 30 + 0,4x \quad (14)$$

где — R_0 — удерживание, x — процентное содержание хромата. Очевидно, что в таких смешанных кристаллах молекулы фторбериллата калия не принимают химического участия в происходящих процессах. Как говорилось выше, процесс, ведущий в горячей зоне к увеличению удерживания в хроматах, состоит или в рекомбинации образовавшегося фрагмента отдачи с осколками первоначального оксианиона, т. е. с ионами кислорода, или в реакциях между многозарядными ионами хрома отдачи и кислородом стабильных оксианионов. По-видимому, оба эти процесса могут тормозиться, а то и вовсе прекращаться в смешанных кристаллах по чисто пространственным причинам.

4. Изотопный эффект отдачи

Этот эффект отчетливо наблюдается у тех элементов, изотопный состав которых позволяет наблюдать реакцию Сцилларда — Чалмерса одновременно больше, чем на одном радиоактивном изотопе. Явление это заключается в том, что в своем химическом поведении во время существования горячей зоны или последующего отжига радиационных нарушений разные изотопы одного и того же элемента показывают некоторое различие. Это сложное явление до сих пор не нашло убедительного толкования в литературе.

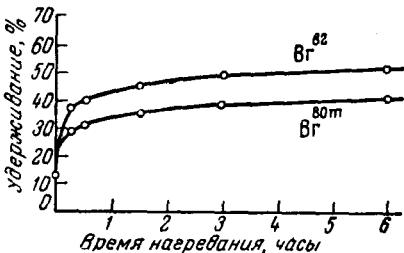


Рис. 2. Различие в поведении изотопов брома отдачи в процессе отжига при 200° в RbBrO_3

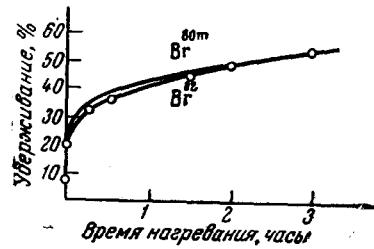


Рис. 3. Различие в поведении изотопов брома отдачи в LiBrO_3 во время отжига при 200°

В щелочных броматах³³ (за исключением лития) удерживание одинаково как для Br^{82} , так и для Br^{80m} . Поведение же их во время отжига резко различно. Удерживание более тяжелого изотопа растет скорее и достигает большей абсолютной величины плато, как показано на рис. 2. Для LiBrO_3 картина обратная: начальное удерживание меньше для Br^{82} , но при нагревании кривые для обоих изотопов сливаются через два часа (рис. 3).

Мэддок и другие⁴⁸ описали значительный изотопный эффект в облученном нейтронами гексахлориридате натрия: удерживание было 47% для I^{192} и 40% для I^{194} . Более тонкие аналитические операции⁴⁹ дали в K_2IgCl_6 величины удерживания для I^{192} — 20,9%, для I^{194} — 17,3%, в $(\text{NH}_4)_2\text{IgCl}_6$ — 5,7% для I^{192} и 2,8% для I^{194} .

Аналогичное изотопное различие для рения было обнаружено в работе Мэддока и Аперса⁵⁰. В кристаллах рения K_2ReCl_6 количество образующегося семивалентного рения было для Re^{188} — 32,8% и для Re^{186} — 36% (Re^{IV} — 63 и 59% соответственно). Скорости термиче-

ского и радиационного превращений оказались практически одинаковы для обоих изотопов, и график отжига представляет собой две кривых линии, которые идут одна над другой, не сливаясь. Как показали эксперименты, удерживание рения не изменяется, если проводить ядерную реакцию на быстрых нейтронах⁵¹. Поэтому трудно объяснить этот эффект лишь чисто энергетическими причинами. Изучение спектров γ -лучей захвата и коэффициентов конверсии обоих изотопов сможет, вероятно, пролить свет на это сложное явление.

С меньшим доверием следует отнести к результатам по изотопным различиям в удерживании, обнаруживаемым из сопоставления данных, полученных при разных ядерных реакциях; то же самое относится к результатам работ, в каждой из которых тот или иной автор изучал лишь один какой-либо изотоп данного элемента. Сравнение между удерживанием для разных изотопов в этом случае нецелесообразно, так как возможны различия в облучении мишней, применяемом методе анализа, а также субъективные возможности экспериментаторов способы оказать на конечные результаты решающее влияние.

Например, нельзя сделать окончательных выводов о существовании или величине изотопного эффекта для изотопов хлора. При облучении нейтронами кристаллов NaClO_3 в случае реакции $\text{Cl}^{37}(n, \gamma)\text{Cl}^{38}$ удерживание радиохлора у одних авторов составляет 1,5%^{7, 19}, у других — 3,5%³⁰; при реакции $\text{Cl}^{35}(n, \gamma)\text{Cl}^{36}$, изученной третьими^{31, 32}, — удерживание возрастает до 12,5%. При фотоядерной реакции⁵² $\text{Cl}^{35}(\gamma, n)\text{Cl}^{34}$ удерживание в NaClO_3 ~9%. Хотя последний результат не сильно отличается от приведенных выше, невозможно сказать, в какой степени наблюдаемая картина искажена действием высокого γ -фона на облучаемые кристаллы во время фотоядерной реакции, т. е. радиационным отжигом. Этот вопрос требует дальнейших исследований влияния рентгеновских и γ -лучей на удерживание.

Гораздо более резкое расхождение в результатах, касающихся с одной стороны, фотоядерной реакции и, с другой, — реакции радиационного захвата нейтрона, наблюдается при изучении удерживания радиохрома в хроматах натрия и калия. Реакция $\text{Cr}^{50}(n, \gamma)\text{Cr}^{51}$ дает удерживание порядка 60—80%^{27, 28}. В случае же фотоядерной реакции $\text{Cr}^{50}(\gamma, n)\text{Cr}^{49}$ оно падает до 0%⁵³. Причины такого различия указать трудно. Опыты по радиационному отжигу облученных нейтронами кристаллов K_2CrO_4 показали, что удерживание радиохрома растет при действии на кристаллы γ -лучей. Поэтому влияние γ -фона как одну из возможных причин уменьшения удерживания можно исключить из рассмотрения (правда, эксперименты по облучению хромата калия электронами энергии 1,8 MeV перед нейтронным облучением⁵⁴ дали некоторое уменьшение удерживания по сравнению с удерживанием для необлученных кристаллов). Интересно, что в бихроматах различие в величинах удерживания для (n, γ) - и (γ, n) -реакций⁵³ наблюдается в значительно меньшей степени.

На основании теории Зейтца — Кёлера можно утверждать, что при высоких энергиях отдачи, например в случае фотоядерной реакции, удерживание не зависит от величины энергии отдачи и от специфики первичного акта ядерного взаимодействия, другими словами, изотопный эффект в этом случае не должен существовать. Этот вывод вытекает из того соображения, что для данного кристалла в процессе потери энергии определенный атом рассеивает в горячей зоне строго постоянное количество энергии. Последнее положение имеет принципиальное значение, так как экспериментальное решение его позволит отличить собственно изотопный эффект от влияния на удерживание вида примененной ядерной реакции и той роли, которую играет в процессе удерживания величина энергии отдачи, рассеиваемой в горячей зоне.

5. Специфика некоторых химических систем; влияние дефектов структуры на удерживание

Значительные затруднения вызывает интерпретация химических процессов отдачи, происходящих в соединениях, не находящихся при облучении в своем высшем окисленном состоянии. Примером таких систем могут служить гексагалогенрениты: K_2ReCl_6 ^{50, 51}, K_2ReBr_6 ⁵⁵, в которых рений находится в состоянии Re^{IV} . При облучении таких соединений часть атомов отдачи рения возникает в семивалентном состоянии и извлекается из облученных кристаллов в форме аниона ReO_4^- . При облучении K_2ReCl_6 образуется более 30% Re^{VII} .

Для объяснения такого результата можно привлечь взгляды Либби об ионизации центрального комплексообразующего атома в процессе отдачи¹⁹. Тогда нужно предположить образование радикалов $ReCl_5^-$, $ReCl_4$, $ReCl_3^+$, $ReCl_2^{2+}$ и т. д. Согласно модели Либби, семивалентный рений должен образовываться при взаимодействии положительно заряженных радикалов с водой, причем последние в этом процессе должны не восстанавливаться, а претерпевать еще более глубокое окисление, что представляется маловероятным. Более правильным окажется объяснение, основанное на окислении четырехвалентного рения нейтральным хлором, который образуется при облучении кристаллов.

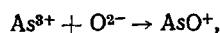
Не менее трудно объяснить на основе гипотезы Либби исчезновение высших окисленных форм, образующихся при нейтронном облучении низших, во время термического отжига. Если, например, в хроматах можно представить реакцию отжига, как рекомбинацию осколков $CrO_4^+ + O^{2-} \rightarrow CrO_2^{2+}$, ведущую к увеличению количества Cr^{VI} в растворе, то подобный механизм рекомбинации явно не применим, например, в случае облученных арсенита натрия или As_2O_3 ^{56, 57}.

Начальное распределение по валентностям для различных соединений мышьяка показано в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3
Удерживание в соединениях мышьяка, облученных нейtronами

Соединение	Температура облучения, °C	As V, %	As III, %	As ⁰ , %	Число экспериментов
As_2O_5	комнатная	46,8	51,9	1,32	4
As_2O_5	—78°	40,8	57,8	1,43	4
$NaHAsO_4$	—78°	55,9	43,4	0,74	2
As_2O_3	—78°	4,17	94,8	1,067	6
Na_2AsO_2	—78	4,6	94,5	0,85	2

Процесс отжига в двух последних случаях, указанных в табл. 3, приводит к исчезновению пятивалентного мышьяка и стабилизации всего мышьяка в трехвалентной материнской форме. Если предположить, что в результате первоначальной отдачи в As_2O_3 или в $NaAsO_2$ образуются радикалы AsO_2^- , AsO_2^+ , As^{3+} , то непонятно образование ~4% As^V . Тем более невозможна здесь реакция отжига, мыслимая по аналогии с другими системами, как

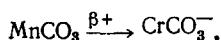


которая не объясняет увеличения удерживания в исходном трехвалентном состоянии при нагревании. Более вероятным, например, для As_2O_3 кажется обмен кислородом между As^V и As^{III} в горячей зоне по уравнению



Реакциями фрагментов отдачи с молекулярным или атомарным кислородом в горячей зоне объясняются повышенные значения удерживания радиохрома в облученных тепловыми нейтронами твердых растворах хромата калия в сульфате калия²⁸ и радиомарганца (до 50%), в смешанных кристаллах перманганата — перхлората калия⁵⁸. По гипотезе Либби, разрыв связей S—O и Cl—O должен освобождать атомы кислорода, а связей CrO и Mn—O — ионы кислорода. В таких облученных смешанных кристаллах продукты отдачи будут находиться в окружении, обладающем сравнительно высокой окисляющей способностью, приводящей к увеличению количества атомов отдачи в высшем валентном состоянии. Сходными процессами определяются, по-видимому, высокие содержания пятивалентного фосфора (70—100%) в кристаллах K_2SO_4 , $KClO_4$, $KClO_3$ ⁵⁹, K_2SO_4 , Na_2SO_4 ⁶⁰⁻⁶², $CaSO_4$ ⁶³, Na_2SO_3 и $Na_2S_2O_3$ ⁶¹⁻⁶², облученных быстрыми нейтронами. В солях, не содержащих кислорода в качестве одного из компонентов решетки, например, в NH_4Cl и $KCNS$, количество P^V падало до 30%^{61, 62}, что подтверждает гипотезу об окислении горячих атомов кислородом в тепловом пике. Наличие кристаллизационной воды, как правило, усиливает процесс окисления радиоактивных примесей в кристаллах.

Реакции окисления в горячей зоне, вероятно, также ответственны за большой выход Cr^{VI} (~100%) при позитронном распаде Mn^{51} в Cr^{51} в кристаллах $CsMnO_4$ ⁶⁴. Аналогичное объяснение касается кристаллов углекислого марганца. Первичный эффект позитронного распада заключается в возникновении молекулярного иона. Процесс, имеющий вид



позволяет предположить, что радиохром будет образовываться в низших валентных формах. Исследования химических форм радиохрома дали величину порядка 30% Cr^{VI} среди продуктов распада марганца. Относительно высокий выход шестивалентного хрома определяется, по Харбottлу, реакциями между атомами отдачи хрома и выбитыми атомами кислорода или карбонатными ионами³⁶.

В кристаллах галогенидов щелочных металлов эффекты Сцилларда — Чалмерса приобретают особенную специфику. Атомы отдачи получают здесь обычно по ядерным реакциям, идущим с изменением порядкового номера элементов мишени, как (n, p), (n, α) и другим, и поэтому возникающие новые элементы находятся в необычном для себя электростатическом поле. В работах нескольких авторов изучалось химическое состояние серы⁶⁵, фосфора^{59, 66-68} и мышьяка⁶⁹ в различных кристаллах галогенидов щелочных металлов.

Энергия отдачи атомов серы и фосфора, образующихся в хлоридах щелочных металлов по ядерным реакциям Cl^{35} (n, p) S^{35} и Cl^{35} (n, α) P^{32} , составляют соответственно 15 и 50 keV. При вылете из ядра Cl^{36} положительной частицы атом оказывается отрицательно заряженным при условии сохранения всех электронов на внешних оболочках. Можно ожидать образование в решетке анионов S^{2-} и P^{3-} ; но, если учесть, что сродство к первому электрону нейтрального атома фосфора равно 0,8 eV, а нейтральной серы 2,4 eV, то при указанных энергиях отдачи наступает потеря одного или нескольких внешних электронов, и наиболее вероятным состоянием атомов отдачи должно оказаться состояние в низших валентных формах, например для фосфора в формах P^0 и P^{1+} , для серы — S^{1-} и S^0 .

Действительно, как показывают исследования, подавляющая часть серы в кристаллах KCl находится в виде иона S^{2-} , S^{1-} или элементарной серы, причем из-за быстрого изотопного обмена эти формы неразличимы⁶⁵. Аналогично ~80% радиофосфора выделяется в раствор в

виде фосфина и гипофосфита. Количество пятивалентного фосфора или мышьяка в хорошо обезгаженных кристаллах галогенидов щелочных металлов обычно составляет $\sim 10\%$ всей возникающей активности этих элементов^{68, 69}. Независимость выхода от значений рН растворяющей среды говорит о том, что валентные формы стабилизируются в кристалле. При нагревании низшие формы окисляются до пятивалентного состояния, которое можно представить, как комплексы $KPCl_6$. Предполагается существование комплексов типа K_2PCl_6 и K_3PCl_6 . Окислительными агентами при отжиге являются, по-видимому, V -центры, образующиеся в результате радиации.

Неоднократно высказывалась мысль о диспропорционировании промежуточных продуктов отдачи при контакте с водой. Так, факт, что при отжиге кристаллов KCl , облученных протонами высокой энергии, наблюдается параллельный рост радиоактивных фракций PV и P^{III} , позволил авторам⁶⁸ сделать вывод о существовании в облученных кристаллах формы PCl_4 тетраэдрической конфигурации, с равной вероятностью окисляемой и восстанавливаемой водой при растворении кристалла. Карлсон и Коски, разделяя радиофосфор, образующийся в кристаллах KCl по реакции $Cl^{35} (n, a) P^{32}$ на три валентные формы: 3^- , 3^+ и 5^+ , обнаружили в нескольких опытах примерно равное соотношение содержаний 3^- и 3^+ — валентных форм. Это дало им основание предположить, что элементарный фосфор, находящийся в решетке, при контакте с водой диспропорционирует на два валентных состояния (3^- и 3^+), которые увлекаются фосфином и гипофосфитом — фосфитным носителем⁶⁷.

Если кристаллы не выдерживаются перед облучением при высокой температуре для удаления возможных включений кислорода и воды или уничтожения дислокаций и других дефектов структуры, то подавляющая часть серы и фосфора образуется соответственно в 6^+ и 5^+ валентных формах. Это трудно объяснить лишь образованием оксилхлоридов $SOCl_4$ или $POCl_3$, потому что кислород или вода в решетке «безводных» щелочных галогенидов — явление случайное, и вероятность возникновения радиоактивного атома в непосредственной близости от примеси очень мала, диффузия же кислорода при комнатной температуре невозможна. По-видимому, причина этого явления лежит в процессах миграции электронных дырок от кислорода к фосфору и сере.

Аналогичный механизм ответствен, по-видимому, за окисление радиоактивных примесей под действием ионизирующего излучения: сопутствующего нейтронному воздействию, γ -лучей Co^{60} или рентгеновских лучей. Действие радиации приводит к образованию в кристаллической решетке KCl нейтрального хлора. Элементарный фосфор, возникающий при ядерной реакции, взаимодействует с нейтральным хлором или различными V -центрами посредством электронно-дырочного механизма, что приводит к образованию радикалов типа PCl , которые при растворении кристалла претерпевают окислительные и восстановительные реакции. Когда возрастает доза γ -лучей, концентрация свободного хлора растет, и тогда радикалы превращаются в PCl_3 , PCl_5 и ионные комплексы, включающие ионы калия в решетке. Таким образом, количество пятивалентного фосфора можно довести до 100%⁶⁷. Интенсивное предварительное облучение кристаллов γ -лучами, предшествующее нейтронному воздействию, будет, вероятно, действовать подобным же образом.

Ввиду того, что каждый атом отдачи представляет собой нарушение правильного периодического поля решетки и может являться или донором или акцептором электронов, самые незначительные электронные процессы в решетке должны сказываться на химическом состоянии такого постороннего атома.

Обычный дневной свет, разрушая F -центры и освобождая электроны, должен дать пониженный выход окисленных форм. Наличие постоянных примесей, превышающих на несколько порядков концентрацию радиоактивных атомов, может изменять устойчивость центров окраски и тем самым влиять на химическую судьбу атома отдачи. Присутствие примесей и дефектов влияет также на диффузию окислительных агентов во время термического отжига, что может сказаться на скорости и порядке реакции отжига. В этом направлении выполнена, пожалуй, единственная работа Сю и Койя⁶⁶, где авторы попытались связать соотношение валентных форм радиофосфора в облученных кристаллах с наличием дефектов решетки, наведенных при облучении. Они изучали состояние фосфора в кристаллах LiCl , NaCl , KCl , не обезгаженных перед облучением. Во всех трех случаях количество Ру составляло ~ 40 — 50% . Далее, нагревая кристалл NaCl несколько минут при 350° , они получили уменьшение количества пятивалентной формы с 43 до 31%. По мнению авторов, электроны, связанные с F -центрами, при нагревании освобождаются (при этом исчезает окраска кристалла) и удерживаются на ионах пятивалентного фосфора, понижая их валентность.

Из изложенного в этом разделе следует, что говорить о соотношении окисленных и восстановленных форм можно только по отношению к строго одинаковым условиям облучения, предварительной обработки и последующего хранения кристаллов.

По-видимому, системы, включающие оксианионы, например хроматы, более стабильны в отношении различных случайных воздействий. Было сообщено²⁷, что четыре часа яркого солнечного освещения не меняют удержания хроматов. Но зависимость поведения осколков отдачи от дефектов структуры или неактивных центров нарушений в таких кристаллах также наблюдается^{54, 70}. Например, если удерживание для монокристаллических хроматов было 77,3%, то для мелкокристаллических порошков 69,9%. Понижает также удерживание как в хроматах, так и в броматах предварительное облучение электронами энергии 1,8 MeV. Изменение начального удерживания в $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2$ с дозой электронной радиации до облучения кристаллов показано на рис. 4.

Очевидно, что существование ионных вакансий в кристаллической решетке может облегчить диффузию фрагментов отдачи при нагревании кристаллов и тем самым увеличить скорость термического отжига. Укажем на работу Андерсена и Мэдока⁷¹. Авторы показали, что в хромате калия с незначительными добавками кальция, введенного в кристалл для создания катионных вакансий, отжиг радиохрома происходит значительно быстрее, в то время как значение начального удерживания почти не отличалось от такового для чистых кристаллов.

Заметить влияние дефектов структуры на скорость химических превращений в процессе температурных воздействий можно еще и следую-

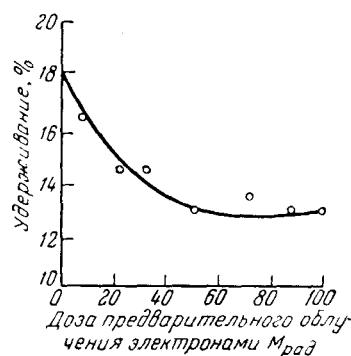


Рис. 4. Влияние предварительного облучения электронами с энергией 1,8 MeV на удерживание $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2$

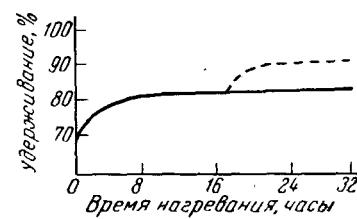


Рис. 5. Влияние крошения кристаллов в процессе изотермического отжига на удерживание в хромате калия. Сплошная кривая — отжиг монокристалла, пунктирная — отжиг размельченного на определенной стадии нагревания образца

шим образом. Кристалл, отожженный при определенной температуре до величины плато, подвергается интенсивному воздействию ионизирующего излучения, после чего снова отжигается при той же температуре. При этом наблюдается новый быстрый рост удерживания и достижение величины нового плато. Совершенно аналогичную качественную картину можно получить, если радиационное воздействие заменить измельчением и крошением монокристаллов на определенной стадии отжига. На рис. 5 сплошная линия показывает удерживание в кристаллах K_2CrO_4 как функцию времени нагревания при 230° , а пунктирная линия — удерживание некоторой части того же самого материала, который был измельчен после 16 часов нагревания⁷¹.

6. Зависимость удерживания от температуры облучения кристаллов

Данные по термическому отжигу облученных кристаллов говорят о том, что, как правило, отжиг приводит к увеличению удерживания. Разумно предположить, что и влияние температуры при нейтронном облучении будет сказываться аналогичным образом, т. е. повышение температуры должно приводить к увеличению удерживания, а понижение — к его уменьшению. Действительно, это выполняется для всех исследованных к настоящему времени систем, например, для хромата²⁸, бромата⁷², гексахлоренита⁵¹ и перманганата калия⁷³. В табл. 4 в качестве примера рассматриваемой температурной зависимости приводятся данные Харботтла для удерживания при различных температурах облучения в перманганате калия⁷³.

ТАБЛИЦА 4
Влияние температуры нейтронного облучения на удержание в $KMnO_4$

Облучение		Хранение		Растворение			Удерживание, %
$T, {}^\circ C$	время	$T, {}^\circ C$	время	$T, {}^\circ C$	время, мин.	среда	
90—190*	150 мин.	комн.	30 мин.	комн.	—	H_2O	38,8
30	15 сек.	+ 25	2 часа	+ 2	5	H_2O	20,7
30	15 »	+ 25	2 часа	- 60	10	ацетон	19,3
30	15 »	- 78	2 часа	- 60	10	ацетон	15,6
-78	15 сек.	- 78	2 часа	+ 21	5	ацетон	18,2
-78	15 сек.	- 78	2 часа	- 60	10	ацетон	8,9
-195	90 мин.	-195	1 час	-90	15	ацетон	5,1

* Значение при 90—190° взято из работы Сано⁷⁴.

Особенность и преимущество опытов Харботтла по сравнению с другими состоит в том, что облученные кристаллы растворялись в ацетоне при температуре значительно ниже 0° , что позволило частично предотвратить рекомбинацию термически неустойчивых радиоактивных фрагментов в кристалле и получить удерживание, приближающееся к его истинным первоначальным значениям, не искаженным термическим отжигом во время облучения при комнатной температуре. Из данных табл. 4 можно заключить, что максимальное значение удерживания, определяемое отсутствием разрыва связей в оксианионе, меньше 5% и что по крайней мере $3/4$ удерживания, наблюдаемого при комнатной температуре, есть результат процессов отжига, который происходит с ощутимой скоростью даже в температурном интервале от -60 до -90° . (Вполне возможно, что повышенное удерживание $KMnO_4$, по сравнению с перманганатами других щелочных металлов, объясняется более легким отжигом атомов отдачи марганца в $KMnO_4$ уже при комнатных температурах.)

Следует отметить, что в литературе имеются другие данные⁷⁴, касающиеся низкотемпературных исследований KMnO_4 , согласно которым удерживание при понижении температуры растет, т. е. иными словами, существует минимум на кривой: температура облучения — удержание, который лежит где-то около 0° . Эксперименты, описанные в упомянутой работе, выполнены при растворении кристаллов в воде, что уже ставит под сомнение истинность полученных результатов. По-видимому, объяснение этих данных, противоречащих данным Харбottла, нужно искать в процессах, протекающих при растворении кристаллов в воде. Эти процессы могут совершаться различно для кристаллов низкотемпературного и высокотемпературного облучений.

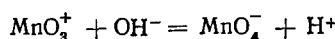
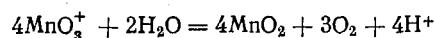
Особенно сильно температура облучения влияет на образование разнообразных химических форм фосфора при нейтронном облучении фосфатов^{75—78}. Здесь накладывают свой специфический отпечаток способность атомов фосфора полимеризоваться и сложная химия оксианионов фосфора. Например, при облучении Na_2HPO_4 при температуре сухого льда $\sim 80\%$ радиофосфора образуется в пятивалентном состоянии, хотя фракция пятивалентного фосфора и очень разнообразна по составу. Но при температурах облучения $30—50^\circ$ образуется почти один радиоактивный фосфат. Это может найти свое объяснение в крайней неустойчивости фрагментов отдачи и большой чувствительности их к реакциям отжига даже при указанных температурах. Иной причиной этого может быть недостаточная энергия отдачи атома фосфора, чтобы он мог вырваться из чрезвычайно прочной и компактной ячейки PO_4^{3-} . Иначе трудно объяснить, что вырвавшиеся из оксианиона атомы фосфора снова образуют исключительно фосфат, а не какое-либо другое соединение фосфора. Особенно убедительно звучит этот аргумент, если облучают такие сложные соединения, как пирофосфат или тригипофосфат, и получают всю радиоактивность в материнских формах.

К сожалению, невозможно сделать окончательные выводы о механизме подобных процессов потому, что, во-первых, наши знания об устойчивости радикалов фосфора и их реакционной способности в твердой фазе, о спектре γ -лучей при реакции $\text{P}^{31}(n, \gamma)\text{P}^{32}$ явно недостаточны, и, во-вторых, потому, что разные авторы применяли в подобных исследованиях различные аналитические операции.

7. Влияние pH растворяющей среды и применяемого аналитического метода на удерживание

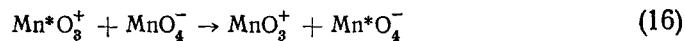
При исследовании процессов отдачи нужно учитывать присутствие в облученном кристалле всевозможных радикалов и соединений промежуточных валентностей, реакции которых с водой часто находятся в зависимости от pH раствора. Также необходимо принимать во внимание возможность различных физико-химических процессов, протекающих при растворении облученных кристаллов и тоже подверженных влиянию величины pH.

Например, удерживание перманганатов возрастает от 10—20% при растворении кристаллов в нейтральном растворе до 100% в щелочном¹⁹. Для объяснения этого Либби допускает, что радикалы семивалентного марганца в кислой и нейтральной средах восстанавливаются водой, а в щелочной — гидратируются, как это можно изобразить уравнениями:



Как показали позднейшие исследования²⁹, это увеличение удерживания может объясняться адсорбцией в щелочной среде радиоактивно-

го марганца на коллоидных неактивных частицах MnO_2 , всегда в некоторых количествах присутствующего в перманганате, и последующим гетерогенным обменом марганца. Повышенное удерживание в кислых растворах, вероятно, также объясняется каким-либо видом обмена, например, типа



Резкое изменение удерживания при повышении рН наблюдалось также в хромате калия, если выделение активности велось в виде гидроокиси хрома²⁷. По некоторым соображениям, увеличение удерживания в этом случае нужно приписать образованию солей типа $Cr(OH)CrO_4$.

ТАБЛИЦА 5

Влияние рН растворяющей среды на выход пятивалентного мышьяка в $LiBr \cdot H_2O$

pH	As ^V , %
0,5	51 ± 1
2,5—2,8	55 ± 1
9,2—9,6	57 ± 2
10,5—10,9	68 ± 1
10,7—11,2	72 ± 2
10,9—11,2	73 ± 2
11,1—11,6	60 ± 2
11,2—12,0	53 ± 2
12,0—13,0	54 ± 2

Безводный $LiBr$ и дигидрат не проявляют подобной зависимости. Поэтому такое поведение моногидрата нужно приписать присутствию в облученном кристалле какой-то промежуточной формы, реакция которой с водой сложным образом зависит от рН. В безводном $LiBr$ или его дигидрате эта форма отсутствует или существует в очень малых количествах. Изучение подобных зависимостей от рН раствора на других кристаллах может дать некоторую информацию о химических формах, в которых стабилизируется атом отдачи в кристаллах.

В начале статьи, кратко касаясь различных методов исследования химических процессов, сопровождающих отдачу, мы отметили, что чаще используемый метод носителей с последующим осаждением интересующей нас химической формы не отражает всей сложности изучаемых явлений. Величины удерживания, полученные таким образом, представляют собой результат объединения нескольких неизвестных фракций, соосаждающихся с материнской формой. Поэтому эти результаты, как правило, систематически завышены по сравнению с истинным первоначальным удерживанием. Для иллюстрации сказанного в табл. 6 приведены значения удерживания в гексахлориридатных солях, найденные электрофоретически или осаждением цезия^{49,79}.

Следует отметить, что только данные, полученные при осаждении, удовлетворительно укладываются на график зависимости величин удерживания от стандартных окислительных потенциалов систем, принимая во внимание, что потенциал систем

$$[Ir(III)Cl_6]^{-3}/[Ir(IV)Cl_6]^{-2} = 0,93V$$

Поэтому результаты, найденные при электрофорезе, не сопоставимы со значениями удерживания, полученными для других систем при осаждении.

Аналогичная картина наблюдается для броматов. Данные, полученные электрофоретически, дают значение удерживания 9—13%, показывая некоторую зависимость от природы катиона³³. Более грубый экс-

ТАБЛИЦА 6

Соединение	Удерживание, %	
	электрофорез	осаждение
$NaIrCl_6 \cdot 6H_2O$	$6,7 \pm 2,0$	$67,9 \pm 0,8$
$(NH_4)_2IrCl_6$	$14,1 \pm 0,5$	$59,9 \pm 0,2$
K_2IrCl_6	$25,5 \pm 1,2$	$99,3 \pm 0,1$

тракционный метод дал удерживание 18—22% для всех катионов^{70,72,80}. Подобные расхождения не позволяют сделать окончательных выводов также при рассмотрении процессов Сцилларда—Чалмерса в фосфатах, как указано в предыдущем разделе.

Все это подтверждает необходимость крайне осторожно выбирать подходящую методику аналитических операций и интерпретировать полученные результаты.

8. О возможности применения эффекта Мёссбауэра в химии горячих атомов

Мы видим, что когда атом, образовавшийся в результате ядерной реакции или радиоактивного превращения, входит в состав твердого кристалла, мы вынуждены довольствоваться выделением и разделением продуктов реакции горячих атомов с окружающей средой. Естественно, что при этом мы теряем промежуточные неустойчивые соединения и не можем гарантировать независимость полученного спектра продуктов от избранной нами аналитической методики. В связи с этим следует обратить внимание на новые возможности, представляемые химикам методом Мёссбауэра — безотдаточного резонансного поглощения испускаемых радиоактивным ядром γ -квантов.

Суть так называемого эффекта Мёссбауэра состоит в том, что γ -кванты, испущенные при переходе возбужденного ядра в основное состояние, могут резонансно поглощаться невозбужденными ядрами с переходом последних в возбужденное состояние. Аналогичное явление хорошо известно в обычной оптике; существенно лишь то, что при сравнительно большом импульсе γ -квантов следовало бы ожидать сильной отдачи как у испускающего, так и у поглощающего ядра и тем самым невозможности резонансного поглощения из-за эффекта Доплера. Мёссбауэр показал, однако, что, по крайней мере в значительной доле случаев, отдачу принимает на себя кристалл (или тяжелая молекула) как жесткое целое, и явлением отдачи при этом, естественно, можно пренебречь.

В качестве примера можно указать на эффект Мёссбауэра, наблюдавшийся в железе. Источником излучения при этом служило железо (нержавеющая сталь), поверхность которого легирована радиоактивным кобальтом (Co^{57} , $T_{1/2} = 270$ дней). Co^{57} испытывает электронный захват и превращается в Fe^{57} в возбужденном изомерном состоянии ($T_{1/2} = 10^{-7}$ сек). Испускаемые при изомерном переходе γ -кванты с энергией 14,4 keV могут резонансно поглощаться в обычном или еще лучше обогащенном Fe^{57} железе*.

Для наблюдения эффекта Мёссбауэра поглотителю сообщают равномерное поступательное движение относительно излучателя и определяют пропускание при различных скоростях. В случае физико-химической идентичности поглотителя и излучателя максимум поглощения наблюдается при скорости $v=0$. Ситуация изменится, если эта идентичность излучателя и поглотителя будет нарушена. Дело в том, что плотность вероятности нахождения s -электронов атомной оболочки в объеме ядра отлична от нуля. Вследствие кулоновского взаимодействия это приводит к смещению энергетических уровней ядра, изменяя тем самым энергию испускаемых или резонансно поглощаемых γ -квантов (так называемое изомерное смещение). В различных химических соединениях одного и того же элемента плотность s -электронов атома в ядре различна и соответственно различны и величины изомерных смещений.

* Содержание Fe^{57} в обычном железе составляет 2,17%.

С другой стороны, взаимодействие ядерных моментов с моментами электронной оболочки приводит к сверхтонкому расщеплению энергетических уровней ядра. Характер и величина этого расщепления определяются распределением электронной плотности в том соединении, в состав которого входит атом.

Большая чувствительность эффекта Мёссбауэра к ничтожно малым ($\sim 10^{-8}$ eV) изменениям в энергиях резонансно поглощаемых γ -квантов позволяет в ряде случаев по спектру Мёссбауэра установить вид химической связи испускающего или поглощающего атома.

В осуществленных до сего времени опытах изучаемое соединение служило обычно поглотителем. Если, однако, ввести Co^{57} в состав молекулы (или кристалла) излучателя, то после радиоактивного превращения его в Fe^{57m} энергия испускаемых γ -квантов будет соответствовать химическим формам, возникающим в первые моменты после радиоактивного распада Co^{57} в результате первичного взаимодействия горячих атомов Fe^{57m} со средой. Мы будем при этом наблюдать спектры атомов Fe^{57m} в тех состояниях, которые возникли за время, по порядку величины не большее 10^{-7} сек. (время жизни изомерного состояния).

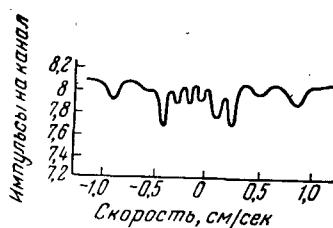
Подобные опыты были выполнены Верхаймом⁸¹, изучавшим валентные состояния железа, образующиеся после распада Co^{57} в CoO .

Напомним, что при захвате ядром орбитального электрона заряды ядра и его электронного окружения поникаются на единицу.

Рис. 6. Сверхтонкая структура γ -переходов с энергией 14,4 keV в двух- и трехвалентном Fe^{57m} в окиси кобальта при 169° K (эмиссионный спектр Мёссбауэра). На рисунке резко выделяется центральная часть спектра, состоящая из узких линий, принадлежащих Fe^{2+} .

Естественно при этом ожидать появления дочернего атома той же валентности, что и валентность материнского атома. Но это может происходить, если возбужденный после электронного захвата атом, например Fe^{57m} , приходит в нормальное состояние только путем испускания рентгеновского излучения. Если же возбуждение атома «снимается» однократным процессом Оже, то атом железа возникает в состоянии Fe^{3+} . Двухкратная ионизация в результате этого же процесса приводит соответственно к ионам Fe^{4+} и т. д. Можно предполагать, что сродство к электрону многократно заряженных атомов настолько велико, что время их жизни в кристалле будет значительно меньше 10^{-7} сек, и установить их присутствие с помощью эффекта Мёссбауэра окажется невозможным.

На рис. 6 изображен спектр Мёссбауэра, снятый при 169° K. Спектр состоит из двух серий полос испускания. Эти серии, объединяющие две различные сверхтонкие структуры расщепления, различаются интенсивностями и шириной линий. Такая картина из двух серий может получиться или в результате квадрупольного расщепления или из-за присутствия двух неэквивалентных типов железа, отличающихся друг от друга или положением в решетке или валентными состояниями. Интерпретация, основанная на квадрупольном расщеплении, может быть отвергнута, так как интенсивность обеих серий резко различаются, что было бы удивительно в связи с почти кубической симметрией CoO . Предположение, что атомы Fe^{57m} занимают положение, отличное от положения нормальных атомов кобальта, несправедливо, так как маловероятно, что отдача, связанная с нейтрином, сопровождающим процесс электронного захвата, достаточна для смещения атома из его положения в решетке. Остается предположить, что различие между атомами железа определяется различными заряженными состояниями, пред-



На рис. 6 изображен спектр Мёссбауэра, снятый при 169° K. Спектр состоит из двух серий полос испускания. Эти серии, объединяющие две различные сверхтонкие структуры расщепления, различаются интенсивностями и шириной линий. Такая картина из двух серий может получиться или в результате квадрупольного расщепления или из-за присутствия двух неэквивалентных типов железа, отличающихся друг от друга или положением в решетке или валентными состояниями. Интерпретация, основанная на квадрупольном расщеплении, может быть отвергнута, так как интенсивность обеих серий резко различаются, что было бы удивительно в связи с почти кубической симметрией CoO . Предположение, что атомы Fe^{57m} занимают положение, отличное от положения нормальных атомов кобальта, несправедливо, так как маловероятно, что отдача, связанная с нейтрином, сопровождающим процесс электронного захвата, достаточна для смещения атома из его положения в решетке. Остается предположить, что различие между атомами железа определяется различными заряженными состояниями, пред-

ставляющими две наиболее устойчивые валентные формы железа: Fe^{2+} и Fe^{3+} . Это предположение подкрепляется сравнением полученных изомерных сдвигов с изомерными сдвигами, наблюдавшимися для соединений двух- и трехвалентного железа.

Как явствует из графика на рис. 6, ширина эмиссионных линий составляет для Fe^{3+} величину, большую чем для Fe^{2+} . Эта ширина для двухвалентного железа мало отличается от обычно обнаруживаемой. Между тем, большая ширина линий для трехвалентного железа может возникать или из-за различий в непосредственном окружении трехвалентного атома, или из-за того, что заряд 3^+ нестабилен и исчезает за время, немного большее 10^{-7} сек.

Различия в непосредственном окружении могут возникать следующим образом: высшее валентное состояние, такое, как Fe^{4+} , разлагается захватом электрона из окружения двухвалентных атомов кобальта с образованием трехвалентного атома железа с ближайшим соседом — Co^{3+} . Таким образом, местное окружение может получиться несколько отличающимся по полу у ядра трехвалентного железа. Этот процесс мог бы восстановить все высшие заряженные состояния до Fe^{3+} за время, которое должно быть сравнимым с 10^{-7} сек. Вопрос о том, стабильно ли само трехвалентное железо, можно частично решить, рассматривая относительные интенсивности Fe^{2+} и Fe^{3+} — полос испускания. На основе флуоресцентного выхода можно заключить, что, примерно, $1/3$ распадов дает двухвалентное железо, но наблюдаемое отношение интенсивности значительно больше. Мы можем, следовательно, сделать вывод, что трехвалентное железо за время, несколько большее чем 10^{-7} сек., частично переходит в двухвалентное. Этот процесс обмена электроном между Fe^{3+} и Co^{2+} , аналогичный описанному выше, вполне может быть энергетически выгоден.

Вторая работа, на которой мы здесь остановимся, выполнена недавно де Костером и Амелинкxом⁸². Авторы вводили $\text{Co}^{57}\text{Cl}_2$ в монокристаллы KCl диффузией и изучали состояние железа, образующегося в хлориде калия после радиоактивного распада кобальта. Полученные данные различались для таких смешанных кристаллов с различной термической историей. Мёссбауэрский спектр поглощения для кристаллов, медленно охлажденных от температуры в несколько сотен градусов до комнатной, представляет собой один пик, вид которого говорит о том, что квадрупольное расщепление отсутствует. Это отсутствие определяется, по всей вероятности, кубическим окружением, в котором находятся атомы кобальта в диффузионном слое CoCl_2 . Положение же пика и величина изомерного сдвига наводят на мысль, что железо испускает лучи, будучи в состоянии Fe^{3+} .

Картина получается иной, если смешанные кристаллы резко охлаждались в том же интервале температур. Пик в этом случае расщепляется на два компонента, примерно равной высоты, причем ширина составного пика больше, чем для медленно охлаждаемого образца. Это может быть объяснено квадрупольным расщеплением. Авторы объясняют наблюдаемый эффект тем, что после резкого охлаждения значительное число вакансий является «замороженным» в кристалле. Эти вакансии имеют тенденцию к ассоциации с аливалентными примесными ионами вследствие кулоновского взаимодействия. Ионы кобальта притягивают несущие эффективный отрицательный заряд катионные вакансии, которые относительно подвижны при комнатной температуре в KCl . Образование комплекса ион кобальта + вакансия нарушает кубическую симметрию окружения иона кобальта, и, следовательно, обуславливает квадрупольное расщепление. Таким образом, трехвалентное железо оказывается в этом случае связанным с катионной вакансией кристаллической решетки хлорида калия.

Как мы видим, эффект Мёссбауэра позволяет получать ценную информацию о химических последствиях некоторых ядерных превращений. Он приобретает все большее значение с расширением числа пригодных для изучения этим методом радиоактивных изотопов и ростом технических возможностей экспериментаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Использование радиоактивности при химических исследованиях, под ред. А. Валя и Н. Боннера, ИЛ, М., 1954.
2. А. Н. Несмеянов, Е. А. Борисов, Усп. химии, **27**, 133 (1958).
3. А. Н. Несмеянов, Химич. наука и промышл., **4**, 435 (1959).
4. Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. А. Н. Мурина, В. Д. Недефова, В. Л. Шведова, Гос. научн.-техн. изд. химич. литературы, Ленинград, 1960.
5. М. Н. Гайсинский, Ядерная химия и ее применение, ИЛ, М., 1961.
6. L. Szillard, T. Chalmers, Nature, **134**, 462 (1934).
7. E. Amaldi, O. d'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti, E. Segre, Proc. Roy. Soc., Lond., **A 149**, 522 (1935).
8. W. F. Libby, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2523 (1947).
9. G. Harbottle, N. Sutin, J. Phys. Chem., **62**, 1344 (1958).
10. F. Seitz, J. Koehler, Solid State Physics, vol. 2, N. Y., 1956.
11. Дж. Динс и Дж. Виньярд, ИЛ, М., 1960.
12. Ф. Зейтц, Кёлер, Материалы Международной конф. по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955, том 7, Гостехиздат, М., 1958.
13. Влияние ядерных излучений на материалы, англ. изд. под ред. Дж. Хервуда, Судпромгиз, Ленинград, 1961.
14. J. Brinkman, J. Appl. Phys., **25**, 961 (1954).
15. J. Brinkman, Am. J. Phys., **24**, 246 (1956).
16. J. Neufeld, W. Snyder, Phys. Rev., **99**, 1326 (1955).
17. W. Snyder, J. Neufeld, Phys. Rev., **97**, 1636 (1955).
18. I. Frank, E. Rabinowitch, Trans. Faraday Soc., **30**, 125 (1934).
19. W. F. Libby, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1930 (1940).
20. J. Miller, J. Gryder, R. W. Dodson, J. Chem. Phys., **18**, 579 (1950).
21. G. Kinchin, R. Pease, J. Nucl. Energy, **1**, 200 (1955).
22. J. Willard, Ann. Revs. Nucl. Sci., **3**, 193 (1953).
23. M. Chemla, С. г., **232**, 1553 (1951).
24. M. Chemla, С. г., **234**, 2064 (1952).
25. M. Chemla, Ann. de Physique, **1**, 959 (1956).
26. А. Н. Мурин, Б. Г. Лурье, С. Н. Банасевич, Г. П. Самосюк, Я. Л. Игнатович, Физ. тв. тела, **3**, 398 (1961).
27. J. Green, G. Harbottle, A. Maddock, Trans. Faraday Soc., **49**, 1413 (1953).
28. G. Harbottle, J. Chem. Phys., **22**, 1083 (1954).
29. K. McCallum, A. Maddock, Trans. Faraday Soc., **49**, 1150 (1953).
30. M. Vlatkovic, A. H. W. Aten, мл., J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 139 (1962).
31. L. Sharman, K. McCallum, J. Chem. Phys., **23**, 597 (1955).
32. C. Owens, F. Rowland, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 133 (1962).
33. I. Jach, G. Harbottle, Trans. Faraday Soc., **54**, 520 (1958).
34. R. Cleary, W. Hamill, R. Williams, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4675 (1952).
35. A. Aten, мл., G. Koch, G. Wesseling, A. de Roos, Там же, **79**, 63 (1957).
36. G. Harbottle, N. Sutin, Advances in Inorganic Chem. and Radiochem., Acad. Press, **1**, 267 (1959).
37. R. Mackenzie, K. McCallum, Canad. J. Chem., **37**, 993 (1959).
38. O. Glenser, Butenuth, Optik, **10**, 42 (1953).
39. M. de Maine, A. Maddock, K. Faugböö, Disc. Faraday Soc., **23**, 211 (1957).
40. A. G. Maddock, I. Vargas, Symposium on the Chemical effects of nuclear transformations, Prague, 24—27 october, 1960.
41. F. Rossini, D. Wagman и другие, Selected Values of Thermodynamic Properties. Nat. Bur. of Standards, Washington, U. S. A. 1952, стр. 23, 27, 31.
42. M. Vlatkovic, A. H. W. Aten, мл., J. Inorg. and Nucl. Chem., **13**, 331 (1961).
43. T. Hasty, W. Ard, W. Moulton, Phys. Rev., **116**, 1459 (1959).
44. H. Heal, Can. J. Chem., **37**, 979 (1959).
45. Химия твердого состояния, под ред. Гарнера, ИЛ, М., 1961, стр. 319.
46. F. Baumgärtner, U. Zahn, Ztschr. Elektrochemie, **64**, 1046 (1960).
47. D. Apers, P. Capron, Symposium (см. ⁴⁰).
48. U. Croatto, G. Giacometto, A. G. Maddock, Ricerca Sci., **22**, 265 (1952).
49. K. Heine, W. Herr, Symposium (см. ⁴⁰).
50. D. Apers, A. Maddock, Trans. Faraday Soc., **56**, 498 (1960).
51. W. Herr, Ztschr. elektrochem. Ber., **56**, 911 (1952).
52. K. McCallum, O. Holmes, Can. J. Chem., **29**, 691 (1951).

53. Д. К. Попов, ЖФХ, **33**, 405 (1959).
 54. J. Vargas, A. G. Maddock, Nature, **184**, 1931 (1959).
 55. H. Müller, Naturwiss., 1962, N 8, 182.
 56. H. Kawahara, G. Harbottle, J. Inorg. Nucl. Chem., **9**, 240 (1959).
 57. P. Süe, J. chim. phys., **45**, 177 (1948).
 58. W. Rieder, E. Broda, J. Erber, Monatsh. Chem., **81**, 657 (1950).
 59. H. Aten, Phys. Rev., **71**, 641 (1947).
 60. В. В. Фомин, Р. Н. Маслова, Ж. неорг. химии **I**, 338 (1956).
 61. А. И. Шафьев, И. А. Коршунов, Там же, **3**, 95 (1958).
 62. И. А. Коршунов, А. И. Шафьев, Там же, **3**, 100 (1958).
 63. G. Fiskell, W. Delong, W. Oliver, Can. J. Chem., **30**, 9 (1952).
 64. W. Burgus, J. Kennedy, J. Chem. Phys., **18**, 97 (1950).
 65. W. Coski, J. Am. Chem. Soc., **71**, 4042 (1949).
 66. P. Süe, R. Caillat, C. r., **230**, 1666, 1844 (1950).
 67. T. Carlson, W. Coski, J. Chem. Phys., **23**, 1596 (1955).
 68. А. Н. Мурин, С. Н. Банасевич, Р. В. Богданов, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1433.
 69. D. Nelson, K. McCallum, Can. J. Chem., **36**, 979 (1958).
 70. A. G. Maddock, H. Müller, Trans. Faraday Soc., **56**, 509 (1960).
 71. T. Andersen, A. G. Maddock, Nature, **194**, 371 (1962).
 72. S. Veljković, G. Harbottle, J. Inorg. Nucl. Chem., **23**, 159 (1961).
 73. G. Harbottle, J. Am. Chem. Soc., **82**, 805 (1960).
 74. H. Sano, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, N 12 (1960).
 75. G. Harbottle, L. Lindner, J. Inorg. Nucl. Chem., **15**, 386 (1960).
 76. T. Sato, P. Sellers, H. Strain, Там же, **11**, 84 (1959).
 77. T. Sato, H. Strain, Symposium (см. ⁴⁰).
 78. L. Lindner, G. Harbottle, Symposium (см. ⁴⁰).
 79. W. Herr, K. Heine, Naturforsch., **15a**, 323 (1960).
 80. Campbell, Polish Acad. Sci., Inst. Nucl. Res. Rep., **74/v**, 102 (1959).
 81. G. Wertheim, Phys. Rev., **124**, 764 (1961).
 82. M. de Coster, S. Amelinckx, Physics Letters, **1**, 245 (1962).

Ленинградский
государственный университет