

УДК 535.34.083.2 : 538.56

ЭФФЕКТ МЁССБАУЭРА В ИЗУЧЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ ПОСЛЕДСТВИЙ ЯДЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

С. И. Бондаревский, А. Н. Мури́н и П. П. Серге́н

Настоящий обзор посвящен одному из важных разделов радиохимии, имеющему как большое практическое, прикладное (приготовление «меченых» соединений, обогащение радиоактивных изотопов), так и научное, теоретическое значение. Понимание процессов, участниками которых являются атомы, претерпевшие в твердой фазе какое-либо ядерное превращение, позволит решить многие вопросы физики и химии твердого тела.

Библиография — 151 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	95
II. Эффект Мёссбауэра	97
III. Влияние K -захвата, изомерного перехода и β -распада на формы стабилизации мёссбауэровского атома	99
IV. Процессы потери энергии атомами отдачи в твердых телах	104
V. К проблеме «Твердое тело — раствор»	111

I. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что история изучения так называемых «горячих» атомов, или «атомов отдачи», берет свое начало с открытия Сцилларда и Чалмерса (см. обзор¹⁾). Широкое внедрение в практику реакторного и циклотронного облучений сделало легко доступным приготовление радиоактивных изотопов многих элементов и изучение химических эффектов, сопровождающих процесс радиоактивного распада или протекания ядерной реакции. При этом формы стабилизации атомов отдачи определяются путем растворения облученного или меченого твердого образца и последующего радиохимического анализа раствора, содержащего образовавшийся радиоизотоп. Такой метод изучения носит общий характер и является вынужденным: концентрации атомов отдачи столь малы, что принципиально наблюдение за их химическим поведением возможно лишь при использовании присущей им радиоактивности. Пока нас интересуют практические вопросы (например, обогащение изотопов), применение соответствующего растворителя и носителей особых возражений не вызывает. Но этот метод становится тормозом на пути развития представлений о механизмах и формах стабилизации атомов отдачи в самих твердых телах. Дело в том, что в общем случае невозможно, обнаружив в растворе какие-либо химические формы изучаемого элемента, делать однозначный вывод, что их появление в растворе является следствием только радиоактивного распада или ядерной реакции в твердой фазе. Они, очевидно, могут быть также следствием взаимодействий первичных фрагментов распада с растворителем или же друг с другом. Привлечение дополнительных методов исследований (изучение термического отжига, влияние условий растворения и т. п.) также не может дать полных сведений об истинном состоянии атомов отдачи в кристаллической решетке. Очевидно лишь, что интерпретация результатов по-

химическим эффектам ядерных превращений, полученных этими методами, требует исключительно серьезного отношения к процедуре растворения. Возникает сложная проблема соответствия форм стабилизации в твердом теле и в растворе. Большинство радиохимических исследований проводится, к сожалению, даже без попытки учесть или хотя бы предположить возможные последствия растворения.

Ясно, что привлечение любого экспериментального метода, не требующего перевода образца в раствор и дающего сведения о поведении атомов отдачи непосредственно в твердой фазе, чрезвычайно желательно. Такая дополнительная возможность появилась для радиохимии с открытием Р. Мёссбауэром явления ядерного гамма-резонанса (ЯГР). Поскольку возникновение «мёссбауэровского» уровня всегда бывает следствием какого-либо предшествующего радиоактивного распада (β -распад, α -распад, K -захват, изомерный переход) или ядерной реакции [(n, γ) , (d, p) , кулоновское возбуждение], то можно заключить, что эмиссионная мёссбауэровская спектроскопия с успехом может быть применена для исследования химических последствий ядерных превращений в твердых телах.

Перечислим некоторые достоинства метода ЯГР при решении указанных проблем:

1. Формы стабилизации атомов отдачи изучаются непосредственно в твердой фазе.

2. Условия мёссбауэровских опытов унифицированы и воспроизводимы (в отличие от приемов радиохимии с бесчисленными вариациями условий облучения, растворения и т. п.).

3. Наблюдения проводятся в диапазоне температур (от гелиевых до $\sim 1000^\circ\text{K}$), который практически малодоступен при облучении препаратов для целей радиохимии в обычном ее варианте, а тем более при последующей химической обработке мишени.

4. Последствия ядерного превращения изучаются в интервале времени 10^{-7} — 10^{-9} сек. Эти времена — достаточно долгие по сравнению с временами электронных и релаксационных процессов, сопровождающих ядерное превращение, но тем не менее они на много порядков короче тех интервалов времени, которые доступны радиохимии. Таким образом, изучаемые системы «защищены» от явлений отжига, протекающих интенсивно во многих случаях при обычных температурах и сроках обработки мишеней.

Хотя практически вся информация метода ЯГР получена специалистами-физиками и не затрагивала в явной форме радиохимических проблем, представляется возможным суммировать полученные результаты и проанализировать их с позиций радиохимии. Целью нашего изложения и является обсуждение перспектив применения эффекта Мёссбауэра к решению задач радиохимии.

Обзор состоит из двух разделов, один из которых посвящен изучению методом ЯГР времен релаксации и форм стабилизации мёссбауэровских атомов, возникающих в результате ядерных превращений, характеризующихся малыми значениями энергии отдачи (K -захват, изомерный переход и β -распад). Другой раздел посвящен рассмотрению процессов потери энергии атомами отдачи в ходе ядерных реакций [(n, γ) , (d, p) , кулоновское возбуждение], протекание которых связано с образованием высокоэнергетичных атомов. В отдельном параграфе изложены некоторые сведения о параметрах спектров ЯГР, необходимые для дальнейшего обсуждения (более подробное рассмотрение вопросов теории ЯГР можно найти в монографиях²⁻⁴).

II. ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА

Рассмотрим процесс испускания гамма-кванта ядром, находящимся в возбужденном состоянии и жестко закрепленным в кристалле. В этом случае импульс отдачи воспринимается не отдельным ядром, а всем кристаллом, так что выражение для энергии отдачи E_R запишется в виде:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2},$$

где E_0 — энергия гамма-кванта, M — масса кристалла, c — скорость света. Из этого выражения следует, что энергия отдачи ничтожно мала и гамма-квант уносит с собой всю энергию изомерного перехода.

Плотность вероятности $W(E)$ испускания гамма-кванта энергии E выражается уравнением

$$W(E) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\Gamma^2}{(E - E_0)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2},$$

где $\hbar/\tau = \Gamma$ — ширина спектральной линии, τ — время жизни возбужденного ядра.

Последняя формула описывает тем самым форму ядерной спектральной линии.

Рассмотрим следующий эксперимент. Имеется источник монохроматических гамма-квантов (например, ядра ^{57}mFe в нержавеющей стали), который может двигаться со скоростью $\pm v$ относительно поглотителя (атомы ^{57}Fe в нержавеющей стали). Если источник неподвижен, то гамма-кванты источника, пролетая через поглотитель, будут частично поглощаться, причем, согласно выражению для $W(E)$, поглощение будет максимальным. Если же источник движется относительно поглотителя со скоростью $\pm v$, то энергия гамма-кванта будет равна:

$$E = E_0 \pm E_0 \cdot \frac{v}{c}$$

и поглощение уменьшится. Зависимость скорости счета за резонансным поглотителем от скорости источника относительно поглотителя называется мессбауэровским спектром.

До сих пор мы рассматривали излучающий атом, жестко закрепленный в кристалле — энергия отдачи пренебрежимо мала, и все гамма-кванты являются «мессбауэровскими». Однако в реальном случае при испускании гамма-кванта возможны процессы возбуждения фононов кристаллической решетки, что приводит к потере гамма-квантом части энергии, в результате чего количество мессбауэровских гамма-квантов уменьшается. Для характеристики доли гамма-квантов, испускаемых путем бесфононных переходов, вводится величина f — коэффициент Мессбауэра. Очевидно, что f характеризует «жесткость» решетки; и этот коэффициент будет мал для атомов, слабо связанных с матрицей (например, смещенных из нормальных узлов решетки).

Энергия изомерного перехода зависит от электронной плотности на ядре, так что для различных соединений мессбауэровских атомов линии спектров ЯГР относительно стандартного поглотителя (источника) будут иметь вполне определенный скоростной сдвиг, определяемый валентным состоянием (так называемый химический сдвиг). При нахождении мессбауэровского атома в искаженном окружении (отличном от кубического), в спектре ЯГР появляется квадрупольное расщепление, и, наконец, при внесении мессбауэровского атома в магнитную матрицу возможно появление зеемановского расщепления спектра.

На рис. 1 приведены схемы образования и распада некоторых мессбауэровских ядер.

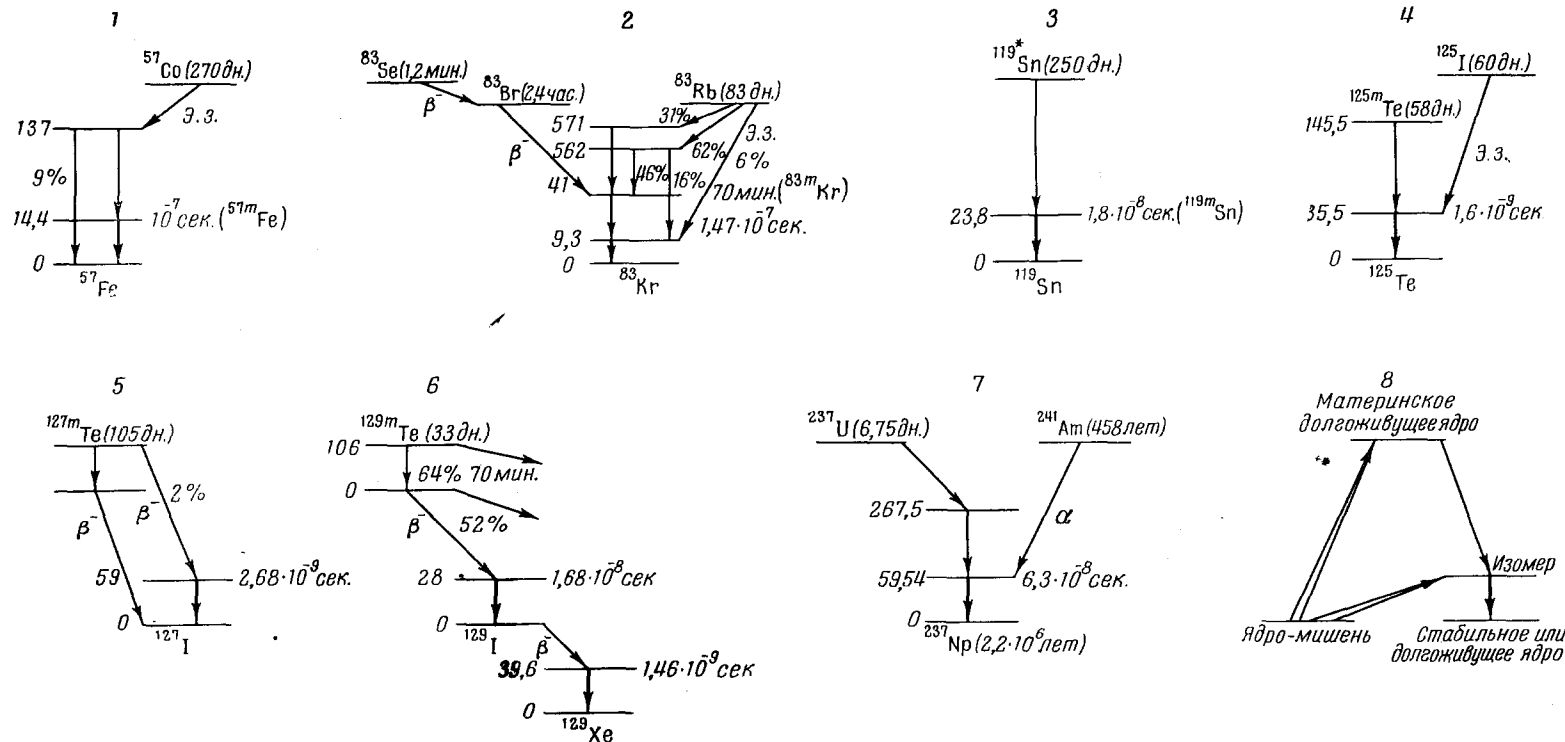


Рис. 1. Схемы распадов, приводящих к образованию мессбауэровских уровней: 1— ^{57}Fe , 2— ^{83}Kr , 3— ^{119}Sn , 4— ^{125}Te , 5— ^{127}I , 6— ^{129}I и ^{129}Xe , 7— ^{237}Np , 8—общая схема образования мессбауэровского уровня

III. ВЛИЯНИЕ K -ЗАХВАТА, ИЗОМЕРНОГО ПЕРЕХОДА И β -РАСПАДА НА ФОРМЫ СТАБИЛИЗАЦИИ МЕССБАУЭРОВСКОГО АТОМА

В результате удаления электрона из K -оболочки (или L -, M - и т. д.) в процессе электронного захвата или конвертированного изомерного перехода происходит образование однократно ионизованного возбужденного атома, причем это возбуждение снимается либо путем радиационных переходов, что приводит к перемещению вакантного места из K -оболочки в L -оболочку, затем в M -оболочку и т. д., либо путем эмиссии электронов (Оже-эффект), что приводит к накоплению в атоме высокого положительного заряда. Вследствие того, что имеется огромное число путей развития каскадов вакансий, конечные зарядовые состояния атомов оказываются неодинаковыми, то-есть образуется спектр зарядов. Реальность существования многозарядных ионов в случае протекания описанного процесса в свободных атомах доказана с помощью масс-спектрометрии⁵.

Предполагается, что накопление большого положительного заряда на отдельном атоме молекулы вызывает силы электростатического отталкивания, в результате чего молекула диссоциирует, и многозарядный ион оказывается в «свободном» состоянии⁶. Дальнейшая судьба такого иона зависит от матрицы, в которой происходит ядерный процесс; в течение определенного времени он реагирует с окружающей средой, переходя в устойчивые формы (формы стабилизации).

Возникает, естественно, вопрос о временах релаксации таких высокозаряженных метастабильных состояний атомов. Если эти времена много больше времени жизни мессбауэровских уровней, то в эмиссионных спектрах ЯГР должны присутствовать линии, отвечающие таким состояниям; если же эти времена сравнимы с временами жизни мессбауэровских уровней, то в спектрах должны наблюдаться уширенные линии.

Существенным моментом радиохимических теорий является предположение, что многообразные химические формы, получаемые в ходе радиохимического анализа, например при изучении изомерного перехода, обусловлены ядерными процессами и могут быть лишь отчасти объяснены влиянием последующих химических процедур.

Процесс β -распада (в отсутствие конвертированного изомерного перехода) не приводит к образованию высокозаряженных ионов, и химические изменения, сопровождающие β -распад, определяются самой сущностью этого процесса (химическое поведение дочернего атома отлично от материнского).

Перейдем к рассмотрению двух принципиальных вопросов:

- 1) каково время жизни метастабильных высокозарядовых состояний?
- 2) каковы формы стабилизации мессбауэровских атомов?

1. Время жизни метастабильных состояний

В первый момент после образования мессбауэровского уровня в результате K -захвата и изомерного перехода атом оказывается многократно заряженным. Можно считать, что закон распада этих состояний (т. е. переход их в обычные валентные формы) подчиняется экспоненциальной зависимости⁷:

$$I(n) = I_0(n) \exp\left(-\frac{\tau}{\theta(n)}\right),$$

где $I_0(n)$ — интенсивность n -зарядового состояния в начальный момент после образования мессбауэровского уровня, τ — время жизни мессбауэровского уровня, $\theta(n)$ — время жизни n -зарядового состояния.

Очевидно, что метастабильные состояния, время жизни которых $\theta(n)$ сравнимо с τ , должны проявляться в спектрах УГР, причем линии

испускания должны быть при этом уширены, так как⁷:

$$\Gamma = \hbar \left[\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\theta(n)} \right]$$

Таким образом, появление в эмиссионных спектрах ЯГР уширенных линий может свидетельствовать об их принадлежности к высокозаряженным состояниям, время жизни которых сравнимо с временем жизни мессбауэровского уровня.

Наиболее изученным в этом отношении является электронный захват в ^{57}Co . Было отмечено, что если распад ^{57}Co происходит в металле, то в спектре ЯГР всегда наблюдается одна линия, соответствующая атому Fe^0 (если матрица ферро- или антиферромагнитна, то в спектре, конечно, будет шесть линий). Отсюда можно сделать вывод, что в металлах, где имеется достаточное количество «свободных» электронов, процесс нейтрализации многозарядных ионов железа происходит за время, много меньшее 10^{-7} сек³.

Однако в полупроводниках и диэлектриках, где нет в достаточном количестве «свободных» электронов, процесс нейтрализации, возможно, идет значительно медленнее, и тогда в спектрах ЯГР нераспавшиеся многозарядные ионы проявят себя появлением уширенной линии. Такое предположение высказал Вертхейм, когда он обнаружил в эмиссионном спектре окиси кобальта ^{57}CoO (при 295°K) две линии⁸, причем одна из этих линий соответствовала по химическому сдвигу двухвалентному железу, а вторая (несколько уширенная) — атомам трехвалентного железа (рис. 2). Таким образом, согласно Вертхейму, многозарядные ионы железа в окиси кобальта стабилизируются в форме Fe^{2+} (так как CoO изоморфна FeO), а Fe^{3+} представляет собой метастабильную форму, которая за время $\sim 10^{-7}$ сек. переходит в Fe^{2+} . Более высокозаряженных состояний в спектре обнаружено не было, это позволило Вертхейму сделать вывод о том, что время их жизни много меньше 10^{-7} сек.

В дальнейшем спектры окиси кобальта исследовались в работах^{7, 9-20}. Авторы⁷ также интерпретировали свои результаты в терминах метастабильных состояний.

Было исследовано большое число ионных солей кобальта и железа, меченных ^{57}Co ^{11, 13, 14, 19, 21-25}. Наиболее интересны работы, в которых изучались соли железа, так как в этом случае имеется возможность исследовать на одном образце как эмиссионные, так и абсорбционные спектры ЯГР. На рис. 3 приведены оба спектра для $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$: ^{57}Co . Из рис. 3 видно, что если абсорбционный спектр соответствует только двухвалентному железу, то в эмиссионном спектре появляется характерное искажение, которое авторы²³ приписали присутствию метастабильного трехвалентного железа. Аналогично²⁴ интерпретировался эмиссионный спектр $^{57}\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Наконец, в спектре $^{57}\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наряду с двухвалентным и метастабильным трехвалентным было найдено и метастабильное четырехвалентное железо²³.

Отсылая читателя за подробностями к оригинальным статьям⁷⁻²⁵, отметим, что единственным доказательством возникновения после распада ^{57}Co метастабильных состояний является уширение соответствующих линий в спектрах ЯГР. Однако причиной уширения может быть и какое-либо другое явление (см. ниже), так что в общем случае необходима постановка независимых экспериментов, которые непосредственно определили бы время жизни таких метастабильных ионов. Эти исследования были проведены Трифтсхойзером и Крайгом^{12, 14, 21} для большого числа соединений кобальта и железа, меченных ^{57}Co . Суть их заключается в применении метода запаздывающих совпадений — регистрирова-

лись гамма-кванты, которые испускались ядрами ^{57m}Fe в интервалы времени $(4 \div 43)$, $(43 \div 86)$, $(86 \div 146)$ и $(146 \div 200)$ наносекунд после образования мессбауэровского уровня (момент образования ^{57m}Fe регистрировался детектированием гамма-кванта 122 Кэв — см. рис. 1). Для

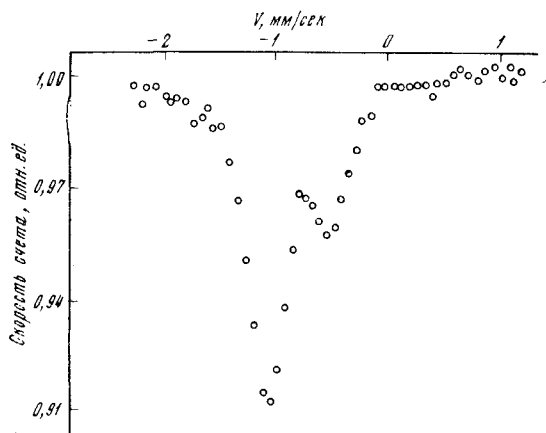


Рис. 1

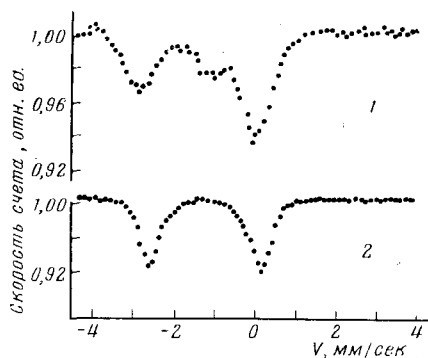


Рис. 2

Рис. 2. Спектр ЯГР ^{57}CoO . Поглотитель — нержавеющая сталь ²⁰Рис. 3. Эмиссионный спектр $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{57}\text{Co}(1)$ и спектр поглощения $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}](2)$ ¹⁴

«обычного» спектра ^{57}CoO , снятого без задержки, авторы ^{12, 21} получили $I(+3)/I(+2) \approx 0,6$ (здесь $I(+3)$ и $I(+2)$ — интенсивности линий Fe^{3+} и Fe^{2+} в спектре). Если считать, что трехвалентное железо метастабильно, то это отношение должно быть различным для разных времен задержки ²⁶.

Однако оказалось ^{12, 21}, что отношение $I(+3)/I(+2)$ не зависит от времени задержки. Аналогичные результаты были получены и для систем $\text{NiO}: ^{57}\text{Co}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]: ^{57}\text{Co}$, $^{57}\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $^{57}\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^{12, 14, 21}.

Иными словами, ионы трехвалентного железа, образующиеся после распада ^{57}Co , также стабильны, а время стабилизации многозарядных состояний атомов железа много меньше 10^{-7} сек.

Не были найдены высокочarged метастабильные состояния и в случае образования других мессбауэровских уровней (например, для изомерного перехода в ^{119}Sn).

С достаточной степенью достоверности можно заключить, что в твердых телах время релаксации высокочarged состояний много меньше времени жизни мессбауэровских уровней (10^{-7} — 10^{-9} сек.).

2. Формы стабилизации мессбауэровских атомов

а. Электронный захват

Уже было отмечено, что в случае распада ^{57}Co в металлах спектры ЯГР в немагнитных матрицах представляют собой одиночные линии с химическим сдвигом, близким к химическому сдвигу для Fe^0 . Это и следовало ожидать из-за наличия в металлах достаточного количества свободных электронов.

Аналогично, в соединениях двухвалентного железа и кобальта, меченных ^{57}Co , следует ожидать образования Fe^{2+} . Действительно, в

CoCl_2 железо стабилизируется^{13, 23, 27, 28} только в форме Fe^{2+} , однако, в $\text{CoCl}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n=2, 4, 6$) в спектрах появляется характерное искажение, которое авторы²³ приписали появлению ионов трехвалентного железа. Аналогичные искажения в спектрах ЯГР $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$: ^{57}Co также приписывали появлению трехвалентного железа^{14, 23, 24}, что может быть связано с искажением структуры кристаллической решетки¹⁴ в окрестности атома ^{57}Co .

Интересное объяснение искажения спектров $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ дали авторы работы¹³. Они изучили зависимость вида этих спектров от количества гидратной воды в соединении ($n=0, 2, 4, 6$) и сделали вывод, что спектр $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой суперпозицию спектров CoCl_2 и $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, то есть искажение спектра обусловлено образованием различных гидратов CoCl_2 .

Было проведено большое число исследований по изучению эмиссионных спектров ^{57}Co в различных матрицах: Co_3O_4 , Co_2O_3 ^{19, 20, 29, 30}, NiO ^{31–35}, MgO ^{34–38}, MnO ^{34, 35}, CaO ^{37, 38}, CaF_2 ³⁹, SrTiO_3 ⁴⁰, NaF ²², NaCl ^{27, 41}, AgI ^{42–48}, KCl ⁴⁹, в полупроводниковых соединениях^{50–56} и органических соединениях кобальта^{57, 58}. Ни в одной из этих работ не отмечалось появления в мессбауэровских спектрах линий, связанных с зарядовыми состояниями железа, которые не были бы характерны для химии железа.

Отметим, что для CoO появление линии трехвалентного железа до сих пор не нашло окончательного объяснения: если одни авторы^{12, 14} считают причиной этого нестехиометричность окиси кобальта, то другие^{13, 15} полагают, что существует два вида окиси кобальта — CoO^{I} , в котором железо стабилизируется в форме Fe^{2+} , и CoO^{II} , в которой стабильно Fe^{3+} (продолжение дискуссии см. в^{17, 18, 59}).

K -захват в случае ^{125}I в меди^{60, 61} не приводит к возникновению в спектре ЯГР линий, кроме линий, отвечающих Te^0 . Для NaIO_3 наблюдается искажение спектра, что авторы⁶⁰ приписывают образованию двух зарядовых состояний теллура.

Таким образом, процесс K -захвата в твердом теле приводит к ограниченному набору форм стабилизации мессбауэровского атома. Характерной особенностью спектров ЯГР при этом является их уширение (например, уширение линии трехвалентного железа в эмиссионном спектре окиси кобальта), что, по-видимому, свидетельствует о некотором различии в окружении каждого индивидуального атома.

б. Изомерный переход

Многозарядные ионы $^{119\text{m}}\text{Sn}$, возникающие при конверсии гамма-квантов 65,3 Кэв в металлах и интерметаллических соединениях, стабилизируются, как и следовало ожидать, в форме Sn^0 . Очевидно, что в четырехвалентных соединениях олова атомы олова должны стабилизироваться в форме Sn^{IV} , что и наблюдается на опыте (например, двуокись олова, станнат кальция и бария). Сложнее обстоит дело в случае соединений двухвалентного олова, где формой стабилизации мессбауэровских атомов ожидается Sn^{II} . Например, было найдено⁶², что в эмиссионном спектре оксалата Sn^{II} наблюдается дублет двухвалентного олова, однако, по сравнению со спектром поглощения оксалата он оказался уширенным, а величина эффекта заниженной, что, по мнению авторов, связано с нахождением части атомов $^{119\text{m}}\text{Sn}$ в локально нарушенном окружении. Такое локальное искажение может быть результатом сильно конвертированного изомерного перехода, предшествующего мессбауэровскому.

Аналогичная картина уширения эмиссионных спектров ^{83}Kr наблюдалась в работах^{63–69}. Дело в том, что большинство материнских ядер

криптона (^{83}Rb , ^{83}Br и ^{83}Se) распадается с образованием ^{83m}Kr (период полураспада 70 мин.). После конвертированного 31,7 Кэв гамма-перехода образуется сильно ионизованный мессбауэровский атом. Именно этот процесс и приводит к нарушению зарядовой симметрии лигандов и уширению спектров ^{83}Kr в диэлектриках^{66, 68}. Резонно было предположить, что в полупроводниках и металлах процессы релаксации таких нарушений должны протекать значительно интенсивней, чем в диэлектриках, и эмиссионные спектры криптона будут иметь в этом случае узкие линии. Действительно, справедливость этого предположения была показана⁶⁸ (см. табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

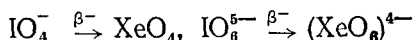
Источник	Ширина линии источника, мм/сек	Ссылки на литературу
Kr (клатрат)	0,61	66
LiBr	0,65	
KBr	0,75	
NH ₄ Br	0,87	
KBrO ₃	1,60	67
RbCl	0,70	
RbClO ₄	0,85	68
ZnSe	0,13	
PbSe	0,13	

Изомерный переход в ^{125m}Te в RbTe, металлическом теллуре, аморфном теллуре и двуокиси теллура не дает в спектрах ЯГР набора валентных состояний^{70, 71}. Однако гидратные соединения H_6TeO_6 и $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ показывают искажения спектров*, которые авторы⁷¹ интерпретируют появлением атомов ^{14}Te наряду с ^{14}Te . Отметим, что это не является однозначной интерпретацией, поскольку по аналогии с гидратными соединениями кобальта искажения спектров указанных соединений могут быть обусловлены также образованием набора соединений ^{14}Te с различным содержанием гидратной воды.

Таким образом, хотя метастабильные многозарядные атомы, образующиеся после ядерного превращения, стабилизируются довольно быстро (по крайней мере, много скорее 10^{-7} — 10^{-9} сек), однако локальные нарушения решетки (как следствие ядерного процесса) приводят к тому, что каждый индивидуальный атом имеет незначительно отличающееся от остальных атомов окружение—отсюда и уширение эмиссионных спектров ЯГР, и малая величина эффекта. Поэтому не исключена возможность того, что при растворении образца атомы, претерпевшие ядерное превращение в твердом теле и имеющие по сути дела одинаковую химическую природу, будут распределяться по различным химическим формам (в силу влияния природы локального окружения атома отдачи), в процессе растворения, хотя спектр ЯГР при этом может отвечать только одному состоянию.

в. β -Распад

Влияние β -распада на зарядовые состояния мессбауэровских атомов на примере ^{129}I ($^{129}\text{I} \xrightarrow{\beta^-} ^{129m}\text{Xe}$) было изучено в работах^{72–75}. Оказалось, что источники KIO_4 и $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ дают одну линию, так что, по-видимому, при этом происходит образование следующих соединений:



При β -распаде ^{129}I в NaIO_3 , $\text{KICl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KICl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно получают XeO_3 , XeCl_4 и XeCl_2 , эмиссионные спектры которых совпадают

* Под искажением эмиссионного спектра ЯГР понимается отличие его параметров или вида от соответствующего спектра поглощения.

со спектрами поглощения. Никаких добавочных линий обнаружено не было (заметим, что время жизни $^{129m}\text{Xe} \sim 1,5 \cdot 10^{-9}$ сек).

Влияние β -распада ^{129}Te на зарядовые состояния ^{129}I исследовалось в работах ⁷⁶⁻⁸⁰. ZnTe^{76-79} , теллур, двуокись теллура, $\text{Te}(\text{NO}_3)_4^{78}$, ортотеллулаты магния, кальция, стронция и бария ⁸⁰ дают спектры, отвечающие существованию одного зарядового состояния ^{129}I .

Несколько отличные результаты были получены при изучении β -распада ^{127}Te . Если в ZnTe и теллуре обнаружено одно зарядовое состояние атомов иода ^{76, 81-83}, то в H_6TeO_6 получена одна широкая линия, которую авторы ⁸³ приписали образованию не только IO_5^{5-6} , но и различных других продуктов. Отметим, что для ортотеллуратов щелочноземельных металлов (ЯГР по ^{129}I) обнаружено ⁸⁰, что ширина спектров зависит от биографии образцов и не может быть объяснена появлением набора химических форм иода. По-видимому, и в этом случае ⁸³ уширение спектра H_6TeO_6 может иметь ту же природу.

Таким образом, эмиссионная мессбауэровская спектроскопия достаточно однозначно указывает на то, что дочерние атомы стабилизируются за время, много меньшее 10^{-9} сек, в весьма ограниченном наборе химических форм и валентностей. По-видимому, основная роль в создании многочисленных химических форм, часто обнаруживаемых в ходе радиохимического анализа, принадлежит процессу растворения.

IV. ПРОЦЕССЫ ПОТЕРИ ЭНЕРГИИ АТОМАМИ ОТДАЧИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Для описания химического поведения высокоэнергетичных атомов отдачи в твердом теле создаются модели, в основу которых кладутся совместно как результаты радиохимического анализа изучаемых облученных систем, так и развиваемые в физике твердого тела представления о механизмах потери энергии «горячими» атомами. Во введении уже упоминалось, что в основу изучения «горячих» атомов, или атомов «отдачи», легло открытие Сцилларда и Чалмерса. Эти исторически сложившиеся названия обусловлены тем, что атомы, возникшие в результате ядерной реакции, в силу закона сохранения импульса обладают энергией отдачи, которая значительно превосходит энергию химической связи атома в исходной молекуле. Разрыв химической связи и разрушение материнской молекулы при этом кажется неизбежным. Однако при изучении химических эффектов ядерных реакций радиохимическим методом часто приходится констатировать значительные величины удерживания (вплоть до 100%-ного). Таким образом, очевидно, что вопрос о поведении так называемых «горячих» атомов — потеря ими избытка энергии и взаимодействие с окружением — является центральным при изучении химических последствий ядерных реакций.

Отметим некоторые критерии, по которым радиохимики могут судить о ценности создаваемых в этой области представлений: 1) способность модели давать сведения о природе первичных продуктов, то есть о нарушениях, произведенных атомом отдачи в своем исходном окружении (имеются в виду изменения химической, электронной и пространственной структур); 2) способность отразить влияние параметров кристаллической решетки (то есть индивидуальности химического соединения) на характер произведенных нарушений; 3) способность модели установить связь между картиной нарушений в твердом теле и картиной распределения радиоизотопа по различным химическим формам в растворе.

Следует сразу же сказать, что до сих пор в радиохимии и ядерной химии отсутствуют единые и в достаточной степени удовлетворяющие вышеуказанным критериям представления.

Явления «удерживания» (то есть обнаружение радиоактивных атомов в материнской форме) и «выхода» (то есть обнаружение радиоактивных атомов в виде каких-либо химических форм, отличных от материнской) объясняются в радиохимии с помощью различного рода моделей, предполагающих разные механизмы взаимодействия горячего атома с окружением в кристаллической решетке. Основные модели процесса потери энергии атомами отдачи подробно описаны в обзоре¹.

По модели «бильярдных шаров» горячий атом теряет энергию отдачи вследствие нескольких упругих столкновений с атомами решетки. Это положение приводит к представлению о расплавленной области (с исходной локальной температурой 10^6 — 10^7 °K), охватывающей объем $\sim 3 \cdot 10^5$ атомов и существующей примерно 10^{-8} сек. При этом следует ожидать частичного перемешивания вещества в зоне расплава и влияния дальнего окружения на химическое поведение атома отдачи.

Модель «потери лигандов» предполагает возникновение ряда заряженных фрагментов, образованных горячим атомом, покинувшим свое исходное окружение [например, MnO^+_{z} , $\text{MnO}^{3+}_{\text{z}}$, MnO^{5+} , Mn^{7+} при реакции (n, γ) в перманганате калия]. Хотя при этом первоначальная валентность атома остается той же, выходы различных химических форм горячего атома объясняются по-разному протекающим взаимодействием растворяющей среды с образовавшимися в твердом теле фрагментами.

Модель «горячей зоны», основанная на представлениях физики твердого тела о движении заряженных частиц в кристаллической решетке, приводит к следующим, например, параметрам зоны с остановившимся атомом отдачи: для типичного случая реакции (n, γ) объем области в решетке, нагретой до температуры выше точки плавления (~ 1000 °K), составляет ~ 1000 атомов, а время жизни этой «горячей зоны» $\sim 10^{-11}$ сек. Предполагается, что область плавления, по-видимому, представляет собой скорее перегретое твердое тело, нежели расплав, хотя в центре ее возможно настоящее плавление.

Таким образом, изложенные выше модели указывают на наличие серьезных коллективных нарушений в области остановившегося горячего атома (изменяются значительно химическая, электронная и пространственная структура окружения). Согласно этим моделям, применяемым для объяснения многообразия химических форм, образуемых атомами отдачи, химическая связь в исходной молекуле, как правило, разрушается, горячий атом оказывается в «свободном» состоянии, и в конечном итоге его окружение отлично от окружения в материнской матрице.

Величины удерживания, получаемые радиохимическим анализом, оказывается возможным объяснить, лишь привлекая различные механизмы перехода атомов отдачи в форму исходного соединения. Обычно рассматриваются четыре вида удерживания⁶: сохранение первоначальных связей в молекуле при ядерном процессе — сравнительно редкий случай (первичное удерживание); возвращение в исходную химическую форму в результате: реакций «горячих» атомов по механизму упругих столкновений и эпитермальных реакций радиоактивных атомов (вторичное удерживание), реакций радиационно-химического синтеза (третичное удерживание) и, наконец, тепловых реакций атомов отдачи и процессов термического изотопного обмена (четвертичное удерживание).

Очевидно, что с помощью эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (когда мессбауэровский переход является непосредственным следствием ядерной реакции в твердой фазе) можно проверить некоторые положения рассмотренных моделей. Так, наличие расплава в зоне атомов отдачи (в случае модели «бильярдных шаров») с временем жизни 10^{-8} сек. должно сделать невозможным наблюдение эмиссионного спек-

ра ЯГР. При реализации модели «потери лигандов» или модели «горячей зоны» неизбежны весьма существенные искажения в спектрах ввиду нахождения лишь незначительного числа атомов отдачи в истинно первоначальном «материнском» окружении к моменту времени 10^{-7} — 10^{-9} сек. В данном случае часть эмиссионного спектра, отвечающая материнской химической форме мессбауэровского атома в твердом теле (то есть удерживание), может складываться лишь благодаря атомам отдачи, сохранившимся в этой форме по механизму первичного удерживания («редкий случай сохранения исходных связей в молекуле») и по механизму эпитермальных реакций радиоактивных атомов. Третичное и четвертичное удерживания не могут дать вклад в общее удерживание при проведении мессбауэровского эксперимента непосредственно «под пучком» (например, возбуждение уровня ^{57}Fe в результате реакции (d, p) , (n, γ) и кулоновского возбуждения). Вторичное удерживание по механизму реакций «горячих» атомов, как уже показано выше, тоже не дает вклада в общее удерживание из-за наличия к моменту испускания резонансного гамма-кванта расплавленной области в зоне атома отдачи.

Ясно, что экспериментальное наблюдение эффекта Мессбауэра после ядерной реакции дает возможность проследить за судьбой высокоэнергетичных атомов отдачи. Сам факт наличия спектров ЯГР, а также параметры их позволяют, очевидно, обсудить реальность осуществления тех или иных моделей процесса потери энергии горячими атомами в кристаллической решетке.

1. Изучение методом Мессбауэра процессов потери энергии горячими атомами

а. Металлические мишени

Кулоновское возбуждение уровня ^{57}Fe α -частицами с энергией 3 Мэв в мишени из магнитного железа $^{84-87}$ не показало уменьшения коэффициента Мессбауэра f для мишени по сравнению с f для ^{57}Co , введенного диффузией в нержавеющую сталь (разница составляла не более 5%). Не было отмечено также разницы в химическом сдвиге и тонкой магнитной структуре мессбауэровских спектров обоих источников.

Своеобразный метод кулоновского возбуждения уровня ^{57}Fe применен в работе 88 : выбитые ионами кислорода с энергией 36 Мэв из мишени (нержавеющая сталь) атомы ^{57}Fe , пролетая через вакуум, попадали на подложку из меди, алюминия, золота или магнитного железа, которые служили, таким образом, мессбауэровскими источниками. Сравнение спектров, полученных этим методом, со спектрами ^{57}Co , введенного в те же матрицы, показало тождественность обоих видов спектров.

Можно сделать вывод, что в металлах атомы, претерпевшие кулоновское возбуждение, оказываются в узлах решетки за время, много меньшее 10^{-7} сек, а их окружение не отличается от окружения в обычных решетках (в противном случае уменьшалась бы величина эффекта, появлялся бы химический сдвиг и изменялось бы внутреннее магнитное поле, действующее на ядра железа). Подтверждением этому выводу могут служить и аналогичные результаты, полученные при кулоновском возбуждении мессбауэровского уровня ^{61}Ni 89 и мессбауэровских уровней редкоземельных элементов в металлических мишенях $^{90-92}$. Так, авторы работы 91 в качестве источника выбрали металлическую мишень ^{184}Yb , а поглотителем служил также металл. Мессбауэровский спектр представлял собой синглетную линию, лишь в 1,3 раза превышающую по ширине естественную. Величина эффекта $f_{\text{эскп.}} \approx 0,05 \pm 0,03$, тогда как $f_{\text{теорет.}} = 0,08$. Все это дало авторам 91 основание предположить отсутст-

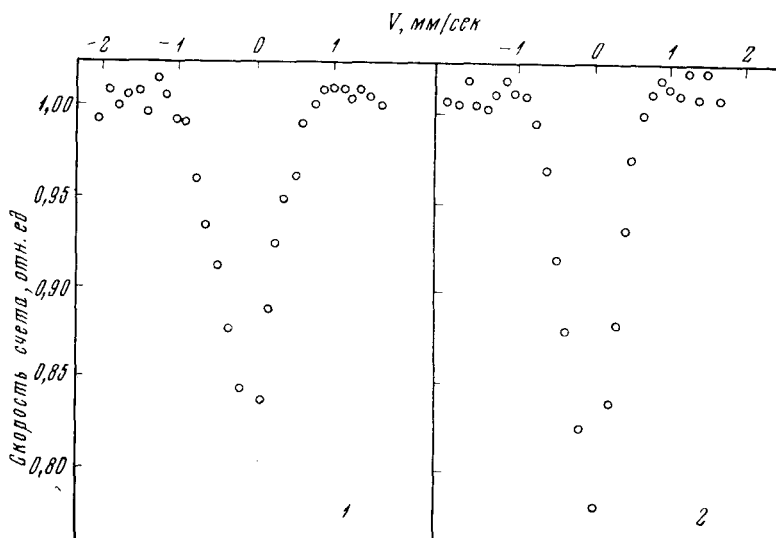


Рис. 4. Спектры ЯГР от источника, полученного по реакции (d, p) в немагнитном железе (1), и от источника, полученного введением ^{57}Co диффузией в немагнитное железо (2). Фон не учтен. Поглотитель — нержавеющая сталь ⁹⁴

ние радиационных нарушений вблизи мессбауэровского атома. Напомним, что энергия отдачи при кулоновском возбуждении может достигать 100 Кэв.

Реакцию $^{56}\text{Fe} (d, p) ^{57m}\text{Fe}$ в металлическом железе изучали в работах ⁹³⁻⁹⁵ (энергия отдачи ~ 500 Кэв). На рис. 4 представлены спектры ЯГР для ^{57m}Fe , полученного по реакции (d, p) в немагнитном железе, и для ^{57}Co , введенного диффузией в ту же матрицу ⁹⁴. Результаты обработки этих спектров приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что для источника ^{57m}Fe , полученного по реакции (d, p) , не появляется химического сдвига по сравнению с источником ^{57}Co в той же матрице. Не изменяются и величина эффекта, и ширина линии спектра.

Для мишени из магнитного железа реакция (d, p) также не приводит к уменьшению эффекта или изменению в тонкой магнитной структуре спектра ЯГР ⁹³⁻⁹⁵.

Температуру локального окружения атома отдачи ^{57m}Fe , образовавшегося в ходе реакции (d, p) в магнитном железе, определили ⁹⁵ по температурной зависимости величины магнитного расщепления спектра. В интервале температуры мишени от -195 до $+40^\circ$ температура окружения атома отдачи оказалась равной макротемпературе мишени.

Таким образом, аналогично рассмотренному выше кулоновскому возбуждению, и при реакции (d, p) в решетке металла атомы отдачи оказываются за время, много меньшее 10^{-7} сек., в нормальных узлах решетки, а температура их окружения равна макротемпературе. Очевидно, что образование расплавленной зоны и турбулентное перемешивание вещества в зоне отдачи неизбежно приводили бы к существенным изменениям в спектрах ЯГР, чего на опыте, однако, не наблюдается.

ТАБЛИЦА 2

Параметры спектров	Источник	
	$^{56}\text{Fe} (d, p) ^{57m}\text{Fe}$	^{57}Co
Хим. сдвиг, мм/сек	0,00	0,00
Амплитуда эффекта, %	31 ± 4	29 ± 2
Ширина, мм/сек	$0,37 \pm 0,04$	$0,36 \pm 0,04$

Реакция $^{56}\text{Fe}(n, \gamma) ^{57m}\text{Fe}$ в металлическом магнитном железе также исследовалась методом ЯГР⁹⁶. Полученный спектр ничем не отличался от спектра ^{57}Co в аналогичной матрице, что позволило сделать вывод о нахождении атомов ^{57m}Fe после реакции (n, γ) под пучком (энергия отдачи ≤ 540 эв) в нормальных узлах решетки. Реакция (n, γ) , проведенная также под нейтронным пучком для ^{155}Gd и ^{157}Gd ⁹⁷, и ^{39}K ⁹⁸⁻⁹⁹ в металлических мишенях, не приводит к появлению смещенных мессбауэровских атомов.

б. Неметаллические мишени

Для решения химических проблем поведения горячих атомов в твердом теле наиболее интересны эксперименты по изучению различных ядерных реакций методом ЯГР в неметаллических мишенях.

Кулоновское возбуждение уровня ^{57m}Fe в Fe_2O_3 показало уменьшение величины f для такого источника по сравнению с f для источника Fe_2O_3 : ^{57}Co ⁸⁵⁻⁸⁷. Тонкая структура спектра мишени Fe_2O_3 не меняется, нет и химического сдвига. Авторы⁸⁵⁻⁸⁷ полагают, что часть атомов отдачи ^{57m}Fe после кулоновского возбуждения оказывается смещенной из нормальных узлов решетки, что и приводит к понижению f . Нет оснований считать возможным появление расплавленных зон при потере горячим атомом энергии; в противном случае в спектре ЯГР изменилась бы тонкая структура и появился бы химический сдвиг.

Аналогичные результаты были получены при кулоновском возбуждении мессбауэровского уровня в ^{73}Ge ¹⁰⁰⁻¹⁰². Уменьшение f мишени не может быть объяснено существованием горячей зоны, так как в этом случае увеличивалась бы и ширина спектра¹⁰¹.

При кулоновском возбуждении мессбауэровского уровня ^{174}Yb в Yb_2O_3 ⁹¹ получен спектр, тождественный спектру поглощения Yb_2O_3 . Авторы⁹¹ заключают, что большая часть атомов ^{174}Yb после кулоновского возбуждения остается в узлах решетки.

Реакция $^{56}\text{Fe}(d, p) ^{57m}\text{Fe}$ в неметаллических мишенях приводит к уменьшению f по сравнению с f для ^{57}Co в тех же матрицах⁹⁵.

Реакция $^{56}\text{Fe}(n, \gamma) ^{57m}\text{Fe}$ в Fe_2O_3 и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ привела к некоторому изменению спектров ЯГР указанных мишеней по сравнению со спектром ^{57}Co в Fe_2O_3 и спектром поглощения $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Для Fe_2O_3 отмечено некоторое уменьшение эффективного магнитного поля, действующего на ядра железа, а для $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ появилась линия, характерная для трехвалентного железа⁹⁶. Это позволило сделать вывод о появлении в мишенях смещенных атомов, причем в случае $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ эти атомы могут стабилизироваться и в форме Fe^{3+} .

Подчеркнем, что даже в столь сложных соединениях, как Fe_2O_3 и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, значительная часть атомов отдачи остается в нормальных узлах решетки, то есть их окружение после протекания реакции (n, γ) ничем не отличается от исходного.

При изучении реакции (n, γ) под нейтронным пучком на изотопах ^{157}Gd и ^{155}Gd методом ЯГР было установлено, что в окисных мишенях (в отличие от металлических) появляется небольшое изменение в спектре, что может быть следствием нахождения части атомов отдачи в смещенных положениях⁹⁷.

В работе⁹⁸ было показано, что, например, для источника в виде мишени KCl [реакция $^{39}\text{K}(n, \gamma) ^{40}\text{K}$] величина эффекта близка к теоретической ($f_{\text{экс.}} = 0,11 \pm 0,02$, $f_{\text{теорет.}} = 0,12$ при 80°K), а ширина спектра мало отличается от теоретической. Это может служить подтверждением

того, что при реакции $^{39}\text{K}(n, \gamma)^{40}\text{K}$ в KCl большая часть атомов калия к моменту испускания мессбауэровского гамма-кванта ($\tau \approx 4 \cdot 10^{-9}$ сек.) оказывается в узлах решетки. Отметим, что энергия отдачи в этом случае достигает 800 эв.

В работе ⁹⁹ мишенями для облучения нейтронами служили различные сложные соединения калия (например, KAlSi_3O_8), однако все спектры состояли из одной линии, ширина которых превышала естественную не более, чем в 1,3 раза. Это еще раз свидетельствует об отсутствии серьезных радиационных нарушений в окружении атома, претерпевшего реакцию (n, γ) .

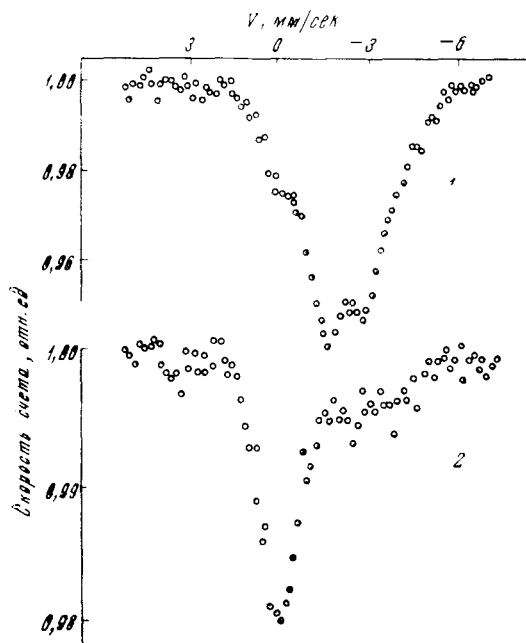


Рис. 5. Спектры ЯГР облученной на реакторе ^{118}SnO при 80°K (1) и солянокислого раствора того же образца при 80°K (2). Поглотитель — станнат кальция ⁶²

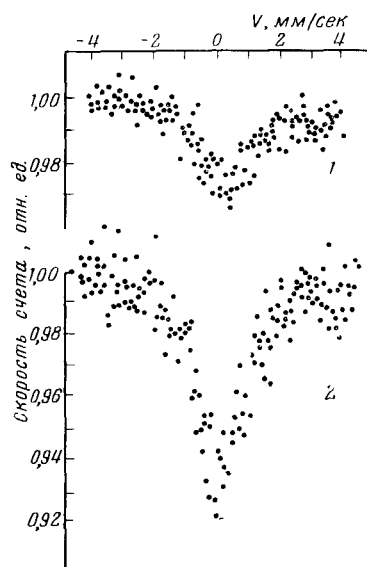


Рис. 6. Спектры ЯГР $^{241}\text{AmO}_2$ (1) и $^{237}\text{UO}_2$ (2). Поглотитель — NpO_2 ¹⁰⁵

Реакцию $^{118}\text{Sn}(n, \gamma)^{119\text{m}}\text{Sn}$ в окиси олова в условиях длительного реакторного облучения изучали в работах ^{62, 103}. Оказалось, что спектр облученной ^{118}SnO наряду с дублетом Sn^{II} содержал небольшую линию Sn^{IV} . Спектр того же образца, растворенного в соляной кислоте и замороженного, показал значительное увеличение интенсивности линии Sn^{IV} (рис. 5). Это связано, по-видимому, с тем, что при реакции (n, γ) в условиях длительного облучения на реакторе часть атомов отдачи оказывается смещенной, и интенсивность линии от таких атомов олова незначительна. При растворении образца все излучающие атомы находятся в одинаковых условиях, что и приводит к увеличению интенсивности линии Sn^{IV} .

Несколько иные результаты были получены при реакторном облучении ^{118}SnO и $^{118}\text{SnO}_2$ в работе ¹⁰⁴, авторы которой обнаружили сложные спектры ЯГР. Интерпретация результатов проведена в терминах модели «горячей» зоны. Однако, позднее результаты этой работы не подтвердились ⁶².

Интересные результаты получены при изучении процесса α -распада в ^{241}Am $^{105-111}$. На рис. 6 приведен спектр $^{241}\text{AmO}_2$ в PrO_2 и для сравнения спектр $^{237}\text{UO}_2$ в PrO_2 (β -распад ^{237}U приводит к тому же мессбауэровскому уровню ^{237}Np) 105 . Видно, что величина эффекта в случае α -распада значительно меньше, чем при β -распаде. Так как энергия отдачи после α -распада ^{241}Am составляет ~ 93 Кэв, то возможно смещение части дочерних атомов из нормальных узлов кристаллической решетки, что и понижает величину f . В работе 112 развита теория эффекта Мессбауэра после α -распада и показано, что за уширение линии могут быть ответственные релаксационные процессы.

Таким образом, наличие эмиссионных мессбауэровских спектров после протекания ядерных реакций, характеризующихся высокими энергиями отдачи [кулоновское возбуждение, α -распад, (d, p) , и (n, γ)], с очевидностью свидетельствует о том, что значительная часть атомов отдачи к моменту испускания резонансных гамма-квантов находится в нормальных узлах решетки. Не подтверждается существование расплавленных областей, перемешивание вещества и возникновение серьезных радиационных повреждений в области атома отдачи. Конечно, из этих же спектров следует, что некоторая часть горячих атомов после ядерной реакции оказывается в локальном окружении, отличном от материнского, что и проявляется в виде уширения линий и падения эффекта.

В следующем параграфе будут вкратце изложены исследования, выполненные за последние десять лет в области физики и химии твердого тела, сущность которых заключается в отходе от моделей, базирующихся на описании серьезных нарушений в области остановившегося горячего атома.

2. Некоторые современные представления о процессах потери энергии атомами отдачи

Постараемся проследить аналогии в результатах следующих исследований: 1) решение задач по равновесию и динамике образования дефектов в кристаллической решетке; 2) определение параметров реакционной зоны атома отдачи постановкой радиохимических опытов; 3) изучение химических эффектов в кристаллах, бомбардированных ускоренными ионами.

Примерно десять лет назад были выдвинуты представления о так называемых краудинах и фокусонах—новых механизмах переноса атомов и энергии атомов в кристаллах $^{113-117}$. Проверка этих представлений осуществлялась расчетами на электронно-счетных машинах $^{118, 119}$ и сравнением полученных результатов с экспериментом.

Среди многих выводов, полученных благодаря проведенным расчетам, особенно интересен следующий: распространение энергии первичного атома в кристалле не создает явлений, напоминающих плавление или турбулентное перемешивание атомов. Расчеты для случаев энергий отдачи, характерных в ходе реакции (n, γ) , не подтверждают наличия высоких температур, продолжительности существования горячей зоны и коллективного характера нарушений.

Для проверки вышеуказанных представлений о динамике радиационного повреждения были поставлены радиохимические эксперименты по определению параметров реакционной зоны атома отдачи [реакция (n, γ)] $^{120-124}$. Изучались гомогенные смешанные кристаллы $\text{K}_2\text{ReBr}_6\text{—K}_2\text{SnCl}_6$; $\text{K}_2\text{ReCl}_6\text{—K}_2\text{SnBr}_6$; $\text{K}_2\text{OsBr}_6\text{—K}_2\text{SnCl}_6$; $\text{K}_2\text{ReBr}_6\text{—K}_2\text{OsCl}_6$. Системы облучали нейтронами, и продукты реакции $^{185}\text{Re}(n, \gamma)^{186}\text{Re}$ определяли количественно (методом ионофореза). В случае, например, си-

стемы $K_2ReBr_6-K_2SnCl_6$ содержание K_2ReBr_6 менялось от 1 до 28 мол. %. Суть опытов такова: первичное удерживание должно быть представлено формой $ReBr_6^{2-}$, удерживание по механизму билиардных шаров при малом содержании K_2ReBr_6 — в форме $ReCl_6^{2-}$, а в случае удерживания по механизму горячей зоны следует ожидать набора всех форм гексахлорбромренатов $ReCl_nBr_{6-n}^{2-}$ ($6 \geq n \geq 0$) при условии не слишком малой концентрации K_2ReBr_6 .

Анализ полученных результатов привел к следующим выводам: 1) механизм билиардных шаров не выполняется ни для одной из изученных систем; 2) концепция распада в реакционной зоне атома отдачи отвергается, поскольку в противном случае распределение выходов всевозможных хлорбромренатов должно быть близко к статистическому, что не наблюдалось; 3) область реакционной зоны атома отдачи меньше и менее нарушена, чем предполагается по модели горячей зоны; в зоне реакции нет процессов плавления и существенного турбулентного перемешивания атомов.

Обратимся теперь к опытам по изучению химических реакций с ускоренными ионами¹²⁵. Эти эксперименты позволяют сравнить результаты в химическом распределении атомов ^{51}Cr в различных соединениях хрома как подвергнутых бомбардировке ускоренными ионами $^{51}Cr^{1+}$, так и облученных тепловыми нейтронами. Данные работы¹²⁵ показывают в обоих случаях появление одних и тех же радиоактивных продуктов при растворении кристаллов, а также подобие в кинетике образования фрагментов $^{51}CrO_4^{2-}$ при термическом отжиге (то есть, полное сходство процессов увеличения удерживания при отжиге в обоих случаях). По мнению авторов¹²⁵, это подобие подтверждает гипотезу о том, что изменения в валентном состоянии радиоактивных атомов при отжиге отражают скорее процессы электронной перестройки в кристалле в зоне атома ^{51}Cr , нежели восстановление разрушенной первоначальной молекулы. Можно полагать, что такой вывод косвенно подтверждает представления о незначительных и чисто локальных нарушениях, произведенных атомом отдачи в кристаллической решетке.

V. К ПРОБЛЕМЕ «ТВЕРДОЕ ТЕЛО — РАСТВОР»

Как уже упоминалось, одной из основных проблем при сопоставлении сведений, полученных при изучении твердого тела и его раствора, является определение влияния растворяющей среды на кристалл. Можно надеяться, что в этом отношении применение метода ЯГР обещает новые благоприятные возможности. Представляет интерес и применение других независимых методов по определению природы окружения атома отдачи, не связанных с процедурой растворения.

Многообещающими являются работы по изучению угловой корреляции каскадного излучения в приложении к химии горячих атомов. Так, для облученных нейтронами кристаллов $KReO_4$ обнаружено значительное нарушение угловой корреляции гамма-квантов $^{188}Re^{126}$. Это указывает, по мнению авторов, на наличие в облученном $KReO_4$ форм ^{188}Re , отличных от материнской. Тем не менее, химический анализ облученных перренатов показывает 100%-ное удерживание. Этот пример кажется нам достаточно ярким и демонстрирует в данном конкретном случае «несовместимость» информации, полученной до и после растворения. Интересно, что замеченное нарушение угловой корреляции в какой-то мере согласуется с информацией, полученной из эмиссионной мессбауэровской спектроскопии, где уширение линий и падение величины эффекта

объясняется нахождением части излучающих мессбауэровских атомов в окружении, отличающемся от материнского.

При сравнении результатов метода ЯГР (и вообще, «физических» методов) и радиохимии следует учитывать также и возможные искажения первоначального распределения химических форм горячих атомов в кристалле в зависимости от накопленной дозы облучения, степени дефектности исходных образцов, параметров облучения, процессов термического и радиационного отжига и ряда других факторов.

Так, при облучении $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 0,36 \text{H}_2\text{O}$ и H_2TeO_4 в реакторе было установлено ¹²⁷, что выход восстановленных форм ¹³¹I (мишень растворялась в водном растворе КОН, содержащем различные носители иода) растет с увеличением интегрального потока нейтронов и дозы сопутствующего гамма-излучения.

При нейтронном облучении кристаллической двуокиси теллура было обнаружено, что увеличение выхода восстановленных форм ¹³¹I связано с эффектом гамма-облучения. Было доказано ¹²⁸, что увеличение выхода восстановленных форм объясняется восстановлением IO_3^- до I^- при взаимодействии с элементарным теллуrom, который образуется в результате гамма-облучения двуокиси теллура.

При облучении тепловыми нейтронами $\text{KSb}(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ удерживание в формах Sb^{3+} и Sb^{5+} меняется в зависимости от количества воды в образцах ¹²⁹.

Из приведенных примеров ясно, что заимствование сведений из радиохимии какого-либо элемента для интерпретации спектров ЯГР и, естественно, обратное заимствование, в общем виде неприемлемо. Сопоставление результатов, полученных по обоим методам, желательно и допустимо в процессе изучения одних и тех же образцов при тщательном учете возможных осложняющих обстоятельств.

Рассмотрение информации, полученной методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии, приводит к установлению некоторых общих закономерностей последствий семи видов ядерных превращений в твердых телах (электронный захват, изомерный переход, α -распад, β -распад, кулоновское возбуждение, реакции (n, γ) и (d, p)):

1. Метастабильные высокочarged состояния атомов, возникающие вследствие ядерного превращения в твердом теле, разряжаются за время, много меньшее времени жизни мессбауэровского уровня (10^{-7} — 10^{-9} сек), переходя при этом в устойчивые формы стабилизации, свойственные макрoхимии данного элемента.

2. Эмиссионные мессбауэровские спектры соответствуют, как правило, весьма ограниченному набору форм стабилизации атомов отдачи (одна-две), в то время как применение тонких аналитических процедур в радиохимии зачастую обнаруживает богатый спектр химических форм и валентностей. Это «расхождение», по-видимому, связано с влиянием природы локального окружения атома отдачи (проявляющегося в эмиссионных спектрах ЯГР в виде уширения линий и падения величины эффекта) на распределение изучаемого радиоизотопа по химическим формам в процессе растворения.

3. Изучение процессов потери энергии горячими атомами методом Мессбауэра не показывает наличия расплавленных зон и перемешивания вещества в реакционной области высокоэнергетичного атома отдачи. Даже в довольно сложных соединениях при больших энергиях отдачи значительная часть мессбауэровских атомов к моменту испускания резонансного гамма-кванта находится в нормальных узлах кристаллической решетки, и их окружение не отличается от исходного.

* * *

За последние два года, истекшие со времени написания обзора, появилось большое число работ, посвященных изучению методом Мессбауэра после-эффектов ядерных превращений в твердых телах.

Из работ советских авторов в первую очередь следует упомянуть исследования Ан. Н. Несмеянова с сотр.^{130–132}, в которых рассмотрено влияние конвертированного изомерного перехода в ^{125}Te и электронного захвата в ^{125}I на химическое состояние дочерних атомов. Не обнаружено аномальных зарядовых состояний Te , а стабилизация происходит в формах, обычных для макрoхимии данного элемента.

В работах^{133, 134} были изучены эмиссионные спектры олова в галогенидах щелочных металлов и серебра; при этом не обнаружено влияние сильноконвертированного изомерного перехода в 250-дневном изомере ^{119}Sn на зарядовое состояние дочерних атомов. Аналогично, не найдено доказательств существования после-эффектов электронного захвата в примесных атомах ^{57}Co , введенных в решетки CoS ¹³⁵ и полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ ¹³⁶. Подробно вопрос о влиянии ядерных превращений на химическое состояние примесных атомов олова и железа в ионных кристаллах рассмотрен в работе¹³⁷. Предполагается, что отсутствие после-эффектов связано с «жесткостью» решеток исследованных матриц (мерой этой «жесткости» может служить дебаевская температура). Авторы¹³⁸ в качестве рабочей гипотезы предполагают, что при получении энергии отдачи, значительно превышающей энергию связи атома в решетке, дочерний атом может и не покинуть узел решетки в силу нарушения корреляции между импульсом и энергией отдачи.

Из работ зарубежных авторов выделяется статья¹³⁹, в которой подробно рассмотрено влияние электронного захвата и β -распада на химическое состояние дочерних атомов. Авторы¹³⁹ считают, что изменения в локальном окружении атомов, претерпевших ядерное превращение (а значит и появление многочисленных химических форм дочерних атомов) могут наблюдаться в решетках с низкими температурами Дебая или же в решетках с высокой концентрацией дефектов (вне зависимости от величины температуры Дебая). Предполагается, что стабилизация горячих атомов приводит к электронным структурам, характерным для макрoхимии данного элемента.

Проблеме определения времени жизни метастабильных состояний атомов ^{57m}Fe , образующихся после распада ^{57}Co , в решетках Cu_2O , MgO и Al_2O_3 посвящена работа¹⁴⁰, где показано, что атомы железа стабилизируются в обычных валентных состояниях за времена, много меньшие времени жизни мессбауэровского уровня.

Эффект Мессбауэра в атомах, претерпевших ядрную реакцию, сопровождающуюся большой энергией отдачи, изучался в^{141, 142} (реакция $^{56}\text{Fe}(n, \gamma) ^{57}\text{Fe}$ в металлическом железе и в сплавах $\text{Fe}-\text{Al}$), (α -распад ^{241}Am)¹⁴; (кулоновское возбуждение различных ядер)^{144–151}. И хотя количество работ, посвященных ядерным превращениям, сопровождающимся огромными энергиями отдачи, как видно, растет стремительно, в настоящее время проблема поведения атомов отдачи такого рода остается тем не менее в большой степени дискуссионной.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Мурин, Р. В. Богданов, С. Б. Томилов, Усп. химии, 33, 619 (1964).
2. В. И. Гольдманский, Эффект Мессбауэра и его применение в химии, Изд. АН СССР, 1963.
3. Г. Вертгейм, Эффект Мессбауэра, «Мир», М., 1966.
4. Г. Фрауэнфельдер, Эффект Мессбауэра, Атомиздат, М., 1964.

5. A. H. Shell, F. Pleaston, *Phys. Rev.*, **100**, 1396 (1955).
6. Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. Мурин А. Н., Нефедова В. Д., Шведова, В. П., Госхимиздат, Л., 1960.
7. V. G. Bhide, G. K. Shenoy, *Phys. Rev.*, **147**, 306 (1966).
8. G. K. Wertheim, Там же, **124**, 764 (1961).
9. A. J. Bearden, P. L. Mattern, T. R. Hart, *Revs Mod. Phys.*, **36**, 470 (1964).
10. C. J. Coston, R. Ingalls, H. G. Drickamer, *Phys. Rev.*, **145**, 409 (1966).
11. J. K. Mullen, H. N. Ok, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **11**, 267 (1966).
12. W. Triftshauser, P. P. Craig, *Phys. Rev. Letters*, **16**, 1161 (1966).
13. J. K. Mullen, H. N. Ok, Там же, **17**, 287 (1966).
14. W. Triftshauser, P. P. Craig, *Phys. Rev.*, **162**, 274 (1967).
15. H. N. Ok, J. G. Mullen, Там же, **168**, 550 (1968).
16. H. N. Ok, J. G. Mullen, Там же, **168**, 563 (1968).
17. D. Schroer, W. Triftshauser, *Phys. Rev. Letters*, **20**, 1242 (1968).
18. H. N. Ok, J. G. Mullen, Там же, **21**, 823 (1968).
19. А. Н. Мурин, Б. Г. Лурье, П. П. Серегин, *Физ. тв. тела*, **10**, 1254 (1968).
20. А. Н. Мурин, Б. Г. Лурье, П. П. Серегин, Там же, **10**, 2624 (1968).
21. P. P. Craig, W. Triftshauser, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **12**, 25 (1967).
22. G. K. Wertheim, H. J. Guggenheim, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3873 (1965).
23. R. Ingalls, G. DePasquali, *Phys. Letters*, **15**, 262 (1965).
24. R. Ingalls, C. J. Coston, G. DePasquali, H. G. Drickamer, J. J. Pini-
jian, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1057 (1966).
25. G. K. Wertheim, H. J. Guggenheim, *Techn. Repts. Ser. IAEA*, **50**, 225 (1966).
26. H. Pollak, *Phys. Stat. Sol.*, **2**, 720 (1962).
27. J. G. Mullen, *Phys. Rev.*, **131**, 1410 (1963).
28. А. Н. Мурин, Б. Г. Лурье, П. П. Серегин, *Физ. тв. тела*, **9**, 1424 (1967).
29. W. Kundig, M. Kobelt, H. Appel, G. Constabaris, R. Lindquist, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **12**, 1149 (1967).
30. H. Appel, M. Kobelt, W. Kundig, R. Lindquist, G. Constabaris, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **12**, 1149 (1967).
31. V. G. Bhide, G. K. Shenoy, *Phys. Rev.*, **143A**, 309 (1966).
32. W. Kundig, K. J. Ando, G. Constabaris, R. H. Linquist, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **12**, 655 (1967).
33. K. J. Ando, W. Kundig, G. Constabaris, R. H. Linquist, *J. Phys. Chem. Sol.*, **28**, 2291 (1967).
34. J. D. Siegwarth, J. G. Dash, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **11**, 474 (1966).
35. J. D. Siegwarth, *Phys. Rev.*, **155**, 285 (1967).
36. R. B. Frankel, N. A. Blum, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **12**, 24 (1967).
37. J. Chappert, R. B. Frankel, Там же, **12**, 352 (1967).
38. J. Chappert, R. B. Frankel, N. A. Blum, *Phys. Letters*, **25A**, 149 (1967).
39. M. S. McDonough, J. H. Chen, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **12**, 352 (1967).
40. V. G. Bhide, H. C. Bhasin, *Phys. Rev.*, **159**, 586 (1967).
41. J. K. Mullen, Там же, **131**, 1415 (1963).
42. K. Hennig, W. Meisel, H. Schnorr, *Phys. Stat. Sol.*, **13**, K9 (1966).
43. K. Hennig, W. Meisel, H. Schnorr, Там же, **15**, 199 (1966).
44. D. H. Lindley, P. G. Debrunner, *Phys. Rev.*, **146**, 199 (1966).
45. А. Н. Мурин, Б. Г. Лурье, П. П. Серегин, Н. К. Черезов, *Физ. тв. тела*, **8**, 3291 (1966).
46. А. Н. Мурин, Б. Г. Лурье, П. П. Серегин, Там же, **9**, 2428 (1967).
47. А. Н. Мурин, Б. Г. Лурье, П. П. Серегин, Там же, **10**, 923 (1968).
48. K. Hennig, Kim Yung, B. S. Skorchev, *Phys. Stat. Sol.*, **27**, K161 (1968).
49. M. DeCoster, S. Amelinckx, *Phys. Letters*, **1**, 245 (1962).
50. F. G. Allen, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **9**, 296 (1964).
51. G. Bemski, J. C. Fernandes, *Phys. Letters*, **6**, 10 (1963).
52. Г. Н. Белозерский, И. А. Гусев, Ю. А. Немилов, А. В. Шведчиков, *Физ. тв. тела*, **8**, 2112 (1966).
53. Г. Н. Белозерский, Ю. А. Немилов, С. Б. Томилов, А. В. Шведчиков, Там же, **8**, 604 (1966).
54. Г. Н. Белозерский, Ю. А. Немилов, С. С. Толкачев, Там же, **8**, 451 (1966).
55. Г. Н. Белозерский, Ю. А. Немилов, С. Б. Томилов, А. В. Шведчиков, Там же, **7**, 3607 (1965).
56. Г. Н. Белозерский, И. А. Гусев, А. Н. Мурин, Ю. А. Немилов, Там же, **7**, 1254 (1965).
57. G. K. Wertheim, W. R. Kingston, R. H. Herber, *J. Chem. Phys.*, **37**, 687 (1962).
58. G. K. Wertheim, R. H. Herber, Там же, **38**, 2106 (1963).
59. W. Trousdale, P. P. Craig, *Phys. Letters*, **27A**, 552 (1968).
60. C. E. Violet, D. Booth, *Phys. Rev.*, **144**, 225 (1966).

61. G. Albanes, C. Lamboriro, G. Ortalli, *Nuovo cimento*, **B50**, 65 (1967).
62. А. Н. Мурин, С. И. Бондаревский, П. П. Серегин, *Радиохимия*, **11**, 474 (1969).
63. Y. Hazony, F. Hillman, M. Pasternak, S. Ruby, *Phys. Letters*, **2**, 337 (1962).
64. S. Ruby, H. Selig, *Phys. Rev.*, **147**, 348 (1966).
65. M. Pasternak, A. Simopoulos, S. Bukshpan, T. Sonnino, *Phys. Letters*, **22**, 52 (1962).
66. M. Pasternak, T. Sonnino, *Phys. Rev.*, **164**, 384 (1967).
67. В. М. Красноперов, В. Г. Лурье, А. Н. Мурин, Н. К. Черезов, И. А. Ютландов, *Атомная энергия*, **23**, 60 (1967).
68. S. Bukshpan, C. Goldstein, T. Sonnino, *Phys. Letters*, **27A**, 372 (1968).
69. В. М. Красноперов, А. Н. Мурин, Н. К. Черезов, И. А. Ютландов, *ДАН*, **186**, 296 (1969).
70. E. P. Stepanov, K. P. Aleshin, R. A. Manapov, B. N. Samoilov, V. V. Sklyarevsky, V. G. Stankevich, *Phys. Letters*, **6**, 155 (1963).
71. В. А. Лебедев, Р. А. Лебедев, А. М. Бабешкин, Ан. Н. Несмеянов, *Вестник МГУ, химия*, **4**, 16 (1968).
72. G. I. Perlow, M. R. Perlow, *Revs Mod. Phys.*, **36**, 353 (1964).
73. G. I. Perlow, M. R. Perlow, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1157 (1964).
74. G. I. Perlow, M. R. Perlow, *Proc. Internat. Symposium Chem. Effects Nucl. Transform.*, Vienna, **2**, 443 (1965).
75. G. I. Perlow, M. R. Perlow, *J. Chem Phys.*, **48**, 955 (1968).
76. K. Ramma Reddy, S. de Barros, S. Debenedetti, *Phys. Letters*, **20**, 297 (1966).
77. R. Sandors, H. de Waard, *Phys. Rev.*, **146**, 907 (1966).
78. M. Pasternak, S. Bukshpan, Там же, **163**, 297 (1967).
79. А. Н. Мурин, В. Г. Лурье, Ю. С. Грушко, *Физ. тв. тела*, **9**, 1820 (1967).
80. Ю. С. Грушко, В. Г. Лурье, А. Моторный, А. Н. Мурин, *Радиохимия*, **1**, 607 (1969).
81. F. de S. Barros, N. Ivantsev, S. Iha, K. Ramma Reddy, *Phys. Letters*, **13**, 142 (1964).
82. G. J. Perlow, S. L. Ruby, Там же, **13**, 198 (1964).
83. G. I. Perlow, M. R. Perlow, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2193 (1966).
84. Y. K. Lee, P. W. Keaton, E. T. Ritter, J. C. Walker, *Phys. Rev. Letters*, **14**, 957 (1965).
85. E. T. Ritter, Y. K. Lee, R. R. Stevens, J. C. Walker, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **10**, 1111 (1965).
86. E. T. Ritter, P. W. Keaton, Y. K. Lee, R. R. Stevens, J. C. Walker, *Phys. Rev.*, **154**, 287 (1967).
87. D. A. Goldberg, Y. K. Lee, E. T. Ritter, R. R. Stevens, J. C. Walker, *Phys. Letters*, **20**, 571 (1966).
88. G. D. Sprouse, G. M. Kalvius, S. S. Hanna, *Phys. Rev. Letters*, **18**, 1041 (1967).
89. D. Seyboth, F. E. Obenshain, G. Czizek, Там же, **14**, 954 (1965).
90. J. C. Eck, Y. K. Lee, E. T. Ritter, R. R. Stevens, J. C. Walker, **17**, 120 (1966).
91. J. C. Eck, Y. K. Lee, J. C. Walker, R. R. Stevens, *Phys. Rev.*, **156**, 246 (1967).
92. R. R. Stevens, J. C. Eck, E. T. Ritter, Y. K. Lee, J. C. Walker, **158**, 1118 (1967).
93. D. A. Goldberg, P. W. Keaton, L. Madansky, J. C. Walker, *Phys. Rev. Letters*, **15**, 418 (1965).
94. J. Christiansen, E. Becknagel, G. Weyel, *Phys. Letters*, **20**, 46 (1966).
95. J. Christiansen, P. Hindennach, O. Morfeld, E. Becknagel, D. Riegel, G. Weyel, *Nucl. Phys.*, **99A**, 345 (1967).
96. W. Berger, J. Fink, F. E. Obenshain, *Phys. Letters*, **25A**, 466 (1967).
97. J. Fink, P. Kienle, Там же, **17**, 326 (1965).
98. D. W. Hafemeister, E. B. Shers, *Phys. Rev. Letters*, **14**, 593 (1965).
99. P. K. Tseng, S. L. Ruby, D. H. Vincent, *Phys. Rev.*, **172**, 249 (1968).
100. J. L. C. Ford, G. Czizek, F. E. Obenshain, D. Seyboth, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **10**, 1111 (1965).
101. C. Czizek, J. L. C. Ford, F. E. Obenshain, D. Seyboth, *Phys. Letters*, **19**, 673 (1966).
102. B. H. Zimmermann, H. Jena, G. Iscenko, H. Kilian, D. Seyboth, *Phys. Stat. Sol.*, **27**, 639 (1968).
103. С. И. Бондаревский, П. П. Серегин, *Физ. тв. тела*, **10**, 3454 (1968).
104. Ан. Н. Несмеянов, А. М. Бабешкин, А. А. Беккер, В. Фано, *Радиохимия*, **8**, 261 (1966).

105. J. A. Stone, W. L. Pillinger, *Phys. Rev. Letters*, **13**, 200 (1964).
106. J. A. Stone, W. L. Pillinger, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **11**, 809 (1966).
107. Г. Н. Белозерский, Ю. А. Немиллов, А. А. Чайхорский, А. В. Шведчиков, *Физ. тв. тела*, **9**, 1252 (1967).
108. В. А. Брюханов, В. В. Овечкин, А. И. Перышкин, Е. И. Ржехина, В. С. Шпинель, Там же, **9**, 1519 (1967).
109. Б. М. Александров, А. В. Калямин, А. С. Кривохатский, Б. Г. Лурье, А. Н. Мурин, Ю. Ф. Романов, Там же, **10**, 1896 (1968).
110. B. D. Dunlap, G. M. Kalvius, S. L. Ruby, M. B. Brodsky, D. Cohen, *Phys. Rev.*, **171**, 316 (1968).
111. Б. М. Александров, А. В. Калямин, А. С. Кривохатский, Б. Г. Лурье, А. Н. Мурин, Ю. Ф. Романов, *Письма ЖЭТФ*, **8**, 186 (1968).
112. M. Kaplan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 331 (1966).
113. A. Seeger, *Proc. Ind. UN Int. Conf. PUAE*, **6**, 250 (1958).
114. A. Seeger, *Naturforsch.*, **13**, 54 (1958).
115. R. H. Silsbee, *J. Appl. Phys.*, **28**, 1246 (1957).
116. G. Leibfried, *J. Appl. Phys.*, **30**, 1388 (1959).
117. G. Leibfried, Там же, **31**, 117 (1960).
118. G. Gibson, G. Vineyard, Там же, **30**, 1322 (1959).
119. Дж. Виньерд, *УФН*, **74**, 435 (1961).
120. H. Muller, *Naturwiss.*, **49**, 182 (1962).
121. H. Muller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1745 (1965).
122. H. Muller, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **321**, 124 (1963).
123. H. Muller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2081 (1963).
124. H. Muller, Там же, **29**, 2167 (1967).
125. T. Andersen, G. Strensen, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 3227 (1966).
126. Jun Sato, Yuji Yokoyama, Toshimitsu Yamazaki, *Radiochem. acta*, **5**, 115 (1966).
127. G. Teofilovski, *Bull. B. Kidrit. Inst. Nud. Sci.*, **17**, 17 (1966).
128. J. Ortega, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 668 (1966).
129. Tomihisa Kambara, Nobuyuki Kashihiro, Katsuyuki Hagita, Chung-huei Ke, *Radioisotopes*, **14**, 353 (1965).
130. В. А. Лебедев, Р. А. Лебедев, А. М. Бабешкин, Ан. Н. Несмеянов, *Вестник МГУ, химия*, **1969**, в. 3, 128.
131. В. А. Лебедев, А. М. Бабешкин, Ан. Н. Несмеянов, Е. В. Ламыкин, Там же, **1969**, в. 5, 45.
132. А. М. Бабешкин, Е. В. Ламыкин, В. А. Лебедев, Ан. Н. Несмеянов, Там же, **1970**, в. 1, 117.
133. А. А. Ефимов, В. Т. Шипатов, П. П. Серегин, С. И. Бондаревский, *ФТТ*, **12**, 949 (1970).
134. А. А. Ефимов, П. П. Серегин, В. Т. Шипатов, С. И. Бондаревский, Там же, **12**, 1244 (1970).
135. П. П. Серегин, С. И. Бондаревский, А. А. Ефимов, Там же, **12**, 1841 (1970).
136. Б. И. Болтакс, А. А. Ефимов, П. П. Серегин, В. Т. Шипатов, Там же, **12**, 200 (1970).
137. A. N. Murin, P. P. Serigin, *Phys. stat. sol. (a)*, **2**, 663 (1970).
138. А. Н. Мурин, С. И. Бондаревский, П. П. Серегин, *ФТТ*, **12**, 1095 (1970).
139. P. Jung, W. Triftshäuser, *Phys. Rev.*, **175**, 512 (1968).
140. W. Triftshäuser, D. Schroer, *Phys. Rev.*, **187**, 491 (1969).
141. W. G. Berger, *Ztschr. Physik*, **225**, 139 (1969).
142. G. Czjzek, W. G. Berger, *Phys. Rev.*, **1B**, 957 (1970).
143. S. L. Ruby, G. M. Kalvius, B. D. Dunlap, G. K. Shenoy, D. Cohen, M. B. Brodsky, D. J. Lem, Там же, **184**, 374 (1969).
144. G. Czjzek, J. L. C. Ford, J. C. Love, F. E. Obenshain, H. H. F. Wegener, Там же, **174**, 331 (1968).
145. M. Eckard, *Ztschr. Physik*, **208**, 184 (1968).
146. D. Seyboth, *Proc. Roy. Soc.*, **A311**, 119 (1969).
147. R. M. Wilenzick, K. A. Hardy, J. A. Hicks, W. R. Owens, *Phys. Letters*, **B30**, 167 (1969).
148. Y. W. Chow, E. S. Greenbaum, R. H. Howes, F. H. H. Hsu, P. H. Swerdlow, C. C. Wu, Там же, **B30**, 170 (1969).
149. Deo Raj, S. P. Puri, *J. Phys. Soc. Japan*, **27**, 788 (1969).
150. E. Ull, *Ztschr. Physik*, **227**, 25 (1969).
151. C. G. Jacobs, N. Hershkowitz, *Phys. Rev.*, **1B**, 839 (1970).