

УДК 547.15:546:11.3

МЕХАНИЗМ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА ГОРЯЧЕЙ РЕАКЦИИ

Э. С. Филатов

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1607
II. Некоторые из физико-химических основ химии горячих атомов	1608
1. Возможность применения теории абсолютных скоростей реакций к высокоэнергетическим химическим процессам	1608
2. Реакции возбужденных молекул и процесс передачи энергии возбуждения	1609
3. Замедление горячих атомов (физическая интерпретация)	1611
III. Химические реакции горячих атомов	1614
1. Механизм реакций горячих атомов трития	1614
2. Реакции атомов отдачи галогенов	1622
3. Реакции горячих атомов углерода	1631
IV. Передача энергии возбуждения в реакциях горячих атомов и параметры, определяющие течение горячих реакций	1634
1. Передача энергии при простом столкновении	1634
2. Параметры, определяющие течение горячей реакции. Вопрос о существовании механизма специфической передачи энергии возбуждения	1635
3. Влияние вероятности химической реакции на выход продуктов горячих реакций в бинарной смеси веществ	1638
4. Влияние замедляющей способности среды на выход продуктов горячих реакций	1640
5. Потеря энергии горячими атомами в области химического взаимодействия	1640
6. О возможности переноса горячих атомов в реакциях высокого возбуждения	1642
7. Стереохимия горячих реакций и элементарный акт установления химических связей в реакциях горячих атомов	1642

I. Введение

Химия горячих атомов берет начало с открытия, сделанного в 30-х годах Сциллардом и Чалмерсом: в результате ядерной реакции радиоактивные атомы покидают исходную молекулу и оказываются частично в химической форме, которая может быть отделена от первоначальной. Реакционная способность таких атомов, как показал Ферми, связана со значительным импульсом отдачи, возникающим при вылете второй частицы в ядерном процессе. Если первые работы в области химии горячих атомов (как стали называть атомы, обладающие значительной кинетической энергией) были посвящены главным образом практическому использованию метода Сцилларда — Чалмерса для получения обогащенных препаратов радиоэлементов, то в дальнейшем основное внимание стали уделять вторичным эффектам, связанным с химическим действием горячих атомов. Здесь наметились два направления.

Часть работ проводят с целью нахождения эффективного способа получения меченых соединений, особенно таких, которые трудно получить обычным химическим синтезом или изотопным обменом. Возможности горячего синтеза органических соединений меченых по тритию и углероду были обсуждены в обзорных работах Несмеянова с сотрудниками^{1, 2, 3}.

Другое направление в химии горячих атомов — выяснение механизма элементарного акта столкновения атом — молекула и последующих

реакций, обусловленных передачей избыточной энергии от атома к молекуле. Со времени выхода обзорной работы Несмеянова и Борисова⁴ в 1957 г. (а несколько ранее⁵) в отечественной литературе не делалось попыток рассмотреть результаты, достигнутые в этом направлении. В настоящей статье рассматриваются данные недавно опубликованных работ. Особое внимание уделяется теоретической интерпретации результатов. Обзор не является полным отражением всех направлений исследований в химии горячих атомов: главное внимание уделено работам, результаты которых приводят к определенным выводам, касающимся механизма горячих реакций.

В настоящее время химия горячих атомов как раздел высокоэнергетической химической кинетики привлекает к себе все большее внимание. Об этом свидетельствуют две международные конференции, состоявшиеся в 1960 г. в Праге и в 1964 г. — в Вене.

II. НЕКОТОРЫЕ ИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ХИМИИ ГОРЯЧИХ АТОМОВ

1. Возможность применения теории абсолютных скоростей реакций к высокоэнергетическим химическим процессам

Первый вопрос, возникающий при теоретической интерпретации результатов экспериментов в химии горячих атомов, состоит в том, насколько применимы к реакциям высокоэнергетических атомов представления о промежуточном комплексе как переходном состоянии реагирующей системы атом — молекула. Как известно, уравнение Аррениуса — Эйринга

$$k \sim z \cdot \exp[-E/RT] \sim p \cdot z \cdot \exp[-E/RT] \sim \chi p z \exp[-E/RT] \quad (1)$$

(z — число активных столкновений, p — стерический фактор, χ — трансмиссионный коэффициент, $\chi = p\sigma$, p — вероятность перехода между потенциальными поверхностями, σ — коэффициент отражения. Коэффициент отражения связан со скоростью дезактивации в переходном состоянии) можно применить для вычисления констант скоростей реакций при выполнении следующих условий: 1) Реакция $A + BM \rightarrow [AB]M \rightarrow AB + M$ — адиабатическая, т. е. протекает на одной потенциальной поверхности; 2) на поверхности потенциальной энергии имеется область существования активированного комплекса; 3) существует равновесие между реагирующими веществами и комплексами; 4) трансмиссионный коэффициент постоянен и близок к 1.

Несовпадение экспериментальных данных с теоретически рассчитанными значениями скоростей химических реакций объясняется тем, что промежуточные и конечные вещества образуются вначале с неравномерным распределением энергии по колебательным степеням свободы. Колебательно-вращательные неравновесные распределения могут возникать также в результате неупругих ударов второго рода (гашение электронно-возбужденных состояний при столкновениях). Отклонения от «обычной» кинетики наблюдаются в процессах, сопровождающих горение реактивных топлив, быстрых реакций взрыва и т. д.⁶

Наглядное модельное представление химической реакции в виде движения конфигурационной точки по поверхности потенциальной энергии^{7, 8} оказывается несостоятельным при изучении реакций, инициированных ударами быстрых атомов, при которых время взаимодействия много меньше скорости передачи энергии от локального места удара по

молекуле в целом. Отсюда следует, что условия 1—4 вряд ли выполняются в реакциях, инициированных ударами горячих атомов, ввиду резкой неравновесности процесса передачи энергии при столкновении. Теоретические исследования неравновесных процессов в настоящее время находятся в стадии становления^{9, 10}.

Специфика горячих атомов заключается в том, что они приближаются в области энергии химического взаимодействия «сверху», со стороны больших энергий. По мере замедления горячий атом проходит последовательно уровни энергии, пока не попадает в область энергий ниже энергии активации реакции. В обычной кинетике атомы, достигающие «снизу» $E = E_{ак}^T$, — активные атомы — способны вступить в химическое взаимодействие, протекающее на определенной поверхности, соответствующей $E = E_{акт}$. Горячий атом имеет в своем распоряжении набор потенциальных поверхностей (возможно, с облегченным переходом между ними), что значительно затрудняет расчет вероятности химического взаимодействия через модельные представления хода реакции в виде движения конфигурационной точки.

Поскольку взаимодействие горячих атомов с молекулами приводит к стабилизации их в определенных химических формах, то какое-то переходное состояние горячий атом — молекула должно осуществляться.

Цель химии горячих атомов — определение характера этого переходного состояния, энергии, при которой происходит образование связи между горячим атомом и молекулой, и выяснение влияния различных факторов на течение горячей реакции.

2. Реакции возбужденных молекул и процессы передачи энергии возбуждения

Как показано в § 1, представления «обычной» кинетики мало дают для понимания высокой реакционной способности горячих атомов. Но каким бы путем ни образовалась химическая связь горячего атома при столкновении с молекулой, несомненно, что первичная «меченая» молекула оказывается возбужденной. Стабилизация такой молекулы может произойти лишь при рассеянии энергии возбуждения. Наибольшее количество сведений по этому вопросу, особенно в последние годы, дает радиационная химия. Отклонения от закона радиационно-химической аддитивности при радиолизе бинарных систем, обнаруженные в ряде исследований, могут быть объяснены существованием процесса передачи избыточной энергии от первично возбужденных осколков молекул^{11—15}. Анализ экспериментальных данных по «большим» и «малым» отклонениям от аддитивности показал, что в первом случае скорость передачи энергии превышает число столкновений с ингибитором, по крайней мере, в 10 раз (конц. ингибитора $< 0,01$ мол). Очевидно, что происходит «переброс» энергии возбуждения на 50—70 Å за время жизни возбужденной молекулы. Такие процессы могут происходить лишь в условиях перекрытия спектров возбуждения двух компонентов смеси. Это условие можно практически реализовать подбором структурно-химически идентичных веществ.

Если в результате действия излучения на вещество образуются молекулярные ионы, то при условии, что: 1) ингибитор имеет сложную систему уровней (практически непрерывный спектр) в области энергии возбуждения основного компонента; 2) осуществляется прозрачность среды, т. е. уровни возбуждения образующихся при радиолизе молекулярных осколков (в частности, ионов) лежат ниже первого возбужденного электронного уровня основной молекулы, — становится возможным

решение задачи о передаче энергии. Бродский¹³ показал, что вероятность ингибирования определяется уравнением:

$$W = k \cdot N^{2/3} \left(1 + \frac{N^{2/3}}{\omega^2} + \frac{N^{4/3}}{\omega^4} \right) \quad (2)$$

где N — концентрация ингибитора, ω — энергия возбуждения. Имеющиеся экспериментальные данные хорошо согласуются с уравнением (2) в широком интервале концентраций. Поскольку энергию возбуждения не всегда можно точно определить, пользуются другим уравнением, ранее найденным экспериментальным путем:

$$G = k \cdot r^2 = k \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \right)^2 \quad (3)$$

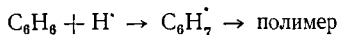
где G — радиационный выход, r — среднее расстояние между молекулами ингибитора, выраженное в числе молекул основного вещества. Уравнение (3) есть первое приближение более общего уравнения (2). Физическая природа явления, описываемого уравнением (2), заключается в существовании механизма передачи энергии, аналогичного сенсibilизированной флуоресценции — безызлучательного электромагнитного перехода¹⁵.

«Малые» отклонения от аддитивности связаны, как полагают, с непосредственной передачей энергии через образование донорно-акцепторного комплекса по схеме: $A^* + B \rightarrow [AB]^* \rightarrow A + B$, причем комплекс распадается на невозбужденные частицы.

Простая передача энергии при столкновении $A^* + B \rightarrow A + B^*$, либо чрезвычайно затруднена, либо вообще не происходит. Этот важный экспериментальный факт был установлен при анализе радиационно-химических выходов в системе циклогексан — бензол и исследовании интенсивности флуоресценции в системах циклогексан — терфенил, бензол — терфенил, циклогексан — бензол — терфенил¹¹. Поскольку основными первичными частицами радиолитического распада являются возбужденные и ионизированные молекулы, то роль бензола в комплексе $[AB]^*$ сводится, как полагают, к следующим процессам: 1) бензол вызывает конверсию электронного возбуждения молекул циклогексана; 2) бензол снимает заряд с молекулы циклогексана, так как потенциал ионизации бензола на 1,8 eV ниже.

С точки зрения образования донорно-акцепторных комплексов можно объяснить и «большие» отклонения от аддитивности, наблюдаемые при незначительных добавках акцептора, предположив существование ассоциатов, состоящих из молекул основного вещества, причем в данном случае столкновение молекулы ингибитора с ассоциатом равносильно столкновению с первоначально возбужденной молекулой.

Однако объяснение результатов радиолитического распада даже такой хорошо изученной системы как циклогексан — бензол, неоднозначно ввиду того, что бензол способен реагировать с тепловыми атомами водорода:



(аналогично ведет себя пиридин в смеси с бензолом¹⁶).

Кроме того, согласно гипотезе Своллоу¹⁷ (основанной на данных Инокути по сечениям взаимодействия электронов с молекулами бензола), излучение может избирательно поглощаться в смеси двух компонентов, что приводит к резкой нелинейности выходов продуктов радиолитического распада от

концентрации. Следовательно, отклонение от аддитивности при радиолизе бинарных систем не может быть достаточным основанием для вывода о существовании такой передачи энергии от первоначально возбужденных молекул, которая влияет на выход продуктов радиолиза.

Если модель Своллоу справедлива, то радиолиз бинарной смеси циклогексан — бензол в газовой фазе при низких давлениях должен дать такой же эффект, как и в жидкой фазе. Так как газофазный радиолиз показал отличие от закономерностей, обнаруженных для конденсированных систем¹⁸, то было высказано сомнение в справедливости гипотезы Своллоу.

Поскольку передача энергии возбуждения предполагает наличие долгоживущих состояний, — а это спектроскопически доказано не было, — некоторые авторы полагают, что отклонение от закона радиационно-химической аддитивности связано с образованием при радиолизе горячих атомов водорода. Энергия атомов водорода, образующихся при радиолизе, составляет от долей eV до 1—3 eV. Такие атомы способны отщеплять водород от органических соединений и нарушать, следовательно, первичное распределение продуктов радиолиза^{19, 20}.

Наиболее целесообразна точка зрения, учитывающая основные обнаруженные эффекты: в зависимости от природы соединений и взаимной концентрации компонентов смеси один из обнаруженных (или предполагаемых) эффектов может играть наибольшую роль²¹.

Процессы стабилизации возбужденных молекул сопровождаются, видимо, и внутримолекулярной передачей энергии. Это доказано опытами по радиолизу алкилбензолов. Выход радикалов из соединений C_6H_5R (R = алкил) меньше, чем из смеси $C_6H_6 + RH$. Это указывает на процесс эффективной передачи энергии из боковой цепи в фенильное кольцо. В то же время анализ продуктов радиолиза алкилбензолов показал, что наиболее склонна к разрыву связь при втором атоме углерода в боковой цепи, т. е. радикал $C_6H_5CH_2$ образуется с наибольшим выходом независимо от длины цепи. Это можно объяснить, предположив существование передачи энергии возбуждения из бензольного кольца в боковую цепь, либо, просто, большей «уязвимостью» α -положения при внутримолекулярной миграции энергии.

В выходах продуктов горячих реакций также наблюдается отклонение от закона аддитивности, что дало возможность предполагать существование процесса передачи энергии от возбужденных меченых продуктов.

3. Замедление горячих атомов (физическая интерпретация)

В настоящее время полагают, что замедление горячих атомов в области энергий, в которой не происходят реакции горячих атомов, подчиняется закономерностям, вытекающим из предположения о столкновении упругих частиц. В таком случае для расчета спектра замедления могут быть использованы уравнения, описывающие процесс термализации нейтронов^{22, 23}.

Доля энергии, оставшаяся у атома отдачи (m) после столкновения с другим атомом (M), равна:

$$E'/E = \frac{m^2 + M^2 + 2mM \cos \vartheta}{(m + M)^2} \quad (4)$$

Минимальная доля

$$\alpha = \left(\frac{m - M}{m + M} \right)^2 \quad (5)$$

Потеря энергии или доля энергии, переданная атому среды, равна:

$$E''/E = \frac{2mM}{(m+M)^2} (1 - \cos \vartheta). \quad (6)$$

Максимально теряется

$$\beta = \frac{4mM}{(m+M)^2}. \quad (7)$$

Здесь ϑ — угол рассеяния в системе центра масс. Степень отклонения от сферического рассеяния может быть оценена из среднего значения косинуса угла рассеяния в лабораторной системе координат ($\overline{\cos \varphi}$):

$$\overline{\cos \varphi} = \int_0^\pi \cos \varphi \cdot \lambda(\vartheta) d\vartheta = \int_0^\pi \frac{(M \cos \vartheta + m)}{\sqrt{m^2 + M^2 + 2mM \cos \vartheta}} \cdot \frac{1}{2} \sin \vartheta d\vartheta \quad (8)$$

где $\lambda(\vartheta) d\vartheta$ — вероятность рассеяния.

В случае замедления атомов отдачи трития в водородсодержащей среде выражение (8) преобразуется к виду (9):

$$\overline{\cos \varphi} = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \frac{y+3}{\sqrt{1+6y+9}} dy, \quad (9)$$

где $y = \cos \vartheta$, $dy = -\sin \vartheta d\vartheta$.

Решение интеграла (9) дает $\overline{\cos \varphi} = 0,9$, т. е. рассеяние атомов отдачи трития в водородсодержащих средах резко анизотропно.

Число столкновений, необходимых для замедления до данной энергии E от начальной E_0 , равно

$$k = \frac{\ln \frac{E_0}{E}}{\xi}, \quad (10)$$

где ξ — логарифмический декремент энергии

$$\xi = \overline{\ln \frac{E}{E'}} = 1 + \frac{\alpha}{1-\alpha} \ln \alpha. \quad (11)$$

Для химического двухкомпонентного соединения или бинарной смеси веществ логарифмический декремент равен

$$\xi = f_1 \xi_1 + f_2 \xi_2 = \frac{N_1 \sigma_1 \xi_1 + N_2 \sigma_2 \xi_2}{N_1 \sigma_1 + N_2 \sigma_2}, \quad (12)$$

где $N_1 \sigma_1$ и $N_2 \sigma_2$ — макроскопические сечения рассеяния, ($N\sigma = \Sigma_s$), N_1 и N_2 — мол. доля, σ — микроскопическое сечение рассеяния, f_1 и f_2 — геометрическая вероятность соударения с первым и вторым компонентами смеси.

Поток горячих атомов, достигших уровня энергии E , определяется выражением (13):

$$n(E) = \frac{q}{\xi E \Sigma_s} \quad (13)$$

(q — число атомов отдачи, генерируемых в см^3 в 1 сек). Выражение (13) справедливо, если $E \ll E_0$, т. е., если атом отдачи совершил, по

крайней мере, несколько соударений с другими атомами. Более точный критерий справедливости применения уравнения (13) заключается в том, чтобы $E < \xi^3 E_0$. В противном случае нужно учитывать то обстоятельство, что функция $n(E)$ испытывает разрывы при $E = \xi^n E_0$, $n = 1, 2, 3 \dots$ (осцилляции плотности столкновений).

Более точное распределение горячих атомов, чем даваемое формулой (13), может быть найдено методом двухгруппового приближения (Плачек, цит. по ²², Темкин, цит. по ¹³). Уравнения при этом получаются весьма громоздкими и только для случая перекрывающихся треков горячих атомов можно получить простые выражения. Однако последнее условие не выполняется для горячих атомов, получающихся по ядерным реакциям.

Уравнение (13) справедливо для замедления атомов отдачи на близких по массе атомов, а также для случая, когда хотят найти значение $n(E)$ вдали от начальной энергии отдачи. При изучении реакций, вызванных горячими атомами, эти условия, как правило, реализуются.

Если горячие атомы претерпевают химические реакции в области энергии от E_2 до E_1 , то из спектра замедлившихся атомов выпадает доля атомов отдачи, равная

$$1 - \exp \left[- \int_{E_1}^{E_2} \frac{p(E)}{\xi} \cdot \frac{dE}{E} \right] \quad (14)$$

где экспонента выражает вероятность избежать горячих реакций в области $E_2 - E_1$, а $p(E)$ — функция возбуждения химической реакции. Последняя зависит от энергии и носит, по-видимому, резонансный характер. Это позволяет применить основные формулы теории замедления нейтронов (4) — (14) не только к случаю замедления через столкновения, но и для вывода уравнений выходов химических реакций горячих атомов.

Теория замедления нейтронов применительно к столкновениям горячих атомов была недавно развита Гардасом и Хзиунгом ²⁴ для случаев изотропного и анизотропного рассеяния при выборе двух потенциалов взаимодействия (столкновения по типу жестких сфер и потенциал Леннарда — Джонса). Показано, что изотропное рассеяние в системе центра масс при выборе потенциалов взаимодействия Леннарда — Джонса достигается только для простых атомных систем ($H + H_2$, $H + He$) и в этом случае, естественно, совпадает с изотропным рассеянием при упругом рассеянии частиц. Для более сложных систем, например для столкновения $H + CH_4$, отклонение от изотропии существенно. Поэтому в реальных системах, где происходит замедление горячих атомов, потеря энергии будет зависеть от энергии.

Если по определению (11), $\xi = \ln \frac{E}{E'}$, то

$$\xi = \int_{\alpha E}^E \ln \frac{E}{E'} \cdot \lambda(E, E') dE,$$

где $\lambda(E, E')$ — функция рассеяния ²⁴. Уравнение (11) получено для случая изотропного рассеяния в системе центра масс, когда вероятность рассеяния

$$\lambda(E, E') = \frac{1}{2} \sin \vartheta d\vartheta.$$

III. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ГОРЯЧИХ АТОМОВ

Общие соображения, изложенные в гл. II, естественно, не решают проблем, стоящих перед химией горячих атомов. Теория кинетики реакций горячих атомов включает много вопросов, каждый из которых еще далек от разрешения (неравновесные процессы передачи энергии при столкновении горячих атомов, диссоциация молекул, функция возбуждения реакции и т. д.). Этим объясняется трудность и неоднозначность интерпретации результатов в химии горячих атомов. За последние годы был достигнут определенный успех в этом направлении. Целевые эксперименты, ставящие своей задачей выяснение роли отдельных факторов, влияющих на выход горячих реакций, исключили в значительной мере неоднозначность и неопределенность результатов.

Наибольшее число работ опубликовано по химии горячих атомов трития, галогенов и углерода в органических системах: Роуланд с сотрудниками (см., например, ²⁵), Вольфганг с сотрудниками (см., например, ²⁶), Виллард с сотрудниками (см., например, ²⁷), Несмеянов с сотрудниками (см., например, ^{3, 28-30}) и Вольф с сотрудниками (см., например, ³¹).

1. Механизм реакции горячих атомов трития

В настоящее время считается твердо установленным, что в реакциях горячих атомов не осуществляется переходный комплекс с равномерным распределением энергии, что следует также из теории неравновесных процессов передачи кинетической энергии при столкновении горячего атома с молекулой. Исключение составляют такие системы, в которых после первичного акта столкновения и передачи энергии осуществляются долгоживущие состояния ($10^{-7} - 10^{-8}$ сек.), достаточные для равномерного распределения энергии по степеням свободы *. Из исследованных сюда относятся такие вещества, как циклопропан ³², циклобутан ³³, непредельные соединения ³⁴⁻³⁶.

Реакции атомов отдачи трития с молекулами, обладающими насыщенными углерод-углеродными связями, как правило, протекают путем прямого, одноступенчатого взаимодействия атома отдачи с отдельными атомами (точнее химическими связями **), причем в этом первичном процессе не принимают участия другие атомы. Их активная роль сводится только к пространственному ограничению при атаке горячего атома.

При таком подходе к механизму реакций горячих атомов становится возможным сравнить результаты экспериментов с расчетом. Основные допущения теории ³⁷ следующие. Из общего числа горячих атомов (N_s) только часть (N_h) вступает в реакции в области энергии $E_2 - E_1$, в которой вероятность химической реакции на удар $p_i(E)$ отлична от нуля:

$$R_{ij} = N_h / N_s = \int_{E_1}^{E_2} f_j p_i(E) \cdot n(E) dE \quad (15)$$

где R_{ij} — выход i -продукта горячей реакции из j -компонента, f_j — вероятность соударения с данным компонентом, $f_j = N_j \sigma_j / \sum N_j \sigma_j$ (N_j — мол. доля j -компонента, σ_j — микросечение соударения), $n(E) dE$ — спектр горячих

* Однако и в этом случае первичный акт не протекает через образование промежуточного комплекса. Здесь осуществляется «псевдо-комплекс», поскольку течение реакции определяется второй, медленной стадией перераспределения энергии.

** Подробнее см. стр. 1616.

атомов (число соударений между E и $E + dE$), $p_i(E)$ — вероятность реакции на одно столкновение с молекулой j -компонента с образованием i -меченого продукта. Очевидно, что в области $E > E_2$ $n(E)$ равно потоку горячих атомов при отсутствии поглощения, т. е. может быть рассчитано по формуле (13): $1/\xi E$ (Σ_s предполагается постоянной величиной). При наличии химических реакций из спектра в области $E_2 - E_1$ «выедаются» атомы, вступившие в химические реакции. Предполагается, что доля атомов, не вступивших в реакции, пропорциональна

$$\exp \left[- \int_E^{E_2} f p(E) n(E) dE \right] \quad (16)$$

[см. уравнение (14)]. Тогда поток горячих атомов при наличии химических реакций равен:

$$n(E) = \frac{1}{\xi E} \left\{ \exp \left[- \Sigma \int_E^{E_2} f p(E) n(E) dE \right] \right\} \quad (17) *$$

(сумма по всем компонентам смеси).

Подстановка уравнения (17) в (15) и разложение в ряд по степеням $\int_{E_1}^{E_2} \frac{p(E)}{E} dE$ приводит к выражению вида:

$$R = 1 - \exp \left[- \frac{f}{\xi} I \right] \quad (18)$$

где

$$I = \int_{E_1}^{E_2} \frac{p(E)}{E} dE \quad (19)$$

Под R подразумевается выход всех продуктов, содержащих атомы отдачи и образованных горячими реакциями. Для выхода индивидуального меченого соединения из двухкомпонентной системы (второй компонент инертный замедлитель — модератор) получается выражение (20):

$$R_{1i} = \frac{f_1}{\xi} I - \frac{f_1^2}{\xi^2} K \quad (20)$$

где

$$I = \int_{E_1}^{E_2} \frac{p_i(E)}{E} dE \quad (21)$$

а

$$K = \int_{E_1}^{E_2} \frac{p_i(E)}{E} \left[\int_E^{E_2} \frac{p(E)}{E} dE \right] dE \quad (22)$$

Здесь $p_i(E)$ — вероятность горячей реакции на одно столкновение горячего атома с молекулой с образованием i -меченого продукта, $p(E)$ — вероятность образования на удар всех меченых продуктов. Если второй ком-

* Интеграл в выражении (17) есть не что иное, как резонансный интеграл в теории замедления нейтронов^{22, 23}; подробнее см.^{28, 33}.

понтент не инертен, то

$$K = \int_{E_1}^{E_2} \frac{p_i(E)}{E} \left[\int_E^{E_2} \frac{f_1 p_1(E) + f_2 p_2(E)}{E} dE \right] dE$$

где $p_2(E)$ — вероятность химической реакции с образованием всех меченых продуктов при соударении с молекулой второго компонента.

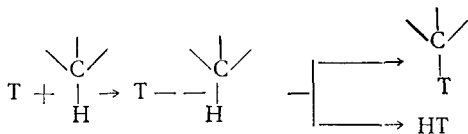
Из (20) следует, что зависимость $\frac{\xi}{f} R_{1i}$ от $\frac{f}{\xi}$ должна представлять прямую линию. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает значение интеграла (21), т. е. вероятность химической реакции с образованием определенного меченого продукта, а наклон дает значение интеграла (22) как вероятности того, что горячий атом войдет в какое-либо химическое соединение вообще.

Изложенная модель была проверена на примере: горячие атомы трития в системе метан — инертные газы. Среднее значение вероятностей горячей химической реакции атомов трития с метаном с образованием CH_3T

$$\overline{p(E)} = I / \ln \frac{E_2}{E_1} \quad (23)$$

оказалось равным 0,12. Величины f и ξ были рассчитаны, исходя из масс атомов и молекул и их размеров в приближении упругой передачи энергии.

Было показано, что механизм упругих столкновений не применим к реакциям горячих атомов трития³⁹. Важным вопросом в связи с этим является следующий: каким образом происходит передача энергии от горячего атома к молекуле, ведущая к химической реакции? Совпадение экспериментальных данных с расчетом по формуле (20) для выхода продукта замещения водорода получается наилучшим⁴⁰, если предполагать столкновение атома трития с массой, меньшей чем масса молекулы метана, но большей, чем масса атомов водорода. Если роль такой «эффективной массы» приписать химической связи между атомами в органических соединениях, то процесс образования меченых по тритию соединений может быть схематически изображен так:



Такой вывод вытекает из следующих экспериментальных фактов: 1) выход продукта, образованного в результате разрыва какой-либо связи, пропорционален общему числу данного типа связи; отношение выходов $\text{HT}/\text{CH}_3\text{T}$ в реакциях горячих атомов трития с карбоновыми кислотами⁴¹ и спиртами⁴² линейно пропорционально отношению: число связей $\text{C}-\text{H}$ /число связей $\text{C}-\text{CH}_3$; 2) реакции атомов отдачи трития не сопровождаются вальденовским обращением⁴³, сохраняется также и изомерная конфигурация^{32, 33, 44}, 3) 90% активности трития распределяется между меченым материнским соединением RT и активным водородом HT . Отношение выходов HT/RT (отщепление/замещение водорода) при реакциях атомов отдачи трития с углеводородами согласуется







с выражением (24):

$$\frac{HT}{RT} = \frac{n}{n_1(1-\Omega) + n_2(1-\Omega)^2 + n_3(1-\Omega)^3} \quad (24)$$

где n — общее число атомов водорода в молекуле, Ω — стерическое затруднение в реакции замещения водорода, n_1, n_2, n_3 — число первичных, вторичных и третичных атомов водорода.

Экспериментальные данные сравниваются с расчетными по формуле (24) в табл. 1²⁶.

ТАБЛИЦА 1
Роль пространственных факторов в реакциях отщепления
и замещения водорода горячими атомами трития

Вещество (углеводород)	Отщепление замещение	
	расчетное отношение	найденное в эксперименте
CH ₄	1	1
C ₂ H ₆	$\frac{1}{1-\Omega} = 1,82$	1,82
	$\frac{1}{1-\Omega} = 1,82$	1,40
	$\frac{10}{9(1-\Omega) + (1-\Omega)^3} = 1,95$	1,95
	$\frac{4}{3(1-\Omega) + (1-\Omega)^2} = 2,05$	2,0
	$\frac{10}{6(1-\Omega) + 4(1-\Omega)^2} = 2,2$	2,0
	$\frac{14}{6(1-\Omega) + 8(1-\Omega)^2} = 2,4$	3,3
	$\frac{12}{9(1-\Omega) + 2(1-\Omega)^2 + (1-\Omega)^3} = 2,1$	2,0

Где Ω — стерический параметр в реакциях замещения; $\Omega = 0,45$ — выбор произведен для согласования расчета с экспериментом в случае этана.

Перечисленные факты дают основание заключить, что горячие атомы трития взаимодействуют со связями между атомами С—Н, причем атака вдоль связи С—Н (точнее под малыми углами; при этом отсутствуют стерические затруднения и выход НТ, следовательно, пропорционален общему числу атомов водорода) приводит к отщеплению водорода в форме НТ, атака в перпендикулярном направлении (точнее под большими углами; стерическое затруднение увеличивается с ростом угла атаки и составляет $\Omega = 0,45$ для первичного водорода) приводит к замещению водорода.

Теория, основные выводы из которой рассмотрены выше, получила название «модели ударов»³⁷. Для газовой фазы эта модель подтверждена на примере атомов отдачи галогенов⁴⁵⁻⁴⁷.

Из модели ударов следует, что определяющими моментами для реакций горячих атомов в газовой фазе являются: пространственное затруднение в подходе к связи, вид функции $p(E)$ и спектр горячих атомов в области E_2-E_1 , где $p(E) > 0$. Величины энергии связи несут существенны с точки зрения «модели ударов».

Модель ударов была развита Вольфгангом для многокомпонентных систем⁴⁸ и в настоящее время может быть основой для построения теории кинетики высокоэнергетических реакций. На примере газозавязных реакций атомов отдачи трития ($^3\text{He}(n, p)\text{T}$) с этаном, бутаном, неопентаном и смесями углеводородов при добавлении модератора показана⁴⁹ справедливость уравнения Вольфганга — комбинации формул (12) и (18)⁴⁸:

$$-1/\ln(1-R) = \xi_p/I + \xi_m/I \cdot \frac{1-f_p}{f_p} \quad (25)$$

где ξ_p — средняя потеря энергии при столкновении трития с молекулой основного компонента, ξ_m — то же, но при столкновении с молекулой модератора — инертного замедлителя, в качестве которого был взят гелий.

Из данных работы⁴⁹ следует, что отношение мольной активности этана к мольной активности неопентана при облучении нейтронами смеси $^3\text{He} + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{нео-C}_5\text{H}_{12}$ увеличивается при уменьшении концентрации этана, т. е. реакционная способность молекул этана в реакции замещения Н на Т возрастает (или неопентана убывает) при уменьшении его концентрации. Тот же эффект увеличения относительной активности тритированного этана достигается при добавлении

в изучаемую смесь (при сохранении молярных соотношений) модератора — гелия. Авторы заключают, что горячие реакции весьма сильно подвержены изменению спектра замедляющихся атомов, причем средние потери энергии при замедлении в идентичных веществах значительно отличаются. Данные о величинах потери энергии при столкновении трития с молекулами этана, бутана и неопентана, а также интегральные вероятности химической реакции с образованием меченых этана, бутана и неопентана в реакциях горячих атомов трития приве-

ТАБЛИЦА 2
Средняя потеря энергии при столкновении горячих атомов трития с этаном, *n*-бутаном, неопентаном. Интегральные вероятности реакций замещения и отщепления водорода горячими атомами трития

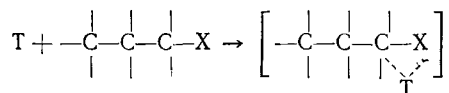
(Условия⁴⁹: 1 см He^3 , 2–4 см O_2 , 1 атм веществ, интегральный поток нейтронов 10^{16})

Углеводород	ξ	I_{RT}	I_{HT}
Этан	3,64	2,1	0,55
<i>n</i> -Бутан	5,05	2,78	0,79
Неопентан	5,8	2,93	0,59

дены в табл. 2 (данные рассчитаны относительно значения ξ_{He} — средней потери энергии тритием при столкновении с гелием, напр. $\xi_{\text{этана}} = 3,64 \xi_{\text{He}}$).

Модель ударов не вскрывает природу явления передачи энергии при столкновении и образования химической связи, т. е. исключается какое-либо переходное состояние, ведущее к горячей реакции. Между тем, химику, конечно, более близка концепция, рассматривающая процесс установления химических связей через переходный комплекс²⁵. Так как нет существенной разницы в выходах меченых по тритию соединений относительно изменения фазового состояния и давления в газовой фазе (т. е. дезактивирующие столкновения после процесса «пометки» не влияют на распределение активности), то такой комплекс должен осуществляться в течение времени не более 10^{-13} – 10^{-14} сек. («комплекс соуда-

рения»), т. е. в течение времени одного-двух колебаний связи:



Распад «комплекса соударения» может определяться энергией связи C—X. Но, видимо, энергия связи не столь существенна. Реакция горячих атомов происходит в области 15 eV— $E_{\text{акт}}$, причем атомы отдачи приближаются «сверху» к величинам энергии, где вероятность реакции имеет наибольшие значения. При этом изменение в величине энергии связи на десятки доли электронвольт не может сильно сказаться на выходе меченого соединения, так как большая часть реакций происходит, как полагают, в области 3—8 eV. Так как реакции отщепления (водорода) происходят при меньших энергиях, чем реакции замещения, что было найдено в опытах по моделированию столкновений атомов и молекул в системе тритий+углеводороды (трیتیевый газ при $t=1200\text{—}1800^\circ$)⁵⁰, то изменение энергии связи C—X должно проявиться в изменении выхода реакции отщепления (в форме HT).

Действительно, Роуланду, автору последней теории, удалось показать, что доля активности трития в форме HT согласуется с энергией связи C—H⁵¹, причем — парадоксальный факт! — неопентан никак не «укладывался» в закономерность, найденную для других углеводородов до тех пор, пока в литературе не появились новые данные по энергии связи C—H в неопентане.

Из опытов Роуланда с сотрудниками⁵¹ следует, что химия горячих атомов трития дает не меньшую точность в определении энергии химической связи, чем обычные приемы «обычной» химии.

В связи с этим можно высказать сомнение в положении теории ударов о конкурирующих реакциях замещения и отщепления водорода особенно для систем, в которых в спектре горячих атомов имеется значительная доля нагретых и «слегка нагретых» атомов. Такие атомы в диапазоне 0,5—3 eV более склонны к реакциям отщепления водорода, и в этой области на выход HT оказывает влияние энергия связи C—H.

По-видимому, нет принципиальных противоречий между «моделью ударов»^{26,37} и «комплексов соударения»²⁵, во всяком случае экспериментальные данные с одинаковым успехом могут быть объяснены с обеих позиций. Рассмотрим пример. Было обнаружено^{39, 53–58} существование

ТАБЛИЦА 3
Изотопный эффект в реакциях горячих атомов трития
с простыми и дейтерированными соединениями (см. ⁵⁸)
а. Реакция отщепления HT или TD

Отношение выходов	Вещество			
	CH ₂ D ₂	CH ₃ CD ₃	смесь CH ₄ +CD ₄	CH ₃ F+CD ₃ F *
HT/DT	1,32±0,01	1,34±0,01	1,28±0,02	1,23±0,05

б. Реакция замещения H и D на T

CH ₃ T/CD ₃ T	CH ₃ TF/CD ₃ TF *	C ₄ H ₉ T/C ₄ D ₉ T **
1,31±0,05	1,33±0,04	1,21±0,05

* Вывод сделан из опытов со смесями CH₃F (или CD₃F) с циклобутаном.

** Вывод сделан из опытов со смесями *n*-C₄H₁₀ (или *n*-C₄D₁₀) с CH₄.

изотопных эффектов в реакциях атомов отдачи трития с простыми и дейтерированными соединениями (табл. 3 и 4): процессы замещения и отщепления водорода атомами трития идут с преимуществом в 30% по сравнению с такими же процессами для дейтерия.

Поскольку потеря энергии при замедлении неодинакова даже для гомологической серии веществ⁴⁹, то для выяснения величин изотопного эффекта ставят опыты по действию горячих атомов трития одновременно в смеси двух веществ так, чтобы спектр замедляющихся атомов был одинаковым⁵⁸. Например, определение выхода CH_2TF из CH_3F и CD_2TF

ТАБЛИЦА 4
Изотопный эффект в реакциях атомов отдачи трития с простым и дейтерированным фтористым метаном (см. ⁴⁰)

Замещение	Выход продуктов из		Н-система D-система
	CH_3F	CD_3F	
H (D)	12,4	10,1	$1,23 \pm 0,02$
F	4,2	3,2	$1,30 \pm 0,02$
H (D), F	2,9	2,1	$1,4 \pm 0,06$
2 H (2 D)	1,3	0,9	$1,4 \pm 0,09$

(Выход дан от общей абсолютной активности трития).

Для реакции отщепления водорода (дейтерия) изотопный эффект $= 1,17 \pm 0,03$.

из CD_3F и расчет отношения $\text{CH}_2\text{TF}/\text{CD}_2\text{TF}$ (табл. 3, а) были проведены при изучении смесей CH_3F и CD_3F с большим количеством циклобутана. Аналогично был определен выход CH_3T и CD_3T из смесей CH_4 + циклобутан, CD_4 + циклобутан. Отношение $\text{CH}_3\text{T}/\text{CD}_3\text{T}$ оказалось равным $1,31 \pm 0,05$ (см. ⁵⁸), что совпадает с отношением $\frac{\text{CH}_3\text{T}/\text{CD}_3\text{T}}{\text{CH}_4/\text{CD}_4}$, полу-

ченным из прямых опытов со смесью $\text{CH}_4 + \text{CD}_4$ ⁵⁶.

С точки зрения модели ударов изотопный эффект, найденный в реакциях атомов отдачи трития

с метаном и дейтерометаном, может быть объяснен различием замедляющих способностей простых и дейтерированных соединений⁴⁰.

Однако каким образом возникает изотопный эффект в реакциях горячих атомов трития с CH_2D_2 ($\frac{\text{HT}}{\text{DT}} = 1,32$), с CH_3CD_3 ($\frac{\text{HT}}{\text{DT}} = 1,34$), в смеси $\text{CH}_4 + \text{CD}_4$ ($\text{CH}_3\text{T}/\text{CD}_3\text{T} = 1,26$), где спектр атомов отдачи одинаков для реакций замещения и отщепления Н и D?

Возможно, играет роль небольшое различие в величинах энергии связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{D}$, но тогда трудно объяснить наличие изотопного эффекта замещения фтора на атомы трития в CH_3F и CD_3F ($\text{CH}_3\text{T}/\text{CD}_3\text{T} = 1,3$ ⁴⁰), где энергия связи $\text{C}-\text{F}$ в обоих соединениях одинакова.

Недавние работы Роуланда с сотрудниками⁵⁷ показали, что в системе $\text{CH}_4 + \text{D}_2$ отношение удельных активностей $\text{DT}/\text{D}_2/\text{CH}_3\text{T}/\text{CH}_4$ не изменяется при изменении соотношения давлений газов в 15 раз. Это указывает на то, что, во-первых, горячие атомы трития не только реагируют с CH_4 в высокоэнергетической области, давая CH_3T , но и эффективно замедляются при столкновении с метаном до низких энергий, которые, однако, выше энергии активации реакции обмена с дейтерием (0,5 eV); во-вторых, кривая $p(E)$ для реакции замещения водорода в метане на горячие атомы трития лежит в более высокоэнергетической области и не пересекается с таковой для реакции $\text{T} + \text{D}_2 = \text{TD} + \text{D}$. Отсюда возникает возможность появления «интегрального» изотопного эффекта, связанного с различной зависимостью вероятностей химических реакций от энергии, которым столь же успешно, как и изменением параметра замедления ξ , можно объяснить различие в выходах продуктов замещения (отщепления) Н и D.

Наглядным изображением динамики столкновения горячих атомов трития с молекулами метана может быть удар «шарика по подушке»⁵⁷,

при котором теряется значительная доля кинетической энергии горячего атома.

В настоящее время установлено, что величина средней потери энергии на соударение резко меняется в области химического взаимодействия^{49, 57}. О соответствующем теоретическом подходе к этому вопросу уже упоминалось (см. II, 3).

Важность изучения изотопных эффектов в реакциях горячих атомов трития связана с тем, что благодаря этому может быть вскрыт механизм образования связей в реакциях высокоэнергетических атомов с молекулами. Интересно выяснить, что является определяющим фактором в появлении изотопных различий замещения водорода и дейтерия на тритий: процесс замещения при ударе или вторичный процесс установления связи после вылета водорода и дейтерия, т. е. важна реакция



или реакция рекомбинации радикалов в непосредственной близости:



Предполагается, что ответ может быть получен при исследовании выходов H и D замещения на тритий в CH_2D_2



Если основную роль играет процесс прямого замещения, то выход реакции (3) должен быть на 30% выше выхода реакции (4) (так как замещение водорода на 30% предпочтительнее замещения дейтерия). Если основную роль играет вторичный изотопный эффект (реакция рекомбинации в непосредственной близости), то реакция (4) должна идти с преимуществом в 10% относительно (3), так как при рекомбинации радикалов в непосредственной близости друг от друга важную роль играет «инерционный механизм» замещения, а именно: скорость рекомбинации тем больше, чем меньше масса фрагмента (см., IV, 7). В настоящее время, однако, еще не преодолены технические трудности разделения продуктов реакций (3) и (4).

В заключение этого раздела отметим следующее обстоятельство. Величина изотопного эффекта, полученная при реакциях атомов отдачи трития с простыми и дейтерированными соединениями, составляющая, в среднем, 1,3—1,4 (H-система/D-система), весьма близка к отношению нулевых частот колебаний связей C—H и C—D (в предположении равенства силовых констант)

$$\nu_{C-H}/\nu_{C-D} = \sqrt{\frac{f}{m_H}} / \sqrt{\frac{f}{m_D}} = \sqrt{2} \approx 1,4$$

Такое отношение констант скоростей химических реакций замещения водорода и дейтерия получается, если в переходном комплексе размер связи при замещении не меняется⁵⁹. При полностью разорванной связи в переходном комплексе кинетический изотопный эффект приобретает максимальное значение, равное 18. В обычных химических реакциях замена водорода на дейтерий приводит к уменьшению скорости реакции в 3—8 раз, что свидетельствует о значительной деформации связи при реакции⁵⁹. Из проведенного сравнения можно заключить, что «переход-

ное состояние» при горячей реакции носит характер локального удара по связи C—H в течение времени $\sim 10^{-14}$ сек., за которое длины связей C—H и C—D не успевают измениться. Кинетика горячих реакций есть, следовательно, крайний случай кинетики обычных химических реакций.

Ценные сведения о механизме реакций горячих атомов могут дать эксперименты по моделированию атом-молекулярных столкновений. Первые опыты в этом направлении с нагретыми до 1800° тритиевыми атомами, бомбардирующими мишень циклопропана, показали⁵⁰, что процессы замещения водорода происходят в более высокоэнергетической области, чем процессы отщепления. Это может изменить наши представления о кинетике реакций горячих атомов, в частности, заключение о механизме возникновения изотопного эффекта. Увеличение замедляющей способности среды должно привести к увеличению доли реакций отщепления водорода (кинетический изотопный эффект должен при этом возрастать).

2. Реакции горячих атомов галогенов

Энергия атомов отдачи галогенов, получившихся по (n, γ) реакции, составляет от нескольких десятков до сотен eV. Часть атомов, по-видимому, может при первых же столкновениях вступать в химические реакции со средой. В связи с этим важное значение приобретает химическое состояние атомов отдачи, претерпевших ядерную реакцию. Методом сбора атомов отдачи в газовой фазе показано⁶⁰, что атомы после (n, γ) реакции могут оставаться в метастабильном состоянии, которое приводит после процесса внутренней конверсии к заряженным атомам. Процесс нарастания заряда происходит после того, как атом покинул материнскую молекулу. Более детально процесс описывается следующим образом. Большая часть энергии возбуждения ядра после ядерной реакции теряется путем испускания γ -квантов (несколько γ -квантов с $\sim 1-3$ MeV)*. Остальная часть теряется путем низкоэнергетических переходов, сопровождаемых внутренней конверсией. Время жизни уровня с $E > 1$ MeV составляет 10^{-14} сек; время жизни переходов с малыми энергиями лежит в интервале $10^{-12} - 10^{-5}$ сек. После вылета γ -кванта, например с $E \sim 1$ MeV, атом покидает молекулу и спустя 10^{-13} сек. останавливается, сдвинувшись на несколько молекулярных диаметров. Следовательно, горячие реакции, инициированные частью энергии возбуждения ядра после захвата нейтрона, происходят до того, как наступает процесс лавинного нарастания заряда в результате конверсии мягких γ -квантов. Эти выводы подтверждаются многими экспериментальными фактами, в частности данными о долях заряженных атомов (индия и марганца) после (n, γ) реакции. Эти доли не зависят от исходной формы, облучаемой нейтронами, составляя 40—60%. Значит, процесс накопления положительного заряда на атоме происходит за время более длительное, чем время, необходимое для разрыва связи и нескольких первых соударений. Векслером и Дэвисом найдены доли заряженных атомов после (n, γ) реакции: для ^{82}Br — 25%, для ^{80}Br — 12%, для ^{38}Cl — 21%, для ^{128}I — 50%^{62, 63}. Средний заряд ионов отдачи найден равным +10 (для ^{80}Br). Отмечена также интенсивная перезарядка положительных ионов отдачи ^{80}Br , причем сила тока получившихся отрицательных ионов возрастает с увеличением плотности среды.

* Грошевым показано, что доля энергии возбуждения ядра, высвечиваемая фотонами с $E > 0,5$ энергии связи нейтрона (α), близка к 80—100% только для атомов с магическими числами нейтронов и протонов. Как правило, для тяжелых атомов $\alpha = 20-30\%$; для хлора — 30%, серы — 70%, фосфора — 60%⁶¹.

Определение доли положительных атомов после радиационного захвата нейтрона методом сбора ионов отдачи очень несовершенно. Вероятность потери энергии путем конверсии возрастает как z^3 , в то время как опыты с разными атомами отдачи дают примерно одинаковую долю заряженных атомов⁶⁰.

Из предыдущего следует, что «горячая химия» тяжелых атомов отдачи должна учитывать возможность двухкратного вхождения радиоактивных атомов в соединения: первый раз — в результате отдачи от жестких γ -квантов захвата, второй раз — в результате конверсии мягких γ -лучей захвата и следующих за ней процессов образования заряда на атоме: внутримолекулярной передачи заряда — образования молекулярного иона — диссоциации молекулярного иона — образования иона отдачи — химической реакции иона отдачи.

Зюсс⁶⁴, а затем Либби⁶⁵ показали, что на разрыв химической связи в двухатомной молекуле идет часть энергии отдачи, зависящая от соотношения масс атома отдачи и второго атома. Энергия возбуждения, затрачиваемая на работу диссоциации, находится из разности кинетической энергии атома отдачи и кинетической энергии движения центра тяжести молекулы:

$$E_{\text{возб}} = E_m - E_M = p^2/2m - p^2/2(m+x) = E_m \cdot \frac{x}{M} \quad (26)$$

x — масса второго атома, M — масса молекулы, $M = m + x$, m — масса атома отдачи, p — импульс атома отдачи. Условие разрыва связи в результате эффекта отдачи имеет вид:

$$E_{\text{отд}} \cdot \frac{x}{M} > \nu \quad (27)$$

ν — энергия химической связи.

Гордас⁶⁶ получил расчетные формулы для условия вылета атомов отдачи из молекул с учетом масс атомов, межатомных расстояний и углов между связями в многоатомных молекулах. Однако для получения оценочных данных в случае многоатомных молекул можно пользоваться уравнением (26) и неравенством (27), полагая x равным массе остатка молекулы. Ошибка при этом составляет 15—20%. Тщательные эксперименты по нахождению долей неразорвавшихся связей при (n, γ) реакции показали, что они составляют примерно 0,3—1% и хорошо совпадают теоретическими оценками. Можно полагать поэтому, что после (n, γ) реакции химическая связь разрывается почти во всех случаях. Однако иногда наблюдаются резкие отклонения от этой закономерности. Для разрыва связи в молекуле HBr, согласно уравнению (27), атом отдачи брома должен иметь не менее 312 eV кинетической энергии. Из приближенного расчета спектра атомов отдачи брома⁶⁷ следует, что 85% всех атомов брома имеют энергию отдачи меньше энергии диссоциации. Однако первые опыты Зюсса^{64, 68}, а затем тщательно поставленные эксперименты в газовой фазе других исследователей⁶⁹ показали, что только ~10% активности ⁸⁰Bг после реакции (n, γ) в смеси HBr + C₂H₂ (с низким парциальным давлением HBr) остается в форме H⁸⁰Bг, в то время как следует ожидать удержание H⁸⁰Bг порядка 85%. Это указывает на большую степень конвертированности γ -лучей после (n, γ) реакции, следствием чего является образование ионов отдачи, которые покидают исходные молекулы в результате кулоновского отталкивания. Открытие существования ионов отдачи сыграло важную роль в постулировании ионно-молекулярных горячих реакций, благодаря которым удалось

объяснить некоторые факты, в частности существование изотопных эффектов при (n, γ) реакциях ^{80}Br . Но не всегда образованием положительно заряженных ионов отдачи можно объяснить экспериментальные данные. Так, при изомерном переходе $^{80m}\text{Br} \rightarrow ^{80}\text{Br}$ коэффициент внутренней конверсии равен 90—100%, т. е., по крайней мере, 90% атомов ^{80}Br должны покинуть молекулы H^{80m}Br в результате изомерного перехода. Опыты показали⁷⁰, что выход H^{80}Br из H^{80m}Br составляет 25%. Если в случае (n, γ) реакции кинетической энергии нехватает для разрыва связи в молекулах HBr , и вылет атомов брома можно объяснить образованием ионов отдачи в результате конверсии γ -лучей захвата, то по каким причинам в случае изомерного перехода в H^{80m}Br , где γ -лучи конвертированы — на 100%, доля неразорвавшихся связей больше в 2,5 раза? Одно из возможных объяснений может быть основано на разной величине заряда ионов после (n, γ) и изомерного перехода (и. п.). Действительно, средний заряд ионов отдачи брома-80 после (n, γ) реакции оказался равным +10, а после и. п., по расчетам Купера⁷¹, он составляет +4,7. Расчеты, проведенные Маги⁷², показали, что молекулы HBr^{+z} устойчивы вплоть до $z=+4$, чем можно объяснить тот факт, что значительная доля активности ^{80}Br после и. п. найдена в форме бромистого водорода.

Масс-спектрометрические данные подтверждают предположение об образовании быстродвигающихся ионов, возникающих при диссоциации многократнзаряженных молекулярных ионов. Приблизленно кинетическая энергия осколков может быть оценена, исходя из разности потенциалов ионизации ионизированной молекулы и осколочных ионов. Как показал Купер⁷¹, время передачи заряда с K -оболочки на валентную равно 10^{-12} сек. За это время атом в молекуле совершит 10—100 колебаний, т. е. имеется значительная вероятность внутренней передачи заряда с образованием молекулярных ионов. Относительная кинетическая энергия ионов $^{80}\text{Br}^{+}$ из соединения $\text{CH}_3^{80m}\text{Br}$ в 10 раз больше, чем из H^{80m}Br (исходя из равного распределения заряда по молекуле). Этим можно объяснить тот факт, что доля неразорвавшихся связей в $\text{CH}_3^{80m}\text{Br}$ после и. п. значительно меньше, чем в H^{80m}Br (3—7%)⁷⁰.

Можно констатировать, что кинетическая энергия ионов отдачи после и. п., а также в результате конверсии мягких γ -лучей захвата, зависит от энергии, степени конвертированности γ -лучей, соотношения масс атома отдачи и остальной части молекулы, и от величин ионизационных потенциалов молекулярных и осколочных ионов. В газовой фазе доля неразорвавшихся связей составляет несколько процентов, но в жидкой фазе эта доля достигает ~15% (например, выход $\text{CHBr}_2^{80}\text{Br}$ из $\text{CHBr}_2^{80m}\text{Br}$ составил 13% в жидкой фазе в присутствии значительных количеств элементарного брома⁷³). Это может быть связано с «клеточным» эффектом, удерживающим ион отдачи в непосредственной близости от молекулярного остатка, или с процессом межмолекулярного отвода заряда от молекулярных ионов, облегчающим «выживаемость» молекулы.

Известно, что атомы отдачи брома и иода, инициированные различными ядерными процессами, дают одинаковое распределение активности по продуктам. В то же время первоначальное распределение атомов после, например, (n, γ) реакции и изомерного перехода различно: (n, γ) реакция сообщает атому кинетическую энергию, изомерный переход — заряд. Можно полагать, в свете вышесказанного, что одинаковое поведение атомов после (n, γ) реакции и и. п. вызвано одними и теми же причинами. Одна из них заключается в том, что конверсия γ -лучей после (n, γ) реакции приводит к заряженным ионам отдачи, поведение которых, следовательно, не будет отличаться от атомов, возникших при и. п., при котором коэффициент внутренней конверсии велик. Другая причина

одинакового поведения атомов, получившихся по разным ядерным реакциям, основывается на обратном предположении о нейтрализации заряженных атомов, в результате чего спектры атомов отдачи в области химического взаимодействия могут не отличаться друг от друга. Первая точка зрения приводит к постулированию важной роли ионно-молекулярных реакций (подробнее см. ⁸⁰), вторая — к гипотезе, отдающей предпочтение роли кинетической энергии в горячей реакции ^{28, 74, 75}.

Существует третья точка зрения на источник высокой активности горячих атомов. Предполагается, что независимо от первичных процессов атомы получают со значительной энергией электронного возбуждения. Поэтому следует, как полагают, говорить о химии «горячих орбитальных электронов» ⁷⁶.

Наконец, по-прежнему правомочной остается точка зрения, уделяющая основное внимание радикальным реакциям атомов отдачи с фрагментами, образованными на пути движения и в результате радиационного нарушения, создаваемого электронами Оже после процесса конверсии ^{27, 77}. Принципиально новый подход к объяснению результатов по химии горячих атомов в органических средах выдвинул Шоу ⁷⁸, показавший расчетами влияние локального давления, создаваемого горячим атомом в зоне замедления, на выход меченых продуктов. Рассмотрим кратко экспериментальные данные, приводящие к существованию различных взглядов на механизм горячих реакций.

а. Ионно-молекулярный механизм

В реакциях атомов отдачи ⁸⁰Bg и ¹²⁸I с метаном в газовой фазе с добавками инертных газов ^{45–47} было установлено, что выход меченых продуктов хорошо согласуется с уравнениями кинетической теории ударов Вольфганга (см. III, 1), что подтверждает предположение о реакциях нейтральных, невозбужденных горячих атомов, обладающих избытком кинетической энергии. Заметное отклонение от уравнений кинетической теории было найдено в случае исследования действия нейтронов на смесь $I_2 + CH_4 + Xe$ и объяснено передачей заряда от атомов ¹²⁸I (50% которых получается заряженными после (n, γ) реакции) в состоянии ¹D₂ к ксенону, оказывающему, таким образом, тушащее действие *.

Реакция возбужденных ионов отдачи иода с ксеноном будет заметно конкурировать с ионно-молекулярной реакцией вхождения иода в метан. Отсюда была найдена доля ионов отдачи ¹²⁸I после (n, γ) реакции ($23 \pm 3\%$). На долю истинно горячих реакций (подавляемых только модераторами — инертными разбавителями — He, Ne, Ar) приходится $18 \pm 2\%$. Остальные 11% всех реакций атомов иода связаны с процессами взаимодействия с метаном заряженных ионов ¹²⁸I в p -состояниях с энергией возбуждения $E < 1,7$ eV, на которые добавки ксенона не влияют. Исследование горячей реакции атомов отдачи ⁸⁰Bg в метане в тех же условиях показало влияние только кинетической энергии на выход продуктов, несмотря на то, что частично атомы ⁸⁰Bg получают заряженными после (n, γ) реакции. При изомерном переходе в системе $^{80m}BrBg + CH_4$ выход $CH_3^{80}Br$ меньше, чем при (n, γ) реакции ($6,8 \pm 0,8\%$ и $12,0 \pm 1\%$ соответственно) ⁷⁹.

Авторы объясняют этот результат большей кинетической энергией после (n, γ) реакции. Однако возможно другое: если атомы отдачи ⁸⁰Bg образу-

* В нормальном состоянии невозможен процесс передачи заряда: ионизационный потенциал иода (10,4) меньше ксенона (12,1). Энергия возбуждения уровня ¹D₂ равна 1,7 eV. Передача заряда происходит с этого уровня.

ются в метастабильном состоянии с достаточным временем жизни (больше времени жизни между соударениями в газовой фазе), то после первого вхождения в молекулу метана только часть их покидает образовавшуюся молекулу в результате конверсии γ -лучей. Эти атомы, по-видимому, имеют такую же вероятность реакции с метаном, как и атомы ^{80}Br из Br^{80m}Br . Учитывая это, следует ожидать несколько больший выход $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$ после (n, γ) реакции по сравнению с процессом и. п. Аналогичный процесс должен происходить с атомами отдачи изотопа ^{82}Br , у которого найден 6,2-минутный изомер^{*77}. Остается открытым вопрос: каков источник высокой реакционной способности атомов брома и иода после ядерной (n, γ) реакции? Возможно, что кинетическая энергия играет основную роль: при образовании заряда $+5$ на атоме иода в молекуле CH_3I его кинетическая энергия после разрыва связи C—I составляет $\sim 9\text{ eV}^{77}$, что, конечно, вполне достаточно для реакции замещения водорода в метане. Однако, согласно расчетам, после замещения водорода в метане на атом ^{128}I молекула $\text{CH}_3^{128}\text{I}$ будет обладать слишком большой энергией, чтобы стабилизироваться (подробнее см.⁸⁰). В связи с этим ионно-молекулярный механизм образования $\text{CH}_3^{128}\text{I}$ в реакциях атомов отдачи ^{128}I с метаном предпочтительнее.

Это подтвердилось в дальнейших исследованиях (n, γ) реакции в системе $\text{I}_2 + \text{CH}_4$ с добавками иодистых алкилов, окиси азота и бензола⁴⁷. Выход $\text{CH}_3^{128}\text{I}$ при облучении газофазных систем нейтронами быстро падал при добавлении иодистых алкилов, что может быть объяснено передачей заряда к RI , имеющим меньший, чем иод, потенциал ионизации, или тепловой ионно-молекулярной реакцией $\text{I}^+ + \text{RI} \rightarrow \text{I}_2^+ + \text{R}$, которая также наблюдалась в масс-спектрометрических исследованиях. Поскольку атомы иода не реагируют с окисью азота, то ингибирование реакции образования $\text{CH}_3^{128}\text{I}$ добавками NO связано с передачей заряда к окиси азота. В рамках ионно-молекулярной модели реакций горячих атомов находит объяснение факт малого выхода (2—4%) иодистых алкилов, меченых по ^{128}I , при облучении нейтронами газовых смесей $\text{I}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$, $\text{I}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$ и др. Алканы, кроме CH_4 , способны снимать заряд с ионов иода, находящихся в состояниях $^1\text{D}_2$, $^2\text{P}_1$ и $^3\text{P}_0$. Действительно, добавление этана к смеси $\text{I}_2 + \text{CH}_4$ вызывает ингибирование реакции образования $\text{CH}_3^{128}\text{I}^{47}$.

Гипотеза о ионно-молекулярных реакциях горячих атомов оказалась полезной при объяснении результатов исследования химических последствий β -распада в жидкофазных системах: $^{132}\text{TeCl}_4(^{132}\text{Te} \rightarrow ^{132}\text{I}) + ^{132}\text{I} + \text{C}_3\text{H}_7\text{X} + \text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{TeCl}_4 + \text{C}_3\text{H}_7\text{I} + \text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ ($\text{X} \equiv \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). Энергия отдачи атомов иода, получающихся при β -распаде теллура, мала (0,5 eV) и не может обеспечить протекание химических реакций. Авторы⁸¹ обнаружили увеличение удельной активности $\text{C}_3\text{H}_7^{132}\text{I}$ в присутствии бензола, что связано, по их мнению, с передачей заряда от пропилиодида к молекулам бензола. Образование же пропилиодида трактуется в этой работе как взаимодействие ионов $^{132}\text{I}^+$ с дипольными молекулами $\text{C}_3\text{H}_7\text{X}$, причем выход продукта замещения X на ^{132}I , в первом приближении, пропорционален дипольному моменту $\text{C}_3\text{H}_7\text{X}$. Так как спектры заряженных осколков, образованных при изомерном переходе и при облучении рентгеновскими лучами с $E = 40\text{ keV}$, сходны⁸², то возникает мысль о том, что не только в химии атомов, получающихся при и. п., но и в радиационной химии имеют дело с горячими ионами, образующимися при «кулоновском взрыве» многозарядных молекулярных ионов.

* Образуется в 90% случаев захвата нейтрона. E (и. п.) = keV. Почти все γ -кванты конвертированы (цит. по ²⁷ и ⁷⁷).

б. Кинетическая теория горячих реакций атомов отдачи галогенов

Часть экспериментальных данных подтверждает мысль о том, что атомы отдачи перед тем, как они вступают в химические реакции, нейтрализуются и дезактивируются. Таким образом, можно полагать, что атомы отдачи получают в основном состоянии. Считая, что реакционная способность таких атомов целиком определяется их кинетической энергией, можно вывести уравнения, допускающие возможность экспериментальной проверки. Для реакций в газовой фазе таковыми могут быть уравнения Вольфганга (напр., (20)). Милман^{74, 75} и Несмеянов с сотрудниками²⁸ применили эти уравнения для конденсированной системы. Если предположить, что для конденсированных систем хорошим приближением служит модель упругих столкновений (поскольку «клеточный эффект» способствует быстрым реакциям рекомбинации радикалов, расположенных в непосредственной близости друг к другу), то уравнение (20) примет вид:

$$R \simeq \frac{\varepsilon}{v\xi} \cdot \ln \frac{E_0}{v} \cdot f \quad (28)$$

где ε — энергия выхода из ячейки, E_0 — начальная энергия отдачи, $v = v' \cdot \frac{M}{M-m}$, v' — энергия химической связи C—Br, M — масса молекулы, m — масса атома брома. f — как и раньше, геометрическая вероятность соударения. Уравнение (28) может быть получено также простым решением резонансного интеграла теории замедления нейтронов в предположении механизма упругой передачи энергии при столкновении²⁸.

Для смеси веществ

$$R \simeq f \cdot \frac{\varepsilon}{v\xi} \ln \frac{E_0}{v} = \frac{N\sigma}{\Sigma N\sigma} \cdot \frac{\varepsilon}{v\xi} \ln \frac{E_0}{v} \quad (29)$$

где N — молярная доля исходного соединения в смеси со вторым компонентом. Из (29) следует, что выход меченого соединения, образованного упругим ударом, линейно зависит от молярной доли, помноженной на фактор $1/\xi$. Действительно, при разбавлении C_2H_5Br хлорметанами, найденные значения в выходе $C_2H_5^{82}Br$ (при облучении смесей нейтронами) хорошо совпали с расчетными, согласно формуле (29):

$$R = \frac{\varepsilon}{v} \ln \frac{E_0}{v} \cdot \frac{1}{\xi} f = \text{const} \frac{4r_{Br}^2 N}{4r_{Br}^2 N + (1-N)(r_{Br} + r_{Cl})^2 \cdot n\xi_{Cl}}$$

где σ — сечение соударения, ξ_{Cl} — логарифмический декремент для соударения бром-хлор, r_{Br} и r_{Cl} — ковалентные радиусы брома и хлора, n — число атомов хлора в молекуле хлорметана. Зависимость R от f/ξ оказалась линейной в полном согласии с предположением о механизме упругой передачи энергии²⁸. Шоу с сотрудниками⁸³ показали, что результаты химических реакций горячих атомов брома в жидкой фазе в системе $RBr + Br_2$ могут быть интерпретированы в рамках модели протекания реакций упругих столкновений.

Для описания процесса замещения атомов водорода на горячие атомы тяжелых элементов можно применить модель неупругих столкновений, предполагающую существование зависимости выхода от доли энергии, переданной при неупругом ударе по молекуле в целом, $M/(M+m)$ ²⁸. Пороговое минимальное значение кинетической энергии атома отдачи брома, при которой еще возможно замещение водорода, оценивается

в 6 eV. Трудности возникают при оценке верхнего предела значения энергии атома отдачи в процессе замещения атома водорода в молекулах. Ее можно определить лишь приближенно, ~ 10 eV. Минимальная кинетическая энергия, необходимая для осуществления реакции упругого столкновения, равна для C_2H_5Br 12 eV. Исходя из этих соображений, можно построить приближенный ход сечений упругого и неупругого столкновений, ведущих к горячему и надтепловому замещению атомов на горячие атомы ^{82}Br (рис. 1). Эксперименты по изучению реакций атомов отдачи галогенов проводят в настоящее время с учетом повторной ионизации меченого соединения, образовавшегося на первой стадии горячей реакции. У атомов ^{18}F , получившихся по фотоядерной (γ, n) реакции, есть уровни возбуждения 1,13 и 0,94 MeV, время жизни которых $\sim 10^{-10}$ сек.⁸⁴ Так

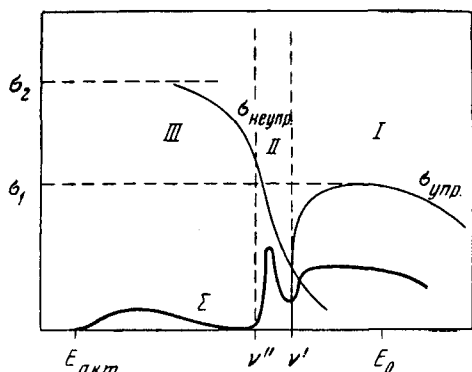
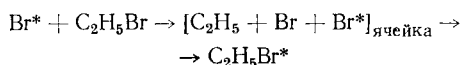


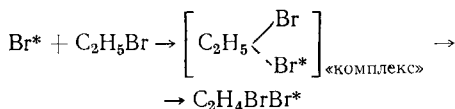
Рис. 1. Зависимость вероятности химических реакций атомов отдачи брома с молекулами бромалкилов. $\sigma_{упр}$ — сечение упругого рассеяния. $\sigma_{неупр}$ — сечение неупругого рассеяния, $p(E)$ — вероятность реакций на одно столкновение, Σ — сечение горячей реакции, равное

$$p_{упр} \cdot \sigma_{упр} + p_{неупр} \cdot \sigma_{неупр}. \quad (p_{упр} = \varepsilon/v)$$

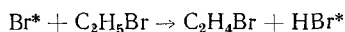
В области I идет реакция, вызванная процессом упругой передачи энергии:



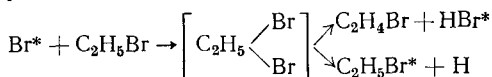
В области II неупругий удар по молекуле в целом приводит к замещению водорода:



В области III идет реакция «обычной» химии:



Возможно, что ходы сечений в области II и III перекрываются, и реакции отщепления и замещения водорода являются конкурирующими, различаясь только величинами вероятностей



инертные газы + акцепторы радикалов, обработанные с точки зрения кинетической теории Вольфганга, показали⁸⁴, что потеря энергии при соударении фтора с атомами и молекулами превышает потерю, рассчитан-

ную, ведущих к горячему и надтепловому замещению атомов на горячие атомы ^{82}Br (рис. 1). Эксперименты по изучению реакций атомов отдачи галогенов проводят в настоящее время с учетом повторной ионизации меченого соединения, образовавшегося на первой стадии горячей реакции. У атомов ^{18}F , получившихся по фотоядерной (γ, n) реакции, есть уровни возбуждения 1,13 и 0,94 MeV, время жизни которых $\sim 10^{-10}$ сек.⁸⁴ Так как изменение давления в системе CF_4^+ инертные газы не привело к иному распределению активности ^{18}F , то, следовательно, атомы ^{18}F образуются после (γ, n) реакции в основном состоянии.

Так как энергия отдачи атомов ^{18}F после (γ, n) реакции составляет $\sim 10^5$ eV, то в процессе замедления они могут ионизироваться и, следовательно, все-таки попасть в область химического взаимодействия в заряженном состоянии. Этот вопрос изучался специально⁸⁴. Из значений энергии атомов фтора, при которых процессы ионизации достигают максимальной величины, рассчитанной по формуле:

$$E = \frac{1}{2} m \left(\frac{\Delta E \cdot a}{h} \right)^2 = 2700 (\Delta E)^2 \text{ eV}^*$$

следует, что ионизационные процессы достигают максимума при энергиях больших, чем нейтрализационные, и при $E < 10^2$ все атомы — нейтральны. Результаты по химическому действию горячих атомов фтора в системе CF_4^+

* ΔE — ионизационный потенциал, a — размер атома, $7 \cdot 10^{-8}$ см, m — масса атома фтора.

ную в предположении упругой передачи энергии. При соударении фтора с аргоном должно теряться 0,7 кинетической энергии. Эксперимент дает 0,94. При сравнении расчета с экспериментом для случая соударения с молекулой CF_4 расхождение еще больше: расчет дает величину $\xi=0,36$, эксперимент $1,47 \pm 0,28$ (по отношению к потере энергии при соударениях фтора с гелием). Вероятность химического взаимодействия фтора с CF_4 мала: интегральная вероятность образования CF_3^{18}F в 16 раз меньше средней потери энергии при соударении с CF_4 без образования химической связи. Вероятность замещения двух атомов фтора с образованием радикала CF_2^{18}F такая же, как вероятность замещения одного атома с образованием CF_3^{18}F , что не объяснимо с энергетических позиций, так как замещение двух атомов требует затраты энергии на 4 eV больше.

Значительная часть исследований, проводимых в настоящее время, показывает, что уравнения кинетической теории Вольфганга помогают понять процессы потери энергии при замедлении горячих атомов и дают численные значения доли энергии, теряемой при соударениях с молекулами. Различные молекулы могут быть сравнены друг с другом по их замедляющей способности, которая оказывается различной даже для гомологического ряда веществ. Из уравнений кинетической теории могут быть рассчитаны интегральные вероятности химических реакций горячих атомов, которые оказываются на несколько порядков выше обычных тепловых реакций. Дальнейшим шагом в развитии теории механизма реакций может быть определение аналитического вида функции $p(E)$ — вероятности химической реакции на одно столкновение — и сравнение расчетов с экспериментом. Возможно, что ценные сведения о «функции возбуждения химической реакции» дадут исследования взаимодействия атомов с молекулами в пересекающихся молекулярных пучках.

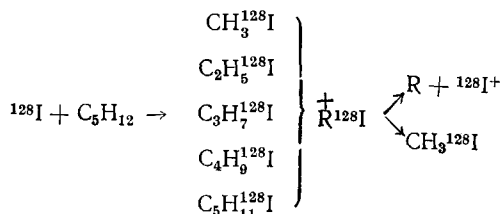
в. Радиационный механизм

Широкий спектр продуктов, образующихся в реакциях атомов отдачи галогенов, дал возможность Вилларду с сотрудниками^{85, 86} постулировать положение об образовании «грозди радикалов» в зоне замедления горячего атома, в результате «хаотической рекомбинации» которых образуются меченые продукты. Такой подход, однако, не может объяснить ряд фактов, в том числе значительный выход меченых продуктов при проведении экспериментов в газовой фазе. Так, атомы отдачи йода в метане дают 50% выхода $\text{CH}_3^{128}\text{I}$, атомы отдачи брома $\sim 14\%$ $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$, хлора 27%, трития $\sim 30\%$ CH_3T . В то же время имеется ряд данных, объяснить которые можно лишь с радиационных позиций «хаотической фрагментации» молекул на радикалы. Например, найдено, что выход $\text{C}_2\text{H}_5^{128}\text{I}$ после (n, γ) реакции в 1,4%-ном растворе $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ в пентане составляет 41%²⁷, в то время как облучение нейтронами смеси I_2 (0,25 мол.) с пентаном дает выход $\text{C}_2\text{H}_5^{128}\text{I}$ только 18%. Эти данные находят объяснение в «авторадиационной модели»: расстояние между молекулами $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ в растворе меньше зоны нарушений, производимых электронами конверсии мягких γ -лучей захвата нейтрона.

Энергия электронов, испущенных ^{128}I , различна. Конверсионный K -электрон имеет, видимо, несколько десятков keV энергии, часть электронов обладает энергией, равной $K-L$ -переходу без энергии связи L -электрона, т. е. около 20 keV; часть электронов испускается с несколькими keV энергии. Электроны создают радиационные нарушения (ионизация и возбуждение) среди молекул, расположенных вблизи замедлившегося атома отдачи ^{128}I . Линейная передача энергии электронами с энергиями 0,1; 1; 10 и 20 keV, равна 3,3; 1,2; 0,23 и 0,13 eV на 1 Å (цит. по²⁷).

Таким образом, атом отдачи ^{128}I , покинувший материнскую молекулу после вылета γ -квантов захвата, оказывается после замедления в центре зоны нарушений, произведенных электронами конверсии и рентгеновским характеристическим излучением. Многократно затяженные атомы иода быстро нейтрализуются и в дальнейшем рекомбинируют с окружающими радикалами (в том числе и с радикалами материнского соединения), образовавшимися в результате действия электронов Оже.

Возможно, что процесс пометки ^{128}I происходит сложнее, чем предполагается. Нужно учесть двухкратное вхождение атомов иода в органические соединения: вначале атомы отдачи иода замещают атомы водорода и группы атомов в пентане, затем происходит конверсия и образование ионов отдачи иода, которые вновь вступают в реакцию. Ниже дана схема реакции (5) в соответствии с этим предположением:



Ионы ^{128}I вновь могут вступать в ионно-молекулярные реакции $^{128}\text{I}^+ + \text{C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{R}^{128}\text{I}^+$, энергия активации которых на 10—20 ккал меньше соответствующих реакций с нейтральными атомами.

В настоящее время невозможно провести анализ процессов передачи заряда в конденсированной системе. Теоретический расчет скорости диссоциации линейной цепи молекул H_2^+ в предположении существования межмолекулярного взаимодействия показал⁸⁷, что диссоциация на атомы не наступает, если межмолекулярная связь достаточно сильна. Отсюда следует, что промежуточные молекулярные ионы R^{128}I^+ могут определять направление дальнейших реакций атомов ^{128}I .

г. Термодинамическая концепция горячих реакций в конденсированных системах

Новый подход к исследованию механизма горячих реакций развит Шоу⁷⁸. В уравнение выхода горячей реакции (28) входит величина ϵ — энергия выхода из реакционной ячейки (энергия образования «дырки» в жидкости, в которую может попасть диффундирующий атом). Величина ϵ может быть оценена из фотохимических данных (0,05 eV). Отношение ϵ/v составляет $\sim 0,01$. Для того чтобы абсолютный расчетный выход горячей реакции можно было бы согласовать с экспериментом, необходимо допустить значительное число соударений в области химического взаимодействия (~ 100), что никак не оправдано. Предположено⁷⁸, что $\epsilon = \Delta E + p\Delta v$, где ΔE — теплота испарения (образование «дырки»), $p\Delta v$ — работа против гидростатического давления при образовании «дырки» объемом Δv . Для большинства жидкостей, например, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $p\Delta v = 8 \cdot 10^{-5}$ eV ($p = 1$ атм, $\Delta v = 125 \text{ \AA}^3$). Если в жидкости двигается атом, обладающий значительной энергией, то результатом может быть образование зоны с повышенной температурой. Если скорость образования зоны велика, то за время замедления горячего атома не произойдет сколько-нибудь заметного изменения объема зоны, следовательно, можно рассмотреть термодинамический параметр $(\partial p / \partial T)v$, который оказы-

вается, согласно прямым экспериментам⁸⁸, равным для бромистого этила $11,5 \text{ атм/град}$ при нормальных условиях (цит. по⁷⁸). Потеря энергии горячими атомами брома рассчитана Шоу, исходя из модели Капрона и Ошимы (метод Капрона и Ошимы изложен в обзоре⁴). Предположено, что высвободившаяся энергия идет на образование пузырька газа в жидкости, быстро возникающего на месте торможения горячего атома. Расчеты показывают, что через время $\sim 10^{-12}$ сек. давление в пузырьке достигает несколько десятков тысяч кг/см^2 , что значительно изменяет прочность ячейки ϵ . При этом подстановка отношения ϵ/ν в формулу (28) дает результат, согласующийся с экспериментом. Изменение температуры при проведении горячей реакции в бромистом этиле отражается на величине давления: с уменьшением температуры давление возрастает. Анализ, проведенный Шоу, показывает, что величина давления сильно зависит от объема горячей зоны: при уменьшении объема давление увеличивается. Следовательно, можно предположить, что введение химически инертных замедлителей должно повышать выход материнского соединения, так как при этом кинетическая энергия горячего атома уменьшается и, следовательно, уменьшается объем зоны нарушений.

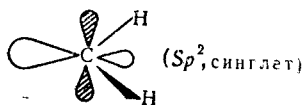
Недавно Милман⁸⁹ обнаружила связь между изменением выхода меченого дибромэтана после (n, γ) реакции с точками фазового перехода и изменением удельной теплоемкости и диэлектрической постоянной в зависимости от температуры. Это показывает глубокую связь химических эффектов ядерных превращений с физико-химической структурой тел и теми их свойствами, которым до настоящего времени не уделялось внимания.

Таким образом, были рассмотрены несколько подходов к изучению механизма горячих реакций атомов, инициированных ядерными превращениями. Каждый из подходов объясняет лишь часть экспериментальных данных. Это указывает на то, что механизм горячих процессов сложен и только при определенных упрощениях и допущениях, оправданных в отдельных конкретных случаях, возможно построение теории, удовлетворительно согласующейся с экспериментами.

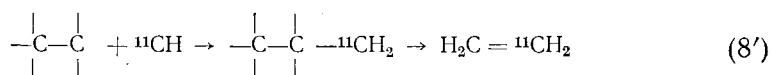
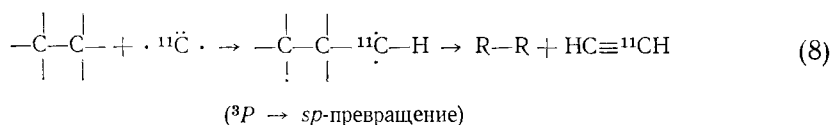
3. Реакции горячих атомов углерода

В отличие от атомов отдачи галогенов и трития, вступающих в реакции с молекулами в основных состояниях, вопрос об определении состояния углерода (в том числе и химической формы) более сложен. Как известно, основное состояние атомов углерода — триплетное (3P): $1s^2 2s^2 2p^2 \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\uparrow$. Переход в другие состояния связан с большой затратой энергии, например, sp^3 -гибридизация требует затраты 80—100 ккал. Выделение энергии при образовании связей углерода в состоянии sp^3 компенсирует такую затрату. В случае же возникновения горячих атомов углерода по реакции $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ или $^{12}\text{C}(p, pn)^{11}\text{C}^{12}$, $\text{C}(n, 2n)^{11}\text{C}$ переход состояния $^3P \rightarrow sp^3$ обеспечивается благодаря выделению большой кинетической энергии, сопровождающей ядерную реакцию.

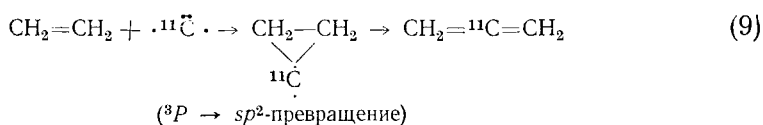
Некоторые сведения о реакционной способности горячего атома углерода можно получить из фотохимии. Опытами по фотолизу диазометана показано, что существует горячий осколок CH_2 в основном, синглетном состоянии, с одной свободной и одной гибридинзированной орбитами⁹⁰:



Атомы отдачи ^{11}C в реакциях с предельными и непредельными углеводородами, а также циклопропаном и окисью этилена дают как основной продукт ($\sim 30\%$ выхода) меченый ацетилен ^{31, 94, 95}. В реакциях атомов отдачи ^{11}C с пентаном главными продуктами являются ацетилен (22%), этилен (11%), бутан (7%), *n*-гексан (26%). Если механизм «вставки» справедлив, то в данном случае должны идти реакции:



В случае непредельных соединений со значительным выходом образуются алкены, имеющие на один атом углерода больше, например выход аллена из этилена составляет 18%:

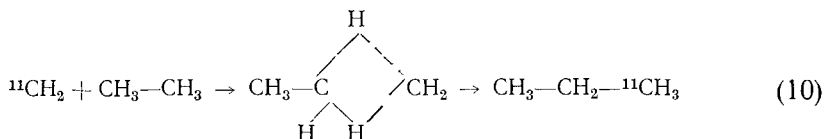


В настоящее время изучается внутримолекулярное распределение ^{11}C в аллене с целью доказательства механизма присоединения по двойной связи ⁹⁵.

Добавление замедлителей (азот) не привело к снижению выхода продуктов. Значит реакционная способность горячих атомов углерода не обусловлена кинетической энергией. Выход материнского соединения в реакциях горячих атомов углерода чрезвычайно мал (1,5–2%), что не удивительно, так как реакции упругих столкновений практически не способны конкурировать с процессами вставки. Образование этилена из предельных соединений происходит, видимо, при вставке осколка CH по связи $\text{C}-\text{H}$ с последующим разрывом связи $\text{C}-\text{C}$ (реакция 8').

Небольшой выход циклических углеводородов при реакциях атомов углерода с непредельными соединениями (3%) ^{94, 95} происходит за счет вставки горячих CH_2 по двойной связи аналогично реакции, инициированной светом. Кислород в данном случае также ингибирует выход циклических продуктов ³¹.

Горячие CH_2 образуются при замедлении атомов отдачи углерода в водородсодержащих средах. Увеличение длины цепи обусловлено реакциями вставки по связи $\text{C}-\text{H}$:

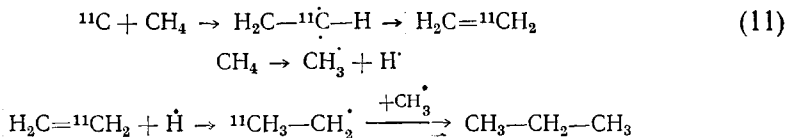


Таким же образом происходит образование *n*-гексана из пентана.

Изменение фазового состояния не привело к заметному перераспределению активности ^{11}C по продуктам ⁹⁶. Обнаружено, что первичные продукты, образовавшиеся вставкой по $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$ связи, возбуждены ⁹⁶. Энергия возбуждения, видимо, высока, так как в конденсированной фазе выход продуктов разложения первично возбужденных меченых

молекул не падает до нуля. Выходы реакций, инициированных ядерными превращениями $^{12}\text{C}(n, 2n)^{11}\text{C}$ и $^{12}\text{C}(p, pn)^{11}\text{C}$, одинаковы.

В реакциях атомов отдачи углерода нельзя исключить протекание радикальных реакций. Так, образование пропана, меченного по ^{11}C , из метана может быть объяснено реакциями³¹:



Выход пропана растет с увеличением радиационной дозы, что подтверждает радикальный механизм, но выход этана не увеличивается с ростом дозы, что противоречит такому предположению.

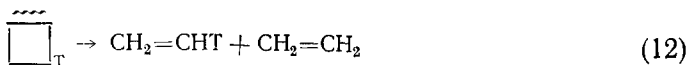
Проведенные исследования показали, что атомы отдачи углерода вступают в химические реакции с молекулами в состояниях $\text{C}(^3P)$, $\text{CH}(sp)$ и $\text{CH}_2(sp^2)$.

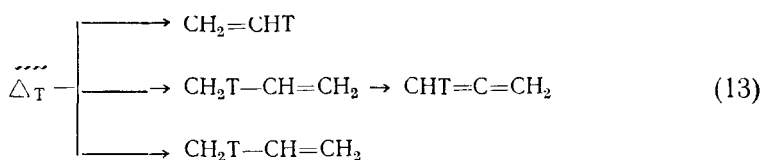
Образование CH_2 не зависит от природы соединения: в реакциях горячих атомов углерода образуется всегда одна и та же доля осколков $^{11}\text{CH}_2$, которые вступают в реакции вставки в согласии с простой статистикой. Кинетическая энергия не играет заметной роли в реакциях горячих атомов углерода. Схематично реакции горячих атомов углерода сводятся к следующему. Независимо от природы осколка происходят реакции вставки: вставка атома углерода по связи $\text{C}-\text{H}$ приводит к продуктам разложения, главным образом ацетилена; вставки метиновой группы CH по связи $\text{C}-\text{H}$ приводят к разложению до этилена или образуется олефин, имеющий на один атом углерода больше, чем исходная молекула; вставка CH_2 по связям $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}=\text{C}$ дает углеводороды, имеющие на один атом больше, чем исходная молекула. Энергия возбуждения после процесса вставки высока, что приводит к разрыву ближайших связей $\text{C}-\text{C}$. Радикал CH_3 , видимо, не образуется при замедлении горячего атома углерода. Это подтверждается тем, что в продуктах стабилизации горячих атомов ^{14}C не найдено меченых молекул метана⁹⁷. Правда, изучение процесса $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ не является достаточно надежным методом исследования механизма реакций горячих атомов углерода: значительные времена облучения для получения заметных активностей (200—400 часов) приводят к большому радиационному разложению не только исходных веществ, но и продуктов горячих реакций. При коротких временах облучения в системе $\text{NH}_3 + \text{CH}_4$ образуются ацетилен и этилен, выход которых падает с увеличением времени облучения⁹⁸, что подтверждает описанную модель горячих реакций атомов углерода.

IV. ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ ГОРЯЧИХ АТОМОВ И ПАРАМЕТРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ТЕЧЕНИЕ ГОРЯЧИХ РЕАКЦИЙ

1. Передача энергии при простом столкновении

В химии горячих атомов хорошо известен экспериментально установленный факт, что первичные меченые продукты оказываются в возбужденном состоянии. Так в реакциях атомов отдачи трития с циклопропаном и циклобутаном возможны реакции распада первичного меченого соединения^{32, 33}:





Поскольку изменение давления в интервале 0,1—1 атм ведет к увеличению выхода меченых материнских молекул, то время жизни возбужденных состояний оценивается $\geq 10^{-9}$ сек. Переход к конденсированной фазе, где частота столкновений в 10^3 раз выше, приводит к значительному фазовому эффекту таких реакций (табл. 5).

Анализируя данные, приведенные в табл. 5, можно прийти к выводу, что в реакциях атомов отдачи трития с циклобутаном образуются промежуточные молекулы в двух различных состояниях: со временем жизни $>10^{-9}$ сек. (выход реакции зависит от давления) и $<5 \cdot 10^{-12}$ сек. (по-

ТАБЛИЦА 5

Выход меченых по тритию продуктов, получающихся в результате реакции в циклобутане в газовой $^3\text{He}(n, p)\text{T}$ и жидкой $^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$ фазах (выход $\square_T + \text{C}_2\text{H}_3\text{T}$ принят за 100%)

Условия	Продукты					
	\square_T	$\text{C}_2\text{H}_3\text{T}$	HT	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{T}$	CH_3T	$\text{C}_2\text{H}_5\text{T}$
9,4 см \square 2,3 см O_2 1,4 см ^3He	50	50	151	3	0,6	0,2
$\text{LiF} + \square$ (жид- кость)	82	19	211	10	5	9,7

скольку переходом к жидкой фазе не удалось полностью блокировать распад молекулы циклобутана). Первый тип состояния — триплетное, второй — синглетное. Запрет перехода триплет — синглет обуславливает большую продолжительность жизни возбужденных состояний и увеличение давления уменьшает вероятность распада меченых возбужденных молекул. Однако, поскольку переход к жидкой фазе не приводит к уменьшению разложения до нуля, приходится предположить наличие сильно возбужденных молекул с коротким временем жизни ($<5 \cdot 10^{-12}$ сек. синглет), меньшим, чем промежуток времени между двумя столкновениями в жидкой фазе.

Снятие энергии возбуждения происходит, видимо, с колебательных уровней, после протекания внутримолекулярной конверсии электронного возбуждения.

2. Параметры, определяющие течение горячей реакции. Вопрос о существовании механизма специфической передачи энергии возбуждения

В работах Несмеянова с сотрудниками^{28-30, 52, 99, 100} было высказано предположение о существовании передачи энергии возбуждения, зависящей не столько от числа столкновений, сколько от природы сталкивающихся молекул (специфическая передача энергии). Отклонение в выходах меченых по тритию продуктов от аддитивности в бинарных смесях: бензол — циклогексан¹⁰⁰, бензол — пиридин, пиридин — циклогексан³⁰;

меченных по бром: в системах бромистый этил — бензол²⁸, бромистый метилен — бензол⁵², а также меченных по ^{14}C соединений в системе анилин — индол²⁹ могут быть связаны с существованием передачи энергии от возбужденных меченых молекул к молекулам «акцептора» энергии так же, как это предполагается в радиационной химии. Аналогичная зависимость выходов меченых продуктов, обнаруженная для систем анилин — этанол (ацетон) и ацетон — вода¹⁰¹ была рассмотрена с других позиций, а именно с точки зрения зависимости выходов реакций от вероятностей первичного взаимодействия и изменения спектра замедляющихся атомов. Эта точка зрения также сходна с концепцией, развиваемой в радиационной химии. Типичные кривые выходов меченых продуктов в бинарных смесях веществ приведены на рис. 2.

Выход меченого продукта при проведении горячих реакций в смеси, состоящей из двух компонентов, может быть найден методом Вольфаганга — Эстрапа³⁷ (см. III, 1), либо решением резонансного интеграла теории замедления нейтронов в поглощающей среде^{28, 38}.

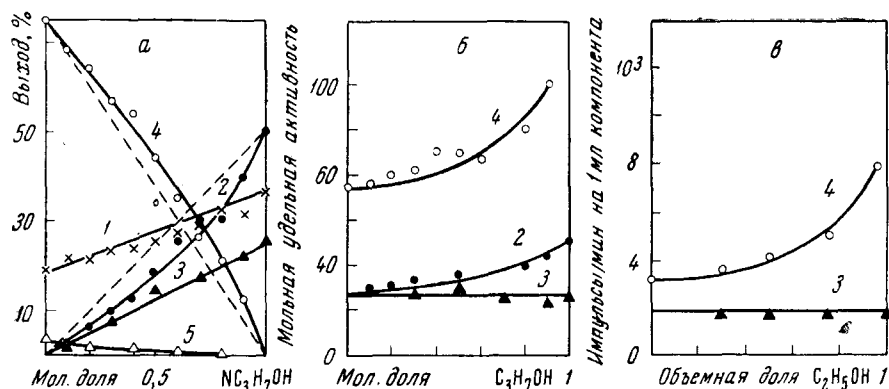


Рис. 2. Радиохимические выходы и удельные активности меченых по тритию веществ в бинарной системе $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. а — Радиохимические выходы: НТ — (1), $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (Т) — (2), $\text{C}_3\text{H}_6\text{TOH}$ — (3), $\text{C}_6\text{H}_5\text{T}$ — (4), циклогексен (Т) — (5) при облучении системы: 20 мг $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0,02$ мл смеси $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6$ потоком нейтронов 10^{11} н/см²·сек в течение 6 часов при 40°. Общая зарегистрированная активность не зависела от состава (по данным⁴²). б — Молярная удельная активность компонентов (по данным⁴²) в бинарной системе $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. в — Абсолютные удельные активности компонентов бинарной смеси анилин (4) — этанол (3). Облучение проведено в контролируемых потоках нейтронов (по данным¹⁰¹).

$$\text{Если положить } \int_{E_1}^{E_2} \frac{p_i(E)}{E} dE = \overline{p_i(E)} \cdot \ln \frac{E_2}{E_1} \quad [\text{см. уравнения (20), (22)}],$$

то с точностью до постоянных множителей

$$R_{li} \simeq \left\{ \frac{f_1}{\xi} \overline{p_i(E)} - \frac{f_1}{\xi^2} - \overline{p_i(E)} [\overline{f_1 p_1(E)} + \overline{f_2 p_2(E)}] \right\} \cdot \text{const} \quad (30)$$

$R_{li} = I_{li} / \Sigma I$, I_{li} — активность i -меченого продукта из первого компонента смеси, ΣI — активность всех меченых продуктов в системе, f_1 — геометрическая вероятность соударения с первым компонентом смеси, $\overline{p_i(E)}$ — средняя вероятность химической реакции при столкновении с образованием i -меченого продукта из первого компонента, $\overline{p_1(E)}$ — средняя вероятность реакции при столкновении с образованием всех

меченых продуктов из первого компонента, $\overline{p_2(E)}$ — из второго. Геометрическая вероятность соударения определяется через соотношение

$$\bar{f}_1 = N_1 \sigma_1 n_1 \gamma_1 / (N_1 \sigma_1 n_1 \gamma_1 + N_2 \sigma_2 n_2 \gamma_2) \quad \begin{matrix} z_1 = \sigma_1 n_1 \gamma_1 \\ z_2 = \sigma_2 n_2 \gamma_2 \end{matrix} \quad (31)$$

N_1 и N_2 — молярные доли первого и второго компонентов бинарной смеси; σ_1 и σ_2 — микросечения соударения; n_1 и n_2 — число реакционноспособных мест в молекуле, при ударе по которым возможны химические реакции; γ_1 и γ_2 — коэффициенты стерического затруднения при атаке. Логарифмический декремент для смеси веществ можно рассчитать по формуле (12).

Уравнение (30) получено^{28, 38, 102} на основе закономерностей, найденных при исследовании термализации нейтронов при наличии процессов захвата и справедливо при выполнении следующих условий: 1) Горячие атомы замедляются либо на атомах близких масс, либо $E < \xi^3 E_0$, где E_0 — начальная энергия отдачи. 2) Функция возбуждения химических реакций, $p(E)$, носит резонансный характер. 3) При столкновении атома с молекулой происходит или химическая реакция или рассеяние с потерей энергии. 4) Успевает устанавливаться спектр горячих атомов, соответствующий асимптотической плотности столкновений, $1/\xi E$. 5) Средняя доля потери энергии не зависит от энергии. 6) Микросечение соударения и коэффициент стерического затруднения не зависят от энергии. Если первые четыре условия, очевидно, выполняются в реакциях горячих атомов, то пятое и шестое условия могут быть приняты как весьма грубое приближение, однако необходимое для анализа уравнения (30).

Более того, предположим, что средняя потеря энергии не зависит от состава (в частных случаях это может выполняться). Это облегчает анализ уравнения (30).

Анализ уравнения (30) приводит к следующим выводам¹⁰²: 1) Если $\overline{p_1(E)} > \overline{p_2(E)}$ и $z_1 > z_2$, то $d^2 R_{1i}/dN^2 < 0$, и зависимость R_{1i} от N_1 отклоняется от линейной в положительную сторону. 2) Если $\overline{p_1(E)} < \overline{p_2(E)}$ и $z_1 < z_2$, то $d^2 R/dN^2 > 0$, и зависимость R_1 от N_1 отклонена вниз, к оси N_1 .

Производная $d^2 R_1/dN_1^2$ не меняет знак во всем интервале концентраций N_1 от 0 до 1, т. е. зависимость R_1 от N_1 отклонена от линейной либо вверх либо вниз, если $\overline{p_1(E)} > \overline{p_2(E)}$ и $z_1 > z_2$ или $\overline{p_1(E)} < \overline{p_2(E)}$ и $z_1 < z_2$ *. Из приведенного анализа следует, что выходы меченых продуктов горячих реакций в бинарной смеси веществ зависят от концентрации нелинейно и лишь при $\overline{p_1(E)} = \overline{p_2(E)}$ и $z_1 = z_2$ зависимость может стать линейной. Отсюда следует, что объяснение отклонений выходов меченых продуктов от аддитивности с точки зрения влияния процесса межмолекулярной передачи энергии не однозначно, так как, если даже потеря энергии не меняется от концентрации, то выход горячей реакции может зависеть от концентрации нелинейно из-за разных вероятностей химического взаимодействия. Если замедляющая способность среды так же меняется от состава, то это внесет дополнительное изменение в выходе реакций. Скорость изменения R/N при малых и больших N отличается в $(z_1/z_2)^2$ раз. Значит, кроме соотношения между вероятностями горячих реакций, на выходы меченых продуктов оказывают существенное влияние такие параметры, как микросечения соударения, число реакционноспособных мест в молекулах и коэффициенты стерического затруднения при атаке.

* Подробный анализ см.¹⁰².

Решение уравнения (30) для малых N приводит к формулам вида (32) и (33) ¹⁰².

$$\frac{R_{1i}^1}{R_{1i}^0} \cdot \frac{R_{2i}^1}{R_{2i}^0} N_1 \cdot N_2 \sim 1 \quad (32)$$

$$\frac{R_{1i}^1}{R_{1i}^0} N_1 = \frac{\xi_2}{\xi_1} \cdot \frac{z_2}{z_1} \quad (33)$$

где R_{1i}^1 и R_{2i}^1 — выходы меченых первого и второго компонентов при условии, что их концентрации равны 1 (т. е. выходы меченых компонентов из чистых веществ), R_{1i}^0 и R_{2i}^0 — выходы первого и второго меченых компонентов, когда их концентрации малы (т. е. R_{1i} при $N_1 \sim 0,1$ и R_{2i} при $N_2 \sim 0,1$). Уравнение (32) подтверждается экспериментальными данными по семи исследованным бинарным системам. Заметное отклонение найдено лишь для систем $C_6H_{12}-C_6H_6$ и $C_6H_6-C_5H_5N$, что, возможно, связано с большой вероятностью реакций тепловых атомов трития, с бензолом и пиридином, результатом которых является образование полимера, активность которого в опытах не регистрировалась ¹⁰³ (см. II, 2).

Действительно, Роуланд с сотрудниками ¹⁰⁴ нашли, что выход полимера, меченого тритием, в системе бензол+циклогексан составил от 30 до 40%, в зависимости от времени облучения. Меченый полимер образуется, как полагают, через циклогексадиенильные радикалы, появление которых уже отмечали ранее ⁹⁹.

Из уравнений (33) могут быть найдены отношения $z_1\xi_1/z_2\xi_2$. Для системы спирт — бензол это отношение равно 0,7, для системы спирт — циклогексан — 0,5. Отсюда аналогичное отношение для системы циклогексан — бензол может быть получено расчетом: $0,7/0,5 = 1,4$, что точно совпадает со значением отношения, найденным непосредственно из экспериментальных данных по выходам меченых соединений из смеси циклогексан — бензол. Это указывает на возможность предложенного способа обработки экспериментальных результатов исследования выходов горячих реакций в бинарных смесях в конденсированной фазе.

Недавно Роуланд с сотрудниками ¹⁰⁵ провели расчет зависимости R_1 от N_1 методом Монте-Карло для ряда бинарных смесей в газовой фазе. Оказалось, что зависимость R_1 от N_1 определяется $p_1(E)$ и соотношениями между σ_1 и σ_2 , ξ_1 и ξ_2 , т. е. кинетику горячих реакций определяют такие факторы, как вероятность реакции, параметр замедления и микросечения соударения.

Вышесказанное имеет ясный физический смысл. Рассмотрим последовательно влияние параметров, определяющих образование продуктов в горячих реакциях.

3. Влияние вероятности химической реакции на выход продуктов горячих реакций в бинарной смеси веществ

Как известно, в области $E \ll E_0$ (точнее $E < \xi^3 E_0$) спектр горячих атомов определяется выражением $1/\xi E$ (рис. 3). Если предполагать, что вероятности химической реакции с первым и вторым компонентами в бинарной смеси веществ определены в области $E_2 - E_1$ и резонансно зависят от энергии (рис. 3), то из спектра горячих атомов, поступающих в область определения функции $p_{1i}(E)$, «выедается» доля, пропорциональная $f_1 p_1(E) + f_2 p_2(E)$ ($p(E) = p$ в дальнейшем). Доля горячих атомов, ко-

торые смогут вступить в реакцию с первым компонентом с образованием i -меченого продукта (с вероятностью p_{1i}), равна $1 - (f_1 p_1 + f_2 p_2)$. А так как вероятность образования i -меченого продукта при отсутствии конкурирующих процессов пропорциональна $f_1 f_{1i}$ то выход $R_{1i} \sim f_1 p_{1i} (1 - f_1 p_1 - f_2 p_2)$. Отсюда следует, что при увеличении концентрации второго компонента в бинарной смеси веществ в спектре горячих атомов все больше будут появляться относительно низкоэнергетические атомы за

Рис. 3. Изменение спектра горячих атомов в зависимости от вероятности химических реакций в бинарных смесях веществ. $p_{1i}(E)$ — вероятность химической реакции с первым компонентом с образованием i -меченого продукта, $p_i(E)$ — то же, но с образованием всех меченых продуктов, $p_2(E)$ — вероятность реакции со вторым компонентом с образованием всех меченых продуктов. Заштрихованные области (I и II) — части спектра горячих атомов, входящие из «игры» в результате химических реакций. Доля горячих атомов (II) пропорциональна $f_2 p_2(E)$, доля (I) — $f_1 p_1(E)$. В энергетическую область ($E_2'' - E_1$) функции $p_{1i}(E)$ попадает доля атомов $1/\xi E \{1 - [f_1 p_1 + f_2 p_2]\}$ (без учета изменения плотности столкновений от концентрации). В части спектра ($E' - E^0$) атомы захватываются акцепторами радикалов и тепловых атомов $E_2 \approx 10$ eV, $E_1 \approx 1$ eV, $E^0 \approx 0,03$ eV.

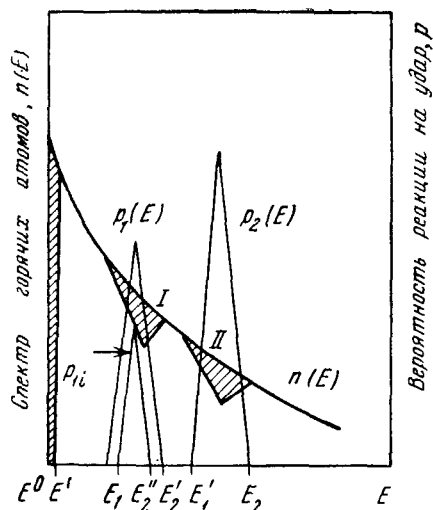
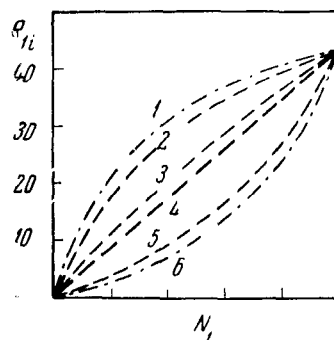


Рис. 4. Зависимость выхода меченого первого компонента, образованного горячими реакциями в бинарной смеси веществ, согласно кинетическому уравнению (30), при условиях, что:

- 1 — $p_1 > p_2$, $z_1 > z_2$; 2 — $p_1 = p_2$, $z_1 > z_2$;
- 3 — $p_1 > p_2$, $z_1 = z_2$; 4 — $p_1 = p_2$, $z_1 = z_2$;
- 5 — $p_1 > p_2$, $z_1 < z_2$; 6 — $p_1 = p_2$, $z_1 < z_2$

p_1 — вероятность реакции горячего атома при столкновении с первым компонентом бинарной смеси; p_2 — со вторым; z_1 и z_2 — пространственные параметры; $z_1 = n_1 \sigma_1 \gamma_1$ — для первого компонента; $z_2 = n_2 \sigma_2 \gamma_2$ — для второго. R_{1i} — выход меченого первого компонента; N_1 — молярная доля.

Для расчета (случаи 1, 3, 5) выбраны следующие значения: $p_1 = 0,3$; $p_2 = 0,2$; $z_1 = 0,3$; $z_2 = 0,1$; $p_{1i} = 0,1$; $\xi = 0,6$; $\text{const} = 5$. В случаях 2, 4 и 6: $p_1 = p_2 = 0,3$. В случаях 3 и 4: $z_1 = z_2 = 0,3$. Для случая $z_1 < z_2$ брались $z_1 = 0,1$; $z_2 = 0,3$. Выбор величин p , z и ξ не критичен. Ход зависимости R_1 от N_1 не зависит от величин p_1 , z_1 и p_2 , z_2 , а только от соотношений между p_{1i} , p_1 , z_1 и p_2 , z_2 .



счет «выедания» высокоэнергетической части спектра в области $E_2 - E_1'$. Эффект «избирательного» действия горячих атомов ведет к появлению нелинейной зависимости выходов меченых продуктов горячих реакций от концентрации. Существованием этого эффекта, названного «интегральным эффектом», как полагают^{28, 38, 101, 102}, можно объяснить увеличение удельной активности какого-либо компонента смеси при уменьшении его концентрации, а также появление изотопного эффекта в реакциях горячих атомов трития в таких веществах, как CH_2D_2 , где средняя потеря энергии не влияет на результат (см. III, 1). С другой стороны, так как $f_1 = N_1 \sigma_1 n_1 \gamma_1 / \sum N \sigma n \gamma$ [см. формулу (31)], то скорость изменения R_{1i} от N_1 (и удельной активности от состава) определяется параметрами σ , n , γ (см. рис. 4).

4. Влияние замедляющей способности среды на выход продуктов горячих реакций

Согласно кинетическому уравнению (30), при меньших потерях энергии горячие атомы имеют большую возможность вступить в реакции, так как увеличивается число столкновений в области энергии, где $p_{1i} > 0$. С другой стороны, если вероятности реакций с компонентами различны (см. рис. 3), то при малых долях потерь кинетической энергии преимущественно будет получаться продукт, вероятность образования которого сдвинута в область больших энергий (продукты с p_2). Если при столкновениях теряются значительные доли энергии, то горячий атом при первых же столкновениях попадает в область малых энергий, и в этом случае с большей вероятностью будет образовываться $1i$ -продукт. Такой «эффект замедления» может приводить к увеличению удельной активности компонента при разбавлении вторым веществом⁴⁹. Это следует также из соотношения, получающегося при подстановке в уравнение (30) вместо f/ξ выражения (34):

$$f/\xi = N_1 z_1 / [N_1 (z_1 \xi_1 - z_2 \xi_2) + z_2 \xi_2] \quad (34)$$

(ξ_1 и ξ_2 — средние логарифмические потери энергии при столкновении с первым и вторым компонентами соответственно)

$$R_{1i} = \frac{N_1 z_1}{(N_1 z_1 \xi_1 + N_2 z_2 \xi_2)} \overline{p_{1i}(E)} - \frac{N_1 z_1}{(N_1 z_1 \xi_1 + N_2 z_2 \xi_2)^2} \overline{p_{1i}(E)} [N_2 z_1 \overline{p_1(E)} + N_2 z_2 \overline{p_2(E)}] \quad (35)$$

Зависимость от R_{1i} от N_1 получается нелинейной.

Рассуждения, приведенные в пп. 3 и 4, верны в предположении, что z и ξ не зависят от E . В противном случае анализ кинетического уравнения затрудняется.

5. Потеря энергии горячими атомами в области химического взаимодействия

Как уже указывалось выше, потеря энергии горячим атомом трития при соударении с молекулой метана больше, чем с дейтерием, несмотря на более благоприятные соотношения масс трития и дейтерия для передачи кинетической энергии. По-видимому, при столкновении горячего атома с молекулой осуществляется химическое взаимодействие, если даже оно и не приводит к стабилизации атома в какой-либо химической форме, т. е. происходят «нереакционные» соударения с большим сечением. Такой процесс можно назвать «химическим рассеянием» энергии (неупругие столкновения). Поэтому вычисление ξ не может быть строго проведено исходя только из соотношения масс и размеров атомов. Средняя потеря энергии на соударение должна быть связана с сечением соударения в области энергий химического взаимодействия и зависеть от энергии.

Согласно теории замедления нейтронов число столкновений при замедлении от E_2 и E_1 определяется через выражение (13). Потеря энергии на длину бесконечно малого отрезка пути замедления может быть выражена через общее уравнение

$$-dE/dx = LE\sigma_p \quad (36)$$

где L — число молекул в единице объема; n — число рассеивающих центров; σ_p — микросечение «химического рассеяния». Отсюда

$$x = \ln \frac{E_2}{E_1} / L n \sigma_p \quad (37)$$

Разделив (37) на величину ρ — диаметр молекулы, получим число столкновений с молекулами на пути замедления от E_2 до E_1 (пробег в долях диаметров молекул):

$$k = \frac{\ln E_2/E_1}{L n \sigma_p} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (38)$$

Приравнивая (38) и (13), получим для ξ выражения (39)

$$\xi = L n \sigma_p \rho \quad (39)$$

Величина ξ должна быть безразмерной, что легко проверить по (39). В случае бинарной смеси веществ в формулу (39) нужно подставить «средний размер молекул» $\bar{\rho} = N_1 \rho_1 + N_2 \rho_2$, а произведение $L n \sigma_p$ заменить на сумму по двум компонентам:

$$\xi = (L_1 n_1 \sigma_{1p} + L_2 n_2 \sigma_{2p}) (N_1 \rho_1 + N_2 \rho_2) \quad (40)$$

Выражение (40) дает связь ξ с σ_p .

Проведенный анализ показывает сложность процессов, сопровождающих замедление и химическое взаимодействие горячих атомов.

В реальных условиях, по-видимому, играют роль несколько факторов: изменение ξ от состава вызывает изменение плотности столкновений в области энергий, где вероятность реакции отлична от нуля; различие в вероятностях реакций и пространственных параметрах компонентов бинарных смесей приводит к изменению спектрального распределения горячих атомов по энергиям. Это изменение тем больше, чем больше различие в величинах вероятностей и факторах $z = n \sigma \gamma$.

Доля энергии, теряемая при столкновениях горячих атомов ξ , определяется микросечениями рассеяния. Поскольку в области энергий химического взаимодействия величина микросечения возрастает, то возрастает и доля теряемой энергии.

Следовательно, независимыми величинами, входящими в формулу (30), являются $p(E)$, $\sigma(E)$ и в неявном виде $\sigma_p(E)$. Функции $p(E)$, $\sigma(E)$ и $\sigma_p(E)$ изменяют спектр и плотность столкновений горячих атомов, что приводит к изменению выходов горячих реакций непропорционально концентрации исходных веществ. Аналитическое выражение для этих функций, зависящих для данного вещества только от E , неизвестно. Поэтому в настоящее время нельзя рассчитать абсолютный выход горячей реакции.

Вышесказанное не отрицает возможность влияния передачи энергии возбуждения от меченых «свежеобразованных» молекул на выход продуктов горячих реакций. Качественные предположительные выводы о существовании такого механизма^{30, 100} получили более строгое доказательство. Было показано¹⁰², что зависимость изменения выхода меченого первого компонента (ΔR_1) от добавок второго — предположительно акцептора энергии возбуждения — линейно определяется параметром N_2^3 . Так как $N_2^3 = 1/r_2$, где r_2 — расстояние между молекулами акцептора энергии возбуждения, то найденная закономерность $\Delta R_1 = \text{const} \cdot N_2^3$ указывает на существование линейно передачи энергии по

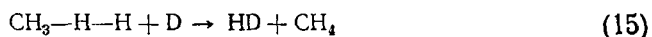
молекулам акцептора. В системах $C_6H_6 + C_3H_7OH$ и $C_6H_{12} + C_3H_7OH$ в роли акцептора энергии возбуждения выступают молекулы спирта, в системе $C_6H_{12} + C_6H_6$ — молекулы бензола.

Экспериментальные данные показывают, что зависимость $\Delta R_1 = S \cdot N_2^3$ выполняется хорошо для $N_2 > 0,6$ мол. Это говорит о том, что возбужденная молекула первого компонента должна быть окружена не менее, чем шестью молекулами акцептора энергии возбуждения, чтобы механизм «защиты» стал эффективным. Авторы полагают¹⁰², что при больших концентрациях акцептора энергии основную роль играет передача энергии, влияющая на скорость дезактивации возбужденной свежесформированной молекулы, а при малых концентрациях превалирует механизм «избирательного» действия горячих атомов.

Таким образом, можно полагать, что в настоящее время известны следующие параметры и процессы, определяющие кинетику горячей реакции: вероятность реакции на столкновение, микросечения соударения и рассеяния, и, возможно, передача энергии от «свежесформированных» меченых молекул.

6. О возможности переноса горячих атомов в реакциях высокого возбуждения

В 30-х годах было отмечено⁷ явление переноса атомов водорода на примере обменных реакций типа:



Молекулы метана являются переносчиками атомов водорода, «катализируя» процесс образования дейтериевого водорода. Энергия активации реакции (14) составляет 10 ккал, а энергия диссоциации «пятого» атома водорода ~17 ккал, т. е. соединение CH_4-H достаточно устойчиво.

Учитывая существование процессов переноса заряда и энергии возбуждения, а также вышеизложенный процесс, можно допустить возможность осуществления передачи горячих атомов от одних молекул к другим, например, в системе циклогексан — бензол после соударения трития с молекулой бензола — реакция «каталитической» пометки циклогексана: $C_6H_6 + T + C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{11}T + C_6H_7$ (см. для сравнения раздел II, п. 2)

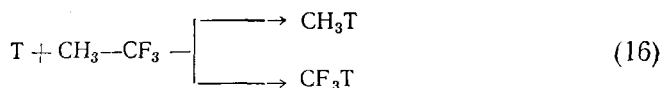
В системе $RH + ROH$ таким переносчиком атомов трития, видимо, являются молекулы спирта.

С изложенной позиции можно объяснить изменение удельной активности некоторых веществ в смеси с добавками, способными переносить горячие атомы. Однако сейчас мы не располагаем какими-либо доказательствами протекания подобных «каталитических» процессов в горячей химии.

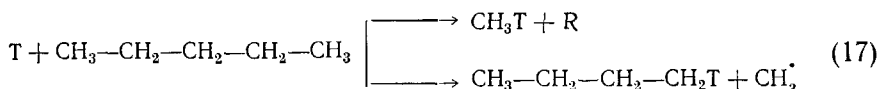
7. Стереохимия горячих реакций и элементарный акт установления связи

Из формулы (24) следует, что пространственное строение молекул должно влиять, в первую очередь, на процессы замещения атомов, поскольку они происходят при атаке горячим атомом под большими углами к направлению связи замещаемого атома. Действительно, совпадение экспериментальных результатов с расчетными в предположении, что стерическое затруднение при атаке $\Omega = 0,45$ для замещения первичного атома, показывает, что пространственные факторы играют решающую

роль в конкурирующих реакциях отщепления и замещения. При атаке под большими углами к направлению связи возбуждаются, очевидно, вращательные уровни молекулы. В связи с этим масса молекулы должна, по-видимому, влиять на процесс завязывания химической связи, следующий за передачей энергии. Это легко проследить, анализируя выходы продуктов, образующиеся при разрыве связи C—C в различных углеводородах. Найдено, что атом отдачи трития взаимодействует с более легким остатком молекулы. Так при реакции:



Отношение выходов CH_3T/CF_3T составило 15, а в реакции:



отношение $CH_3T/CH_3CH_2CH_2CH_2T$ оказалось равным 2,8 (табл. 6). Для хлорированных, бромированных и фторированных метанов также был найден эффект замещения атома тем более предпочтительный, чем меньше масса фрагмента, с которым взаимодействует горячий атом («инерционный эффект») ^{106, 107}.

Период вращения на угол θ связан с моментом инерции (I) соотношением:

$$\tau \sim 2\theta \sqrt{I/2E} \quad (41)$$

Расчет показывает ¹⁰⁶, что время вращения CH_2F на угол в 1 радиан составляет $\sim 5 \cdot 10^{-14}$ сек, если атом отдачи сообщил молекуле CH_2F_2 при ударе по C—F связи несколько электронов кинетической энергии. Это время больше, чем время взаимодействия горячего атома со связью C—F (10^{-14} сек). Действительно, выход продуктов замещения фтора на атомы трития в CH_2F_2 составил доли процента, а в связи с легкостью вращения метильной группы около центра инерции в CH_3F выход CH_3T составил 4,4%.

При расчете нужно учесть также величины сечений соударений, энергию связей и возможность отвода энергии возбуждения. В ряду CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br выход CH_3T систематически возрастает: 4,4, 7,1, 12,0% в соответствии с увеличивающимися сечениями столкновения трития с атомами при переходе от фтора ($0,88 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$) к хлору ($1,6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$) и бромю ($1,96 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$) *. (Энергия связи C—X (X — галоген) также уменьшается в перечисленном ряду веществ, и поэтому вывод о влиянии сечения соударения неоднозначен. Однако в первом случае результаты лучше согласуются с экспериментом.) В жидкой фазе свобода вращения молекул ограничена. С точки зрения «инерционного эффекта», выход продуктов замещения должен снизиться,

ТАБЛИЦА 6
Инерционный эффект в реакциях горячих атомов трития ¹⁰⁶

Вещество	Отношение выхода CH_3T к выходу $R_{n-1}H_{2n-1}T$ на C—CH ₃ связь
C_3H_8	2,7 *
$n-C_4H_{10}$	1,8
$n-C_5H_{12}$	2,8
$i-C_4H_{10}$	4,7
neo- C_5H_{12}	8,7
$n-C_6H_{14}$	2,2
Для CH_3-CF_3	Отношение $\frac{CH_3T}{CF_3T} \approx 15$

* Например, для C_3H_8 :
 $CH_3T/C_2H_5T = \frac{11,0}{4,0} = 2,7$.

* Для расчета использованы ковалентные радиусы ¹⁰⁸.

однако этого не наблюдается (табл. 7): выход продукта замещения хлора возрастает как для CH_3Cl , так и для CH_2Cl_2 . Видимо, в жидкой фазе резко увеличивается выживаемость меченых молекул в результате передачи энергии при столкновениях.

Передача энергии (неспецифическая) в данном случае облегчена тем, что вращательная энергия, являясь по существу кинетической, легко переходит в энергию поступательного движения. Скорость снятия энергии возбуждения равна числу столкновений атомов и молекул

$$z = 2/\sqrt{\pi} \sigma \cdot v \cdot N_1 \cdot N_2 \cdot q \quad (42)$$

Здесь σ — сечение соударения возбужденной молекулы, v — скорость частиц, N_1 и N_2 — их концентрации, q — вероятность процесса, равная единице для перехода энергии вращения в поступательную энергию и $\sim 10^{-4}$ для перехода колебательной энергии в поступательную.

Итак, при атаке под большими углами к направлению связи возбуждаются вращательные уровни. Отвод энергии возбуждения происходит эффективно при каждом столкновении с другой молекулой. Поэтому увеличение давления приводит к повышению выхода продукта замещения. При атаке вдоль связи возбуждаются колебательные уровни молекулы. Вероятность перехода колебательной энергии в поступательную в 10^4 раза

ТАБЛИЦА 7

Относительные выходы меченых по тритию молекул в результате реакций горячих атомов трития с хлорметанами * 10^6

Вещество	Выход продуктов		
	CH_3T	CH_2TCl	CH_2TT
CH_3Cl 9,1 см, газ	27,8	30,4	40,9
Жидкость	45	65	—

Б

Вещество	Выход продуктов			
	CH_2TCl	CHTCl_2	CH_2TT	CHTCTT
CH_2Cl_2 8,1 см, газ	6,9	13,9	15,3	6,4
Жидкость	37	44	—	—

* За 100% принят выход HT; давление He^3 1,5 см; при облучении в газовой фазе ампулы содержали I_2 .

меньше, чем переход вращательной энергии в поступательную. Поэтому выход продуктов отщепления, образующихся благодаря такой атаке, мало зависит от давления, что подтверждается экспериментом³³.

Несомненно, что при установлении химической связи оказываются возбужденными и электронные уровни молекулы. Время жизни возбужденных электронных состояний составляет 10^{-12} — 10^{-13} сек. Это время возрастает до 10^{-9} — 10^{-7} сек, если происходит изменение мультиплетности. За время $\sim 10^{-8}$ сек молекула успеет совершить около 10^5 колебаний и около 10^3 вращений. Если внутренняя конверсия электронного возбуждения происходит легко, то существует определенная вероятность передачи энергии при столкновении с окружающими молекулами (неспецифическая передача энергии). Некоторые вещества, например бензол,

способны снимать энергию возбуждения непосредственно с электронных уровней (специфическая передача энергии).

В газовой фазе промежуток времени между двумя столкновениями обратно пропорционален давлению и равен $\sim 10^{-7}/p \cdot \text{сек.}$ (p — давление в мм). При давлении в 100 мм время жизни возбужденной молекулы должно быть больше, чем 10^{-8} сек., чтобы смогла произойти дезактивация при соударении. В жидкости число соударений в секунду составляет $\sim 5 \cdot 10^{12}$ и, таким образом, возможна передача энергии при столкновении, если даже возбуждены короткоживущие состояния. Вопрос о специфической передаче энергии возбуждения при реакциях горячих атомов остается открытым. В настоящее время основная задача сводится к установлению точных экспериментальных фактов, свидетельствующих о наличии таких процессов.

Что касается дальнейшего развития теории элементарных актов химических превращений при высоких энергиях, то следующим шагом является, возможно, квантово-механический подход, который в данном случае облегчен благодаря тому, что реакции горячих атомов происходят при локальном ударе по ограниченной части молекулы, так что остальную часть молекулы можно считать неучаствующей в первичном акте установления химической связи. Сделаны первые попытки в этом направлении¹⁰⁹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ан. Н. Несмеянов, Symp. Chem. Eff. Nucl. Trans, Prague, 1960, IAEA, 1961.
2. Ан. Н. Несмеянов, Л. П. Фирсова, Усп. химии, **31**, 1453 (1962).
3. Ан. Н. Несмеянов, В. В. Поздеев, Там же, **32**, 773 (1963).
4. Ан. Н. Несмеянов, Е. А. Борисов, Там же, **27**, 133 (1957).
5. Ан. Н. Несмеянов, Л. А. Сазонов, Там же, **22**, 133 (1953).
6. Б. Льюис, Р. Пиз, Х. Тейлор, Процессы горения, ГИФМЛ, М., 1961, стр. 136, 142.
7. С. Глессетон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ГИИЛ, 1948, стр. 98.
8. О. К. Давтян, Квантовая химия, ГИВШ, 1962, стр. 657.
9. К. Shuler, J. Phys. Chem., **57**, 396 (1953).
10. Н. Н. Семелов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958, стр. 190, 194, 202.
11. Труды II Всесоюз. совещания по радиац. химии, отв. ред. Л. С. Полак, Изд. АН СССР, 1962, стр. 52, 282, 323, 326.
12. Н. Своллоу, Радиационная химия органических веществ, ИЛ, 1963, стр. 30, 153.
13. Радиолит углеводородов, отв. ред. А. В. Топчиев, Л. С. Полак, Изд. АН СССР, 1962, стр. 5, 113, 153.
14. С. Я. Пшежецкий, Механизм радиационно-химических реакций, ГНТИХЛ, 1962, стр. 80, 222.
15. В. А. Кронгауз, Усп. химии, **31**, 222 (1962).
16. С. Klotz, R. Johnsen, J. Phys. Chem., **67**, 1615 (1963).
17. J. Lamborn, A. Swallow, Там же, **65**, 920 (1960).
18. J. Blachford, P. Dyne, Canad. J. Chem., **42**, 1165 (1964).
19. J. Baxendale, F. Mellows, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4720 (1961).
20. T. Hardwick, J. Phys. Chem., **66**, 1611 (1962).
21. T. Hardwick, Там же, **66**, 2132 (1962).
22. А. Вейнберг, Е. Вигнер, Физическая теория ядерных реакторов, ИЛ, 1961, стр. 262.
23. Р. Стефенсон, Введение в ядерную технику, ГИТТЛ, 1956, стр. 153.
24. Chi-hua Hsiung, A. A. Gordus, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2782 (1964).
25. F. Rowland, J. Lee, B. Musgrave, R. White, Symp. Chem. Eff. Nucl. Trans., Prague, 1960, IAEA, 1961.
26. M. Henschman, D. Urch, R. Wolfgang, Can. J. Chem., **38**, 1722 (1960).
27. J. Geissler, J. Willard, J. Phys. Chem., **67**, 1675 (1963).
28. Ан. Н. Несмеянов, Э. С. Филатов, Ю. Б. Чепыжев, Радиохимия, **6**, 595 (1964).
29. М. Ф. Баракат, Л. П. Фирсова, Ан. Н. Несмеянов, Радиохимия, **6**, 605 (1964).

30. Е. Н. Авдоница, Ан. Н. Несмеянов, Ун Хао-мин, *Радиохимия*, **4**, 323 (1964).
31. G. Stocklin, H. Standi, D. Christman, J. Cumming, A. P. Wolf, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1737 (1963).
32. J. Lee, B. Musgrave, F. Rowland, *Can. J. Chem.*, **38**, 1756 (1960).
33. E. Lee, F. Rowland, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 898 (1963).
34. E. Lee, F. Rowland, Там же, **84**, 3085 (1963).
35. E. Lee, F. Rowland, *J. Phys. Chem.*, **36**, 554 (1962).
36. Б. Г. Дзантиев, А. П. Шведчиков, *Symp. Chem. Eff. Nucl. Trans.*, Vienna, 1964.
37. P. Estrup, R. Wolfgang, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2665 (1960).
38. Э. С. Филатов, Ан. Н. Несмеянов, *Вестник МГУ*, **1964**, № 4, 13.
39. R. Cross, R. Wolfgang, *J. Chem. Phys.*, **35**, 2002 (1961).
40. H. Jurgeleit, R. Wolfgang, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1057 (1963).
41. A. Elatrash, R. Johnsen, R. Wolfgang, *J. Phys. Chem.*, **64**, 785 (1960).
42. Э. С. Филатов, Цзян Тай-ван, Ан. Н. Несмеянов, *Symp. Chem. Eff. Nucl. Trans.*, Vienna, 1964.
43. J. Kay, R. Malsan, F. Rowland, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5050 (1959).
44. J. Lee, B. Musgrave, F. Rowland, Там же, **82**, 3545 (1960).
45. E. Rack, A. Gordus, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1855 (1961).
46. E. Rack, A. Gordus, *J. Phys. Chem.*, **65**, 944 (1961).
47. E. Rack, A. Gordus, *J. Chem. Phys.*, **36**, 287 (1962).
48. R. Wolfgang, Там же, **39**, 2983 (1963).
49. D. Urch, M. Welch, *Symp. Chem. Eff. Nucl. Trans.*, Vienna, 1964.
50. H. Moser, R. Shores, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2272 (1962).
51. W. Breckenridge, W. Root, F. Rowland, *J. Chem. Phys.*, **39**, № 9, 2374 (1963).
52. Э. С. Филатов, Ан. Н. Несмеянов, Ю. Б. Челыжев, *Вестник МГУ*, 1963, № 6, 46.
53. J. Lee, B. Musgrave, F. Rowland, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1950 (1960).
54. J. Lee, B. Musgrave, F. Rowland, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1260 (1960).
55. J. Root, F. Rowland, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1021 (1963).
56. E. Lee, J. Root, F. Rowland, *Symp. Chem. Eff. Nucl. Trans.*, Vienna, 1964.
57. J. Root, F. Rowland, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2030 (1963).
58. E. Lee, F. Rowland, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2907 (1963).
59. Ф. С. Якушин, *Усп. химии*, **31**, 241 (1962).
60. J. Thompson, W. Miller, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2477 (1963).
61. Л. Грошев, *ДАН*, **100**, 651 (1955).
62. S. Wexler, T. Davies, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1688 (1952).
63. S. Wexler, *Phys. Rev.*, **87**, 543 (1952).
64. H. Suess, *Ztschr. physik. Chem.*, **B45**, 312 (1940).
65. W. F. Libby, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2523 (1947).
66. C. Hsiung, A. Gordus, *J. Chem. Phys.*, **36**, 947 (1962).
67. A. Gordus, C. Hsiung, Там же, **46**, 954 (1962).
68. H. Suess, *Ztschr. physik. Chem.*, **B45**, 297 (1940).
69. R. Williams, W. Hamill, *J. Chem. Phys.*, **18**, 783 (1950).
70. W. Hamill, J. Young, Там же, **20**, 888 (1952).
71. E. P. Cooper, *Phys. Rev.*, **61**, 1 (1942).
72. J. Magee, E. Gurnee, *J. Chem. Phys.*, **20**, 894 (1952).
73. R. Hahne, J. Willard, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2582 (1964).
74. M. Milman, *Rad. Acta*, **1**, 115 (1962).
75. M. Milman, Там же, **2**, 181 (1964).
76. G. Walton, Там же, **2**, 108 (1964).
77. J. Willard, *Symp. Chem. Eff. Nucl. Trans.*, Vienna, 1964.
78. P. Shaw, *Rad. Acta*, **1**, 177 (1963).
79. L. Spicer, A. Gordus, *Symp. Chem. Eff. Nucl. Trans.*, Vienna, 1964.
80. Э. С. Филатов, *Усп. химии*, **31**, 752 (1962).
81. A. Halpern, A. Sokolovska, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1965 (в печати).
82. T. Carlson, R. White, *Symp. Chem. Eff. Nucl. Trans.*, Vienna, 1964.
83. B. Knight, G. Miller, P. Shaw, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **23**, 15 (1961).
84. N. Colebourne, J. Todd, J. Wolfgang, *Symp. Chem. Eff. Nucl. Trans.*, Vienna, 1964.
85. J. Willard, *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **3**, 193 (1953).
86. J. Willard, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **6**, 141 (1955).
87. J. Lorquet, S. Elkomoss, J. Magee, *J. Chem. Phys.*, **37**, 199 (1962).
88. P. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, **49**, 1 (1913).
89. M. Milman, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3567 (1964).
90. R. Woodworth, P. Skell, Там же, **81**, 3383 (1959).
91. K. Kopesky, G. Hammond, P. Leermakers, Там же, **84**, 1015 (1962).

92. W. Doering, R. Buttery, R. Laughlin, N. Chaidhuri, Там же, **78**, 3204 (1956).
93. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии, ИЛ, 1960, стр. 217.
94. С. Мас-Кау, R. Wolfgang, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2399 (1961).
95. С. Мас-Кау, P. Polak, H. Rosenberg, R. Wolfgang, Там же, **84**, 308 (1962).
96. С. Мас-Кау, R. Wolfgang, Rad. Acta, **1**, 42 (1962).
97. Е. Н. Авдонина, Радиохимия, **5**, 633 (1963).
98. Б. Г. Дзантиев, А. П. Шведчиков, Там же, **4**, 373 (1964).
99. В. В. Поздеев, Б. Г. Дзантиев, Ан. Н. Несмеянов, Там же, **3**, 613 (1962).
100. Е. Н. Авдонина, Там же, **4**, 617 (1962).
101. A. Sokolovska, L. Haskin, F. Rowland, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2469 (1962).
102. Ан. Н. Несмеянов, Э. С. Филатов, Symp. Chem. Eff. Nucl. Trans., Vienna, 1964.
103. A. Sokolovska, Symp. Chem. Eff. Nucl. Trans., Vienna, 1964.
104. J. Garland F. S. Rowland, Rad. Acta, **4**, H2, 115 (1965).
105. F. Rowland, P. Coulter, Rad. Acta, **2**, 163 (1964).
106. R. Odum, R. Wolfgang, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1050 (1963).
107. F. Rowland, Rept. at. Am. Chem. Soc., April, 1963.
108. Н. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, 1955, стр. 128.
109. А. М. Бродский, А. Я. Темкин, ДАН, **152**, 127 (1963).

МГУ им. М. В. Ломоносова
Хим. фак., каф. радиохимии