

1. Горячие атомы.

Горячие атомы, ГА – атомы, возникающие в результате ядерных превращений. Каждое ядерное превращение сопровождается выделением энергии, которая распределяется между ядром и испускаемой частицей, в соответствии с законом сохранения импульса. Образовавшиеся возбужденные атомы называются горячими атомами, т.к. их энергия соответствует энергии атомов, «нагретых» до миллионов градусов. Их называют также атомами отдачи, поскольку они воспринимают кинетическую энергию отдачи, выделившуюся при распаде материнского ядра. (Часто, вместо термина горячие атомы, используется термин горячие частицы, под которыми понимают, как атомы, так и радикалы, обладающие энергией, превышающей энергию теплового движения. Горячие атомы образуются при ядерных реакциях; горячие свободные радикалы – при фотолизе, радиоллизе и в электрическом разряде). Избыточная энергия может иметь величину от нескольких эв до сотен тысяч эв.

Согласно статистической трактовке, температура определяется средней кинетической энергией большого числа атомов или молекул. Однако можно говорить также о температуре отдельного атома. В этом случае вводят температуру, соответствующую кинетической энергии атома. Если кинетическую энергию атома приравнять энергии, наиболее вероятной при температуре T , то получаем

$$E_{кин} = \frac{1}{2}mv^2 = kT,$$

где k – константа Больцмана, $k=R/N_A$; R – газовая постоянная, N_A – число Авогадро.

$$T = \frac{E_{кин}}{k} = 1,16049 * 10^4 * E_{кин} \quad K / эВ$$

Кинетическая энергия, равная 1эВ или 1МэВ соответствует температуре 10^4 и 10^{10} К соответственно.

Например, при испускании α -частицы энергия атома отдачи достигает 10000 эв, а для реакций типа (n,γ) – 100 эв. В момент образования ГА может потерять большее число электронов, чем следует ожидать по его положению в периодической системе и образовать высокозарядный ион. Например, при изомерном переходе ^{80}Br , образующийся ядерный изомер имеет заряд, равный +10. Наряду с большой кинетической энергией для ГА характерно возбужденное электронное состояние.

При столкновениях энергия ГА или рассеивается, либо расходуется на химические превращения. Благодаря высокой кинетической энергии, возбужденному электронному состоянию и высокому положительному заряду, ГА способны вступать в такие химические реакции, в которые обычные атомы не вступают. Полученный ГА импульс в большинстве случаев бывает достаточно велик, чтобы разорвать одну или несколько связей атома в химическом соединении; при этом ГА отрывается от содержащей его молекулы. Энергия образования ГА (или горячего радикала) в свою очередь достаточна, чтобы вызвать возбуждение или диссоциацию еще нескольких молекул. После нескольких последовательных столкновений кинетическая энергия ГА снижается, и ГА вступают в разнообразные химические реакции с молекулами или радикалами исходного соединения или растворителя. Происходит микросинтез новых соединений или возвратом ГА в молекулу исходного соединения.

Отношение количества ГА, стабилизировавшихся в форме материнского вещества или вообще других молекул, к общему количеству возникших ГА, называется удержанием. При оценке поведения ГА необходимо принимать во внимание возможные процессы изотопного обмена, в результате которых достигается равнораспределение ГА между всеми химическими формами, содержащими данный атом.

С точки зрения прогнозирования радиационной стойкости реакторных материалов важны процессы стабилизации атомов отдачи в твердых телах: При стабилизации атомов отдачи в кристаллических твердых телах возникают каскады смещения, краудионы, термические пики (зона плавления и зона смещений), радиоллиз и локальный термолиз. Например: при рассеянии 300 эв кинетической энергии в ионном кристалле атом отдачи с массой, равной 100 а.е., смещает 5-6 атомов из узлов решетки. Образование за 10^{-12} сек горячей зоны размером в 5 атомных радиусов (125 атомов) с температурой 10⁴ К. Спустя 10^{-11} сек зона включает 1000 атомов с температурой 1000К. Через 10^{-10} сек размер зоны увеличивается в несколько раз, а температура падает до 400К. В солях типа нитратов или сульфатов ГА стимулируют реакции разложения или диссоциации исходного соединения, ведущие к образованию меченых соединений. При последующем растворении или отжиге образца возникают многочисленные метастабильные соединения и состояния. При стабилизации ГА в кристаллическом твердом теле, из-за процесса каналирования (наличия предпочтительного движения по некоторым направлениям в кристаллической решетке) возникает существенно неоднородное распределение ГА в монокристаллах ("эффект теней").

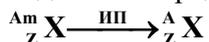
Горячие атомы нашли применение при синтезе меченых соединений. На свойствах ГА основан метод обогащения радиоизотопов (Эффект Сцилларда-Чалмерса). Перспективно использование реакций ГА в процессах полимеризации, синтеза аммиака и др.

2. Химические эффекты процессов радиоактивного распада.

Химические последствия радиоактивного распада представляют собой изменения, происходящие под влиянием самопроизвольных процессов, протекающих в ядре одного из атомов, входящих в состав молекулы. Наиболее интересными из таких процессов являются изомерный переход и β^- -распад.

Изомерные переходы.

Ядерная изомерия – явление существования изотопа в двух различных энергетических состояниях (метастабильном и основном). Эти состояния, как правило, связаны друг с другом генетически, т.е. одно из них возникает в результате распада другого. Этот распад можно представить следующим образом:



где ${}^A_m X$ – ядро атома, находящегося в метастабильном состоянии; ${}^A X$ – ядро атома, находящегося в основном состоянии; ИП – изомерный переход.

Химические последствия при изомерных переходах обусловлены «взрывообразными» разрушительными процессами исходных молекул, связанными с накоплением высокого положительного заряда на атомах, образующихся в результате этих превращений.

С явлением ядерной изомерии, изомерными состояниями и процессами, происходящими при изомерных переходах, приходится сталкиваться в различных областях радиохимии. Наличие ядерных изомеров у исследуемого радиоактивного элемента может привести к появлению «лишних» периодов полураспада и излучений, изменению химического состояния исследуемых форм радиоактивных элементов, и т.д. Все это необходимо учитывать при проведении радиохимических исследований.

С процессами образования изомерных ядер связано получение сверхтонких разновидностей атомов, лишенных каких-либо изотопных эффектов и поэтому являющихся идеальными радиоактивными индикаторами. Большой интерес представляют и химические последствия изомерных переходов, не имеющие какой-либо аналогии с процессами классической химии.

Ядерная изомерия является свойством как стабильных, так и радиоактивных ядер, содержащих нечетное число нуклонов. Однако она не является общим свойством четно-нечетных или нечетно-четных ядер, а только таких ядер, у которых нечетное число нуклонов заключено в пределах от 39 до 49, от 63 до 81, а также от 107 до 119. Энергетические уровни изомерных ядер характеризуются небольшими различиями (сотни, десятки и даже единицы кэВ). Эти различия на 1-3 порядка меньше энергии связи нуклонов в ядрах. При небольших энергетических различиях изомерные состояния ядер весьма сильно отличаются друг от друга по моментам количества движения. Метастабильные состояния ядер в отличие от обычных возбужденных состояний способны к весьма длительному существованию, и их периоды полураспада исчисляются часами, годами и даже сотнями лет.

Распад метастабильных состояний ядер может происходить двумя независимыми путями: излучением энергии возбуждения в виде γ -квантов (радиационные переходы) и путем внутренней конверсии – непосредственной передачей энергии возбуждения ядра одному из электронов внутренних оболочек атомов (при этом из атома вылетают электроны, называемые **электронами конверсии**). Эти процессы протекают параллельно, независимо друг от друга, в силу чего интенсивность каждого остается неизменной при устранении возможности протекания одного из них. Например, скорость распада путем радиационных переходов будет одна и та же для нормального атома и атома, лишенного электронных оболочек (в случае распада путем внутренней конверсии).

Кинетика распада при изомерном переходе описывается уравнением:

$$N_t = N_0 e^{-(\lambda_\gamma + \lambda_{B,K})t}$$

где λ_γ и $\lambda_{B,K}$ – постоянные радиоактивного распада метастабильного ядра, осуществляющегося путем радиационных переходов и внутренней конверсии соответственно.

Коротко остановимся на процессе внутренней конверсии. Энергия, равная разности энергий двух состояний ядра (стабильного и метастабильного), не обязательно должна излучаться в виде гамма-кванта. Она может передаваться также в виде кинетической энергии электрону оболочки, который покидает ядро с дискретной энергией. Моноэнергетические электроны, испускаемые в этом процессе, называют электронами конверсии. В противоположность электронам, испускаемым при β^- -распаде (т.е. электронам, дающим

энергетический спектр), электроны конверсии характеризуются монохроматическим распределением энергии. Коэффициент внутренней конверсии тем выше, чем больше Z и время жизни возбужденного ядра. В большинстве случаев электронами конверсии являются К-электронами и реже L – M-электронами, так как расстояние между ядром и электронами К-оболочки меньше, а вероятность их пребывания в ядре больше, чем для электронов других оболочек. Если все же энергия, отданная атомным ядром, меньше, чем энергия связи электронов К-оболочки, то электроны конверсии отщепляются от внешних оболочек.

После отщепления электронов конверсии возникает, как и при электронном захвате, вакансия в соответствующей оболочке, которая заполняется электронами с внешних оболочек. При этом образуется соответствующее характеристическое рентгеновское излучение. Характеристическое рентгеновское излучение может, в свою очередь, конвертироваться, т.е. вместо рентгеновского излучения происходит отщепление электронов с внешних оболочек. При этом испускаются моноэнергетические электроны (**электроны Оже**), обладающие очень низкой энергией. С увеличением порядкового номера выход Оже-электронов снижается.

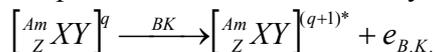
Рассмотрим процессы, происходящие при изомерном переходе атома в составе молекулы $[Z^{Am}XY_n]$. Если разрядка метастабильного состояния происходит с помощью радиационных переходов, то в силу неизменности порядкового номера элемента и малой вероятности взаимодействия γ -квантов с электронными оболочками атома, можно считать, что зарядовое состояние системы не изменяется. Единственной причиной химических изменений может быть явление радиоактивной отдачи при эмиссии γ -квантов.

Энергию атомов отдачи можно найти по формуле:

$$E_M = \frac{MV^2}{2} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} = \frac{E_\gamma^2 \cdot 10^6}{2M \cdot 931} \text{ эВ} = \frac{536E_\gamma^2}{M} \text{ эВ}.$$

При энергии γ -квантов, типичной для изомерных переходов (порядка 100 кэВ) и $M=100$ а.е.м., $E_M=0.05$ эВ. Эта энергия в сотни раз меньше энергии химических связей атомов. Отсюда следует, что радиационный распад метастабильных состояний атомов в составе устойчивых молекул не должен сопровождаться разрушением последних и изомер в основном состоянии будет находиться в составе исходной молекулы.

Если разрядка метастабильного состояния происходит путем внутренней конверсии, то непосредственным результатом является эмиссия электронов внутренней конверсии, возникновение вакансии во внутренних оболочках атома и изменение зарядового состояния молекулы в соответствии со схемой



где BK – внутренняя конверсия. Звездочка указывает на то, что изменение зарядового состояния произошло вследствие удаления электрона с внутренней оболочки.

Энергия отдачи, полученная атомом основного изомера при эмиссии электрона внутренней конверсии, определяется выражением

$$E_M = E_{e_{BK}} \frac{m_e}{M} = (E_{II} - E_I) \frac{m_e}{M}$$

где $E_{e_{BK}}$ – энергия электрона внутренней конверсии, E_{II} – энергия перехода, E_I – энергия ионизации L - оболочки. Нетрудно подсчитать, что так же, как и при радиационной разрядке, энергия отдачи в данном случае оказывается много меньше энергии химической связи.

Основной причиной химических изменений при разрядке метастабильных состояний путем внутренней конверсии является возникновение вакансий во внутренних оболочках атомов.

Это означает не просто появление заряда в исследуемой молекуле, но и сосредоточение в одном из входящих в ее состав атомов огромной, с химической точки зрения, энергии, отвечающей потенциалу ионизации внутренних электронных оболочек. Последующее рассеяние этой энергии может осуществляться с помощью двух конкурирующих процессов – рентгеновских и Оже-переходов. В первом случае происходит последовательное испускание рентгеновских квантов с энергиями $E_{h\nu} = W_K - W_{L,M,N}$. Такие процессы приводят к постепенному перемещению вакансий от внутренних к внешним оболочкам, и завершаются в течение $10^{-15} - 10^{-16}$ с. Конечное состояние системы соответствует однократно ионизированной исходной молекуле.

Процессы рассеяния энергии с помощью Оже-переходов состоят в перераспределении ее между двумя электронами, находящимися в поле ядра, и остальными электронами. При этом один из электронов переходит в состояние с меньшей энергией (заполняет вакансию в нижележащей оболочке), а другой уходит за пределы атома. Результатом каждого Оже-перехода является удвоение зарядового состояния атома.

В действительности рассеяние энергии атома, ионизированного во внутренней оболочке, осуществляется как с помощью радиационных, так и с помощью Оже-переходов. Спектры зарядовых состояний атомов, возникающих при изомерных переходах, зависят от порядкового номера элемента, коэффициента внутренней

конверсии для соответствующей оболочки и относительной интенсивности радиационных и Оже-переходов. Характер спектра зарядовых состояний сохраняется и в том случае, когда изомерный переход происходит в атоме, являющемся частью молекулы. Это означает, что за время 10^{-15} - 10^{-16} сек. возникает спектр зарядов молекулярных ионов, в которых весь заряд сосредоточен на атоме, испытавшем изомерный переход (на атоме основного изомера). Образовавшийся за столь короткое время ион сохраняет все параметры структуры (длины связей, углы и т.д.) исходной молекулы и вместе с тем содержит в своем составе многократно ионизованный атом. Последнее обстоятельство предопределяет крайнюю неустойчивость таких частиц. Их распад начинается с наиболее быстрых процессов перераспределения заряда, который осуществляется путем перетекания электронов от нейтральных структурных единиц к многократно ионизованному атому основного изомера. Этот процесс проходит за время 10^{-14} сек. В результате этого внутри многозарядного иона образуется несколько одноименно заряженных центров. Эти центры испытывают кулоновское взаимодействие, которое является причиной взрывообразного распада иона с образованием различных заряженных фрагментов. Ниже приведено относительное содержание фрагментов, образовавшихся при изомерном переходе ^{80m}Br в составе CH_3Br (содержание Br^{5+} принято за единицу):

Br^{1+}	Br^{2+}	Br^{3+}	Br^{4+}	Br^{5+}	Br^{6+}	Br^{7+}	Br^{8+}	Br^{9+}	Br^{10+}
0.54	0.66	0.54	0.51	1.0	1.33	1.46	1.35	0.95	0.70
Br^{11+}	Br^{12+}	Br^{13+}	CH_3Br^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	C^+	H^+	
0.31	0.09	0.06	0.99	1.81	0.16	0.21	0.26	0.17	

Испускание электронов внутренней конверсии в сфере разделения изомеров можно использовать как способ идентификации изотопов-изобаров. Например, в реакции $^{81}\text{Br}(n,\gamma) ^{82m}\text{Br} \xrightarrow{6.2\text{min}} ^{82}\text{Br}$ выход метастабильного состояния достигает 90%. При этом образуются молекулярные ионы, молекулярные ионы, меченные $^{82}\text{Br} \rightarrow$, быстрые ионы, $^{82}\text{Br}^+ \rightarrow$ нейтральные ионы \rightarrow органические молекулы.

Взрывообразное разрушение материнской молекулы при изомерном переходе, осуществляемом путем внутренней конверсии, и связанное с этим изменение химического состояния основного изомера как основа разделения ядерных изомеров.

При этом неразрешимая на первый взгляд проблема разделения атомов, являющихся одновременно и изотопами и изобарами, сводится к сравнительно легкой задаче разделения различных химических форм одного и того же элемента (тем более, что основной изомер оказывается в форме простейших неорганических соединений).

Условия разделения ядерных изомеров: изомерные состояния связаны генетически; значительная доля изомерных переходов, осуществляемых путем внутренней конверсии, материнская форма атомов метастабильного изомера - соединение, в котором эти атомы удерживаются ковалентными связями; нет изотопного обмена между атомами изучаемого элемента, находящегося в исходной форме, и атомами новой химической формы, образующейся в результате изомерного перехода и последующих процессов стабилизации. Практически процесс разделения ядерных изомеров включает получение с помощью ядерных реакций или ядерных превращений метастабильного состояния, синтез материнского соединения, содержащего атомы в метастабильном состоянии, накопление основного изомера и отделение новой химической формы последнего от материнского соединения.

Пример: Рассмотрим разделение ядерных изомеров ксенона ^{133m}Xe . ^{133}Xe образуется по реакции $^{132}\text{Xe}(n,\gamma) ^{133m}\text{Xe}$ (Переход осуществляется на 87% путем внутренней конверсии). В качестве материнского соединения используется $^{133m}\text{XeO}_3$, который может быть получен как в результате β^- -распада ^{133}I в составе иодата, так и путем гидролиза высших фторидов ксенона, облученных медленными нейтронами. Серноокислый раствор триоксида ксенона, содержащего атомы метастабильного изомера ксенона, помещают в барботер, в котором осуществляется накопление основного изомера в новой химической форме. По окончании накопления основной изомер (газообразный ксенон) удаляется током гелия и поглощается активированным углем. Выход основного изомера совпадает с долей переходов, осуществляемых путем внутренней конверсии (87%). Это естественно, так как существует прямая связь между процессами, развиваемыми в электронных оболочках основного изомера, и его выходом. Выход изомера можно использовать для оценки коэффициента внутренней конверсии.

Химические последствия изомерных переходов представляют интерес для решения вопроса о наличии или отсутствии генетической связи между двумя изомерными состояниями. Возможность отделения основного изомера от материнского нуклида является надежным критерием наличия генетической связи и, наоборот, невозможность его отделения свидетельствует об отсутствии такой связи. Таким образом, например, была

установлена генетическая связь для пары изомеров ^{121m}Sn - ^{121}Sn и отсутствие ее для пары изомеров ^{123m}Sn - ^{123}Sn .

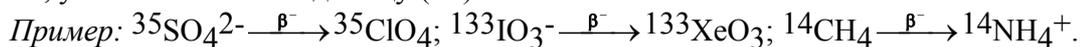
Химические превращения, индуцированные процессами β^- -распада.

Химические изменения при β^- -распаде атомов в составе молекулярных систем являются итогом ядерных, атомных и молекулярных процессов.

В отличие от процессов, происходящих при распаде изомерных состояний ядер, большая часть ядерных переходов при процессах β^- -распада не приводит к разрушению дочерней молекулярной системы (системы, которая возникает в результате замены ядра материнского атома ядром атома соседнего элемента).

Это связано со способностью электронных оболочек материнских атомов «приспосабливаться» к новому заряду ядра дочернего атома. Общую картину процессов, происходящих при β^- -распаде атомов в составе молекул, можно представить следующим образом. Первичным процессом является превращение нуклонов в составе ядра и эмиссия ядерного электрона и нейтрино. Следствием этого является изменение химической природы атома и его зарядового состояния. Если материнский атом находится в составе молекулы, то результатом этих процессов будет возникновение первичных молекулярных образований.

Результатом β^- -распада является изменение заряда (природы) ядра, т.е. образование ядра нового элемента, находящегося в периодической системе на одну клетку правее по отношению к атому материнского элемента. Поскольку процессы β^- -распада сопровождаются увеличением числа протонов в ядре на единицу, а электронная оболочка наследуется от материнского атома, то в ней возникает дефицит электронов по отношению к новому ядру. Т.о., зарядовые состояния дочернего атома и молекулярной системы, включающей этот атом, увеличивается на единицу (+1).

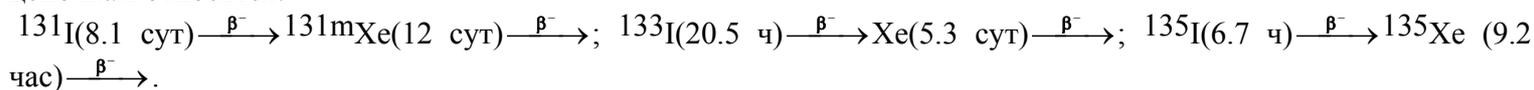


Одной из характерных особенностей первичных молекулярных образований является их детальная изоэлектронность исходной молекулярной системе (совпадение общего числа электронов и их характера). Эта особенность вытекает из того, что электронные структуры первичных молекулярных образований наследуются ими от исходных молекулярных систем. Так электронная структура метана полностью наследуется ионом аммония и, наоборот, электронная структура аммония сохраняется в метане, возникающем при позитронном распаде атома азота в составе этих ионов. Идентичность электронных и пространственных структур сохраняется и когда имеют место несколько последовательных β^- -превращений: $\text{NH}_4^- \xrightarrow{\beta^-} ^{14}\text{CH}_4 \xrightarrow{\beta^-} ^{14}\text{NH}_4^+$. Все члены указанных цепочек имеют тетраэдрическую структуру.

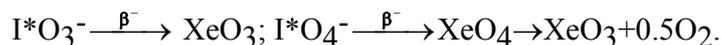
Правило В.Д.Нефедова: Если имеется устойчивая (отрицательно заряженная или нейтральная) исходная молекулярная система, в которой распадающийся атом связан ковалентными связями, то β^- -превращение этого атома приводит к новой, также устойчивой молекулярной системе.

Из различных аспектов последствий β^- -превращений атомов в составе молекулярных систем большой интерес представляет их использование для получения ранее неизвестных соединений (речь идет о химических формах, состав, структуру и возможность существования которых трудно предсказать на основании общих положений химии).

Синтез соединений ксенона. Использованию метода β^- -распада для синтеза соединений ксенона благоприятствовал ряд обстоятельств и прежде всего наличие нескольких цепочек превращений изотопов иода в радиоактивные изотопы ксенона с удобными для работы ядерно-физическими характеристиками. К таким цепочкам относятся:

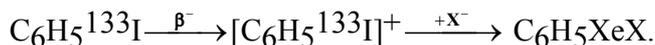


Для указанных цепочек превращений характерно то, что образование атомов ксенона в большинстве случаев не сопровождается возникновением возбужденных состояний ядер, переход которых в основное состояние осуществляется путем внутренней конверсии. Существенно и то, что β^- -переходы в этих цепочках сопровождаются испусканием ядерных электронов сравнительно небольшой средней энергии. До последнего времени единственным путем получения известных кислородных соединений ксенона (XeO_3 , XeO_4) был гидролиз высших фторидов (XeF_4 , XeF_6). Попытки получить оксиды ксенона прямым путем, из элементов, не увенчались успехом. Исходя из свойств оксианионных форм иода и связи этих свойств со свойствами первичных молекулярных образований, следовало ожидать, что β^- -распад иода в составе иодатов и периодатов приведет к возникновению соответствующих нейтральных кислородных форм ксенона. Происходящие при этом изменения можно представить с помощью схемы:



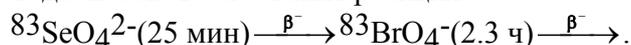
Если бета-распад иода происходит в составе иодид-иона, то образуется элементарный ксенон.

Процессы β^- -распада изотопов иода в составе кислородных соединений могут быть с успехом использованы для получения триоксида ксенона, содержащего различные радиоактивные изотопы этого элемента. Наиболее эффективным материнским соединением является о-периодат лития, β^- -распад изотопов иода в составе которого приводит к максимальному выходу XeO_3 . Существенно, что получающийся XeO_3 не содержит неактивных молекул триоксида ксенона, т.е. носителя. Химические последствия β^- -распада позволили впервые синтезировать органические соединения ксенона ониевого типа. Последние образуются при β^- -распаде изотопов иода в составе ароматических производных с последующей стабилизацией первичных молекулярных ионов по схеме



Процессы β^- -распада висмута в составе различных органических производных этого элемента сыграли большую роль в развитии химии полонийорганических соединений. Это обусловлено наличием удобной цепочки превращений $^{210}Bi \xrightarrow{\beta^-} ^{210}Po$ и богатой химией элементарноорганических соединений висмута.

Хорошо известны устойчивые кислородсодержащие химические формы, в которых хлор и иод находятся в высших степенях окисления (перхлораты, периодаты). Что касается перброматов (соединения брома (VII)), то долгое время их причисляли к несуществующим соединениям. Успешный синтез пербромата осуществляется с помощью ядерно-химического метода. В основе его лежит реакция:



Переход $^{99}Mo \xrightarrow{\beta^-} ^{99m}Tc$ благоприятен для получения разнообразных соединений технеция, поскольку процесс β^- -распада не осложнен внутренней конверсией и эффектом Оже. Основной и устойчивой формой технеция, образующейся непосредственно при β^- -распаде молибдена в составе гексакарбонила этого элемента является катион $Tc(CO)^{6+}$, изоэлектронный исходной молекуле $Mo(CO)_6$.

Химические превращения, индуцированные ядерными реакциями. Помимо явления отдачи, образование горячих атомов сопровождается изменением валентности, сильной ионизацией, повышением реакционной способности. Валентность горячих атомов зависит от химических свойств радиоактивного элемента. На примере галогенов показано, что степень стабилизации радиоактивного элемента в его высшем валентном состоянии зависит от устойчивости этого валентного состояния. При облучении соединений не содержащих кислород, радиоактивные элементы образуются в основном в низших валентных состояниях. Так, ^{35}S , образующаяся при облучении KCl , получается преимущественно в виде сульфид-иона.

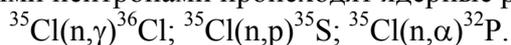
В приведенной ниже таблице приведены данные о состоянии ^{14}C , полученного по реакции $^{14}N(n,p)^{14}C$.

Распределение ^{14}C , %

Продукт	Облучаемое соединение		
	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4Br	Be_3N_2
CO_2	39.5	1.7	13.5
CO	2.0	1.3	0.06
CH_4	0.5	7.5	25.4
HCN	3.9	2.0	-
CH_3NH_2	16.1	79	6.3
$HCOOH$	15.5	1.3	3.8
$HCHO$	13.2	5.8	8.0
CH_3OH	0.7	0.4	0.1
$CO(NH_2)_2$	7.3	0,4	6.5
$CNH(NH_2)_2$	-	-	18.5
H_2NCN	-	-	4.5
CH_3NHNH_2	-	-	10.7

Полагают, что горячий атом ^{14}C образует свободные радикалы CH , CO , CN , которые в зависимости от состава среды и различных условий вступают в реакции, приводящие к образованию продуктов, перечисленных в приведенной таблице. Все эти органические соединения, меченные ^{14}C , применяются в различных исследованиях.

При облучении CCl_4 медленными нейтронами происходят ядерные реакции:

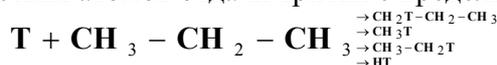


Тридцать процентов ^{35}S получается в элементарном состоянии, а остальная масса ее вступает во взаимодействие со средой и дает соединения типа CSCl_2 . Горячие атомы ^{35}S способны обмениваться с атомами серы CS_2 , хотя в обычных условиях эта реакция не идет. ^{32}P получается в виде фосфит- и гипофосфит-ионов, количество и отношение которых к общему количеству фосфора зависят от имеющихся примесей (кислород, вода и др.).

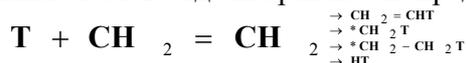
Химические реакции атомов отдачи в органических системах.

Реакции атомов отдачи трития. Атомы отдачи трития возникают по реакциям $^3\text{He}(n,p)^3\text{H}$ и $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$, что может быть использовано для синтеза меченных тритием органических соединений. Для горячих атомов водорода характерны следующие типы процессов: замещение и отщепление водорода, разрыв связи C-C, присоединение по двойной связи. Примерами являются:

1) Образование продуктов взаимодействия атомов отдачи трития с предельными углеводородами:



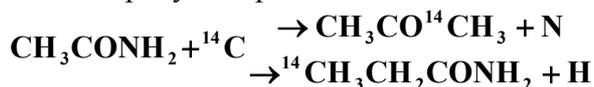
2) Образование продуктов взаимодействия атомов отдачи трития с непредельными углеводородами.



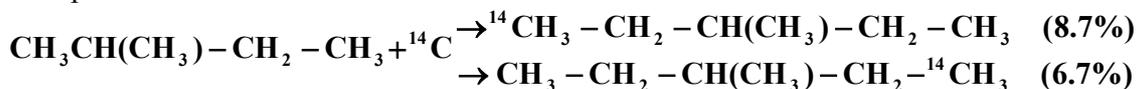
Реакции атомов отдачи углерода. Атомы отдачи углерода возникают по реакциям $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ ($E_{\text{отд}}=0.04$ МэВ) и $^{14}\text{C}(n,2n)^{11}\text{C}$ ($T_{\text{отд}}=1.1$ МэВ), которые широко используются в синтезе меченных ^{14}C органических соединений. Оба вида атомов, несмотря на большую разницу в энергиях отдачи, дают приблизительно одинаковые выходы продуктов реакций, что указывает на справедливость модели, по которой реакции начинаются только после затормаживания атомов отдачи до определенных значений энергий, ниже энергии отдачи атомов обоих изотопов.

Первоначальный заряд атомов отдачи ^{11}C , вследствие ионизации их благодаря высокой скорости, нейтрализуется после нескольких первых соударений. При наличии в среде ионов с отрицательным зарядом к электрону, дальнейшее замедление может привести к образованию отрицательно заряженных ионов. В результате этого атомы отдачи углерода вступают в реакцию как нейтральные атомы или отрицательно заряженные ионы.

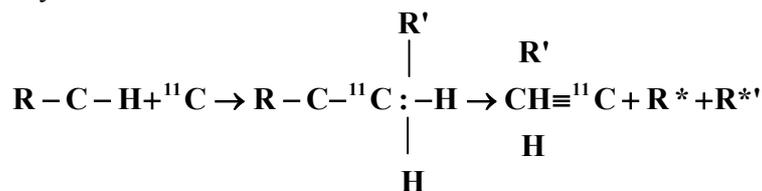
Атомы отдачи углерода могут замещать все атомы, кроме водорода. При таком замещении обычно получается статистическое распределение атомов отдачи в молекуле. Статистическое распределение происходит далеко не всегда, в большинстве случаев наблюдается отклонение от него. Это связано с вторичными реакциями возбужденных в результате замещения молекул. Например, при замещении азота и водорода в ацетальдегиде на атомы отдачи вместо отношения выходов продуктов реакций 1:3 наблюдается отношение 1:50:



В надтепловых реакциях доля переданной энергии и, следовательно, доля энергии, идущей на диссоциацию молекул, тем выше, чем больше масса молекулы. Большое значение имеет также строение молекулы. Так, в изопентане замещение атомов водорода происходит легче у атома углерода, который находится ближе к разветвлению:



При реакциях атомов отдачи углерода с углеводородами наблюдается большой выход ацетилена. Это объясняется так называемой реакцией вставки, которая идет с образованием возбужденно бирадикала с последующим распадом молекул с выделением ацетилена:



3. Удержание.

Известно, что радиоактивные атомы, получающиеся в результате ядерных превращений, частично оказываются в химическом соединении, в котором произошло их образование (в виде так называемого «материнского» соединения). Например, при облучении нейтронами галоиднопроизводных органических

соединений, значительная доля радиоактивного галоида, образующегося по n,γ -реакции, оказывается в виде исходной молекулы и не может быть отделена от нее. Это явление получило название удержания. Оно характеризуется долей радиоактивных атомов, образующихся после ядерного процесса в виде материнского соединения.

Первичное удержание. Химические связи атома отдачи с другими атомами в молекуле должны рваться. Отсутствие разрыва связи может иметь место:

- 1) если энергия связи больше энергии отдачи;
- 2) если доля энергии, затрачиваемая на разрыв связи, меньше энергии связи;
- 3) если имеет место компенсация суммарной энергии отдачи при испускании нескольких γ -квантов или β -частицы и нейтрино;
- 4) если направление движения атома по отношению к связи его с молекулой идет под малым углом внутрь молекулы.

Энергия отдачи может быть разложена на тангенциальную и радиальную компоненты. Первая сообщает молекуле вращательное движение, а вторая – идет на удаление или сближение атома отдачи с другими атомами. При направлении радиальной компоненты от центра тяжести молекулы энергия отдачи затрачивается на разрыв связи.

Удержание без разрыва химической связи вновь образовавшегося радиоактивного атома в молекуле называется первичным удержанием.

Вторичное удержание. Удержание не может являться только результатом сохранения молекул. Это следует из величин энергий отдачи, значительно превышающих энергии связи атомов в молекулах, и больших величин удержания в подавляющем числе ядерных превращений. Вторичное удержание является результатом химических реакций атомов отдачи с атомами среды, в которой они зарождаются и движутся. Это видно из того, что наряду с материнской молекулой радиоактивные атомы оказываются в виде молекул, которые являются продуктами замещения других атомов и атомных групп в материнской молекуле на атомы отдачи. Например, при облучении нейтронами бромистого этила $^{81}\text{Br}(n,\gamma)^{82}\text{Br}$ наряду с радиоактивным бромистым этилом образуется дибромэтан – продукт замещения водорода на атомы отдачи брома.

Удержание, являющееся результатом химических реакций атома отдачи с атомами среды, в которой зарождаются атомы отдачи, называется вторичным удержанием.

Не все горячие атомы вступают в химическое взаимодействие с окружающими атомами, часть из них в результате соударений охлаждается до тепловых скоростей. Такие атомы отдачи могут реагировать с продуктами радиолиза молекул среды, проходящего под действием атомов отдачи, внешнего облучения или облучения вследствие радиоактивного распада. Охлажденные до тепловых скоростей горячие атомы отдачи кроме радиационно-химических превращений могут вступать в обычные тепловые реакции и реакции теплового обмена.

4. Влияние различных факторов на удержание.

Наиболее вероятной реакцией атомов отдачи является замещение атомов равной или близкой массы. Для замещения атомов, сильно отличающихся по массе от атомов отдачи, имеет место прямая пропорциональность между долей замещенных атомов и отношением массы молекулы к сумме масс молекулы и атома отдачи.

Начальная энергия атомов отдачи мало влияет на вторичное удержание в виде материнской молекулы. Температура облучаемой системы не влияет на первичное и вторичное удержание в горячих и надтепловых процессах, но может влиять на вторичное удержание в радиационно-химических и тепловых реакциях. Так как материнское соединение получается, главным образом, за счет первичного удержания и реакций горячих атомов, то практически на его выход температура не влияет. Температура не сказывается также и на выходе продуктов замещения других атомов и атомных групп, которые получаются по высокоэнергетическим реакциям.

Сохранение молекул, после замещения какого-либо атома на атом отдачи в области высоких энергий, приводит к образованию возбужденных молекул, стабилизация которых возможна при условии отвода избыточной энергии. Такой отвод энергии затруднен в газообразном, возможен в жидком и легче реализуется в твердом состоянии веществ. Благодаря этому при переходе от газообразного к жидкому и от жидкого к твердому состоянию увеличивается удержание как в виде материнского соединения, так и в виде других продуктов высокоэнергетических реакций атомов отдачи, так как увеличивается вторичное и, следовательно, общее удержание.

При добавлении к облучаемому веществу другого вещества, не реагирующего с атомами отдачи или возбужденными молекулами, происходит снижение удержания с увеличением концентрации добавки от величины первичного удержания практически до нуля. Причиной такого явления служит замедление атомов

отдачи при малых концентрациях материнского соединения до тепловых скоростей без химического взаимодействия. Если нет первичного удержания, тепловых и радиационно-химических реакций, удержание вообще отсутствует.

При добавлении к облучаемому веществу акцептора радикалов, общее удержание падает сначала резко, а затем постепенно по прямолинейному закону в соответствии с изменением концентрации акцептора радикалов. Резкое падение удержания связано с конкуренцией акцептора радикалов с охлажденными до тепловых скоростей атомами отдачи при реакциях последних с радикалами. При достаточно большой концентрации акцептора радикалов, тепловые реакции между атомами отдачи и радикалами полностью отсутствуют и удержание идет только за счет высокоэнергетических процессов - за счет вторичного удержания. С увеличением длины углеводородной цепи молекул увеличивается удержание. Для галоидных атомов при переходе от соединений хлора к соединениям иода, как правило, удержание увеличивается.

5. Метод Сцилларда-Чалмерса

В 1934 году при облучении нейтронами броморганических соединений Сциллард и Чалмерс открыли эффект, который позволил заменить труднейшую проблему разделения изотопов, на простую задачу разделения химических соединений. Метод сразу же был использован для обогащения радиоактивных изотопов брома.

Сциллард и Чалмерс, облучая иодистый этил нейтронами, установили, что значительная часть радиоактивного ^{128}I , образующегося по реакции $^{127}\text{I}(n,\gamma)^{128}\text{I}$, может быть извлечена из органической фазы промывкой ее водой. Иод, связанный в иодистом этиле ковалентно. Не должен растворяться в воде. Образование радиоактивного иода в ионной форме или в элементарном состоянии может быть обусловлено разрушением связи между этильным остатком и ^{128}I , образующимся при захвате нейтрона ^{127}I .

Сцилларда - Чалмерса эффект – изменение химического состояния атомов после ядерных превращений, не приводящих к изменению заряда ядра, т.е. в реакциях (n,γ) , (γ,n) , $(n,2n)$ и т.п. Подобные реакции приводят к образованию составного возбужденного ядра, которое переходит в основное состояние путем эмиссии γ -квантов или ядерных частиц. Получаемая при этом атомом энергия отдачи во много раз превышает энергию химической связи элемента в облучаемом соединении, вследствие чего происходит распад исходной молекулы и радиоактивный элемент оказывается в форме свободного атома или иона. Если между последним и облучаемым соединениями не происходит быстрого изотопного обмена, то возможно физико-химическое отделение образовавшихся новых химических форм от облучаемого образца. При этом чрезвычайно трудная проблема разделения изотопов (при несоизмеримо малом содержании одного из них) может быть заменена более простой проблемой разделения различных форм одного и того же элемента.

Сцилларда-Чалмерса эффект лежит в основе получения высококонцентрированных препаратов радиоизотопов, образующихся при реакции (n, γ) . Эта реакция служит одним из основных источников получения радиоизотопов. К сожалению, даже в случае применения нейтронных источников высокой интенсивности этот тип ядерных реакций приводит к препаратам сравнительно небольшой удельной активности (вследствие разбавления получающегося радиоизотопа исходным соединением). Для получения радиоактивных изотопов с очень большой удельной активностью или без носителей необходимо отделять радиоизотопы от основного вещества мишени, что и достигается использованием эффекта Сцилларда-Чалмерса.

Разделение атомов отдачи от других атомов может быть осуществлено только при выполнении следующих условий.

- 1) Образующийся радиоактивный атом отдачи должен находиться в другом химическом состоянии (например, в другом состоянии окисления), чем исходные атомы.
- 2) Не должен происходить изотопный обмен между радиоактивными и нерадиоактивными атомами.
- 3) Исходные соединения должны быть химически и радиационно стойкими.

Этим требованиям в значительной степени удовлетворяют элементоорганические и комплексные соединения, карбонилы металлов и некоторые другие.

Эффективность эффекта Сцилларда-Чалмерса, зависящая от выбора исходных соединений, условий облучения и метода изолирования радиоактивного изотопа, характеризуется выходом (В) и фактором обогащения (Ф). Выход В определяется отношением числа радиоактивных атомов, выделяемых при изолировании, к общему числу радиоактивных атомов в облучаемом соединении и выражается в %. Метод Сцилларда-Чалмерса в режиме разделения галоидов органических соединений обеспечивает выход 70-100%. Фактор Ф представляет собой отношение удельной активности обогащенной фракции к удельной активности облученного вещества до разделения; Ф изменяется от очень небольших значений до очень больших величин (10^8 и больше).

Пример: При облучении нейтронами раствора, содержащего перманганат-ион, атом марганца захватывает нейтрон. Протекает ядерная реакция $^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$. Образовавшийся атом радиоактивного марганца испускает γ -квант и получает энергию отдачи, которая разрушает ион MnO_4^- с образованием Mn^{7+} , MnO^{5+} , MnO_2^{3+} и MnO^{3+} . Все эти ионы могут вступать во вторичные реакции, в результате которых происходит распределение радиоактивного марганца между материнской молекулой и двуокисью марганца. Для того, чтобы образовавшаяся в процессе облучения двуокись марганца не концентрировалась на дне сосуда, где производится облучение, облучают кислые растворы перманганата. После облучения раствор нейтрализуют аммиаком. Радиоактивный марганец (в виде $^{56}\text{MnO}_4^-$) отделяют от облученного перманганата фильтрованием нейтрального раствора через бумажный фильтр.

6. Методы исследования реакций горячих атомов.

Для изучения реакций атомов отдачи проводят такое облучение вещества или смеси веществ ядерными частицами, при котором образуются горячие атомы. При исследовании реакций горячих атомов, образующихся в результате радиоактивного распада, радиоактивный элемент вводят в интересующие соединения или систему.

В ходе эксперимента измеряется распределение радиоактивного изотопа, образующегося в результате ядерного процесса, между продуктами реакций атомов отдачи. Для изучения механизма реакций исследуется зависимость выхода продуктов реакций от концентрации добавок (акцепторов радикалов, модераторов, акцепторов возбуждения), температуры, агрегатного состояния, начальной энергии атомов отдачи и т.п.

Для целей идентификации и количественного определения продуктов реакций применяют для легколетучих веществ газо-жидкостную хроматографию или разгонку с носителями предполагаемых продуктов реакций. Для труднолетучих веществ используют электрофорез на бумаге, бумажную и тонкослойную хроматографию, а также осаждение из растворов с носителями предполагаемых продуктов реакций. В твердых веществах дополнительно изучают изменение распределения радиоактивного изотопа в продуктах реакций в ходе нагревания (отжига) облученных образцов. На получаемых результатах сказывается действие растворителя. Прямое без растворения образца определение продуктов реакций в твердых веществах проводится методом гамма-резонансной спектроскопии (эффект Мессбауэра).

7. Химия горячих атомов на осколках деления ядерного топлива.

Известно, что химическая промышленность является одной из наиболее энергоемких отраслей производства (20% мирового потребления энергии приходится на химию). Отсюда следует необходимость разработки способов повышения КПД использования энергии в промышленных процессах, и в первую очередь способов прямого преобразования ядерной энергии в химическую. При этом наибольший интерес представляют методы, в которых значительная доля энергии деления ядерного горючего используется в химическом процессе при одновременном производстве тепловой или электрической энергии. С этой целью радиационно-химических процессы проводят непосредственно в ядерном реакторе. Здесь кинетическая энергия осколков деления, составляющих свыше 80% энергии деления, используется для проведения энергоемких эндотермических процессов. Процессы под действием кинетической энергии осколков, а также ядерные реакторы и петлевые устройства для проведения этих процессов называются «хемоядерными».

Для проведения хемоядерного синтеза на осколках деления используется топливо, лишенное герметической оболочки. Благодаря этому образующиеся осколки деления имеют возможность выйти за счет своей энергии в реагент и передать ему часть своей энергии. К хемоядерному устройству предъявляются следующие требования:

1. Хемоядерное топливо должно иметь чрезвычайно большое отношение поверхности к объему для уменьшения поглощения энергии атомов отдачи в самом источнике.
2. Ширина канала с реагентом должна быть не слишком мала по отношению к остаточному пробегу осколков деления в реагенте для уменьшения «перекрестного поглощения» - непроизводительных потерь энергии в соседней стенке канала.
3. Концентрация горючего в хемоядерном топливе должна обеспечивать загрузку по делящемуся изотопу на кампанию и обеспечивать заданную производительность (мощность) ядерного реактора. Это требование может быть удовлетворено только при использовании высокообогащенного топлива.
4. Хемоядерное топливо должно обладать высокой термической, радиационной и химической стойкостью, чтобы обеспечить нормальное функционирование его при заданном тепловом режиме и одновременном воздействии излучений и продуктов химических реакций.

5. Геометрия и конструкция устройства должны обеспечить разумное гидродинамическое сопротивление и оптимальный теплосъем.

Использование кинетической энергии осколков деления наиболее перспективно для энергоемких эндотермических процессов с величиной радиационного выхода от единиц до нескольких десятков молекул на 100 эв поглощенной энергии. При этом представляет интерес синтез соединений из простых по составу и дешевых веществ, состоящих из элементов с низким сечением захвата нейтронов и малым периодом полураспада активных изотопов, которые могут образовываться в процессе облучения нейтронами. Последнее важно для того, чтобы активность изотопов, входящих в состав целевого продукта синтеза, быстро спадала до допустимых величин. Поэтому хемоядерный синтез используется в основном для соединений из комбинации водорода, углерода, азота и кислорода. Наиболее изучены следующие процессы: образование окислов азота из воздуха, синтез окиси углерода из двуокиси углерода, синтез гидразина из аммиака, синтез этиленгликоля из метанола, получение водорода и перекиси водорода при радиолизе воды, синтез озона из кислорода, получение синильной кислоты из азота и метана и др.