

БАКАЛАВРИАТ И МАГИСТРАТУРА

ЯДЕРНАЯ ХИМИЯ

ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ

Е. В. Пучкова



www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ**

Е. В. ПУЧКОВА

ЯДЕРНАЯ ХИМИЯ ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ

Учебник



ЛАНЬ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2020

УДК 544.58
ББК 24.5я73

П 90 Пучкова Е. В. Ядерная химия. Избранные главы : учебник / Е. В. Пучкова. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 192 с. : ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-4127-3

Материал, изложенный в книге, будет полезен при подготовке специалистов в различных областях ядерной отрасли. Глава I посвящена рассмотрению понятий «радиохимия» и «ядерная химия». В главе II рассмотрено строение ядерной материи (протонов, нейтронов и атомных ядер), свойств атомных ядер, а также теоретических представлений о строении ядра. Главы III–VI посвящены теоретическим и прикладным аспектам явления изотопии. В частности, подробно изложены сведения о видах изотопных эффектов, изотопном обмене и способах разделения изотопов, рассмотрены промышленные методы обогащения урана. Глава VII посвящена ядерным реакциям, протекающим в естественных условиях (в атмосфере, литосфере, на звездах), и осуществляемым искусственно с помощью ускорителей. Представлены основные сведения о ядерных реакциях, включающие способы классификации, механизмы, тепловой эффект, энергетический порог, сечение, функции возбуждения. В главе VIII рассматривается проблема устойчивости ядер и вопрос о границах Периодической системы элементов. Приводится описание методов синтеза, выделения и идентификации трансурановых, транскюриевых и сверхтяжелых элементов.

Книга предназначена для студентов, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям, входящим в УГСН: «Химия», «Химические технологии», и другим направлениям, где предусмотрен курс ядерной химии, либо радиохимии.

УДК 544.58
ББК 24.5я73

Рецензенты:

Д. О. КИРСАНОВ — доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета;

М. В. НИКАНДРОВА — кандидат химических наук, начальник лаборатории технологии и процессов отверждения РАО АО «Радиовый институт им. В. Г. Хлопина».

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2020
© Е. В. Пучкова, 2020
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2020

ПРЕДИСЛОВИЕ

Мы живем в мире, созданном ядерными процессами. Химические элементы естественного происхождения появились в результате ядерных реакций на звездах. Условия, необходимые для возникновения жизни на Земле, созданы также благодаря радиоактивному распаду. Предполагается, что Земля образовалась из метеоритного вещества, в состав которого входило большое количество радионуклидов. Их распад сопровождался выделением тепловой энергии, которой было достаточно для того, чтобы часть метеоритного вещества расплавилась и опустилась к центру Земли, образовав ядро планеты. Легкая силикатная фаза сформировала земную кору, на которой мы живем. Под действием тепла из минералов выделилась вода, образовав гидросферу Земли, а после разрастания в океане массы сине-зеленых водорослей в атмосфере Земли появился кислород. Таким образом, высокая радиоактивность нашей планеты на ранних этапах ее развития стала одним из факторов, необходимых для появления жизни на Земле.

Явление радиоактивности было открыто сравнительно недавно — в конце XIX в. Зато в этой области был достигнут небывалый прогресс. Понадобилось менее 50 лет, чтобы запустить первый ядерный реактор и сделать первую атомную бомбу. С тех пор человечество не представляет своего существования без ядерной энергии (и пока что, к сожалению, без ядерного оружия). Моря бороздят суда с ядерными энергетическими установками, космические корабли оснащены ядерными источниками энергии, а вместо ГЭС и ТЭС большинство стран строят АЭС. За прошедшее десятилетие в мире введено в эксплуатацию 52 новых атомных энергоблока, а на стадии строительства находятся еще 59 блоков в 17 странах. Таким образом, несмотря на ряд тяжелых радиационных аварий, человечество делает выбор в пользу атомной энергетики, которая, как выяснилось, является самым экологически чистым, безопасным и эффективным способом производства электроэнергии. Том Блис, автор известной во всем мире книги «Лекарство для планеты», уловив современные тенденции, пишет: «...от фантазий стран, покрытых ветряными мельницами и солнечными батареями, нужно отказаться».

Среди задач, которые стоят сегодня перед мировым ядерным сообществом, МАГАТЭ уделяет большое внимание развитию человеческого капитала глобальной атомной отрасли. Приоритетными проектами для конкурентоспособности отрасли названы: привлечение и подготовка молодежи, развитие единой системы освоения и передачи профессиональных знаний от ведущих экспертов учащимся соответствующих учебных заведений, создание системы непрерывного мониторинга и обновления требований к уровню владения компетенциями на основе международных стандартов.

Из вышеизложенного следует, что современные специалисты, работающие на предприятиях атомной отрасли, должны обладать широким спектром знаний в областях ядерной физики и ядерной химии.

Предлагаемый учебник ориентирован на соответствие требованиям времени. Книга предназначена для студентов СПбГУ, выбравших радиохимию в ка-

честве своей будущей специальности, т. е. для бакалавров IV курса, а также студентов магистратуры и аспирантуры. В связи с этим в пособии опущены или кратко рассмотрены те разделы, которые так или иначе затрагиваются в курсе лекций для общего потока. Например: виды радиоактивного распада, единицы радиоактивности, естественные ядерные превращения, кинетика радиоактивного распада, взаимодействие излучений с веществом и ряд других.

Автор благодарит профессора кафедры аналитической химии СПбГУ доктора химических наук Д. О. Кирсанова и начальника лаборатории технологии и процессов отверждения радиоактивных отходов Радиевого института им. В. Г. Хлопина, кандидата химических наук М. В. Никандрову за внимательный просмотр рукописи и полезные замечания. Автор выражает благодарность дизайнеру А. Л. Горелову за оформление рисунков и творческий подход к работе.

Глава I

ЯДЕРНАЯ ХИМИЯ И РАДИОХИМИЯ

§ 1. История появления новых направлений в химии — радиохимии и ядерной химии

В 1896 г. французский физик Антуан Анри Беккерель¹ открыл явление радиоактивного распада.

Несмотря на то что это открытие относится к области физики, вскоре оно привело к появлению новых задач в области химии, и, как следствие, к возникновению новых направлений в химии — радиохимии и ядерной химии.

Исторически сложилось так, что термин *радиохимия* появился раньше, чем термин *ядерная химия*. Впервые термин радиохимия был введен английским химиком А. Камероном в его книге «Радиохимия», изданной в 1910 г.

Согласно Камерону, *радиохимия* — это раздел науки, изучающий природу и свойства отдельных радионуклидов — членов радиоактивных рядов *U* и *Th* (в то время их называли радиоэлементами).

В 1911 г. другой известный английский химик Фредерик Содди² в книге «Химия радиоэлементов» определил *радиохимию* как науку, которая «занимается преимущественно свойствами продуктов радиоактивных превращений, их разделением и идентификацией». При этом Содди отмечал особую роль необходимости создания принципиально новых методов исследования радиоэлементов.

Оба приведенных выше определения соответствовали задачам радиохимии на ранней стадии ее развития и были равноценны между собой.

Позднее немецкий химик и геохимик Фридрих Адольф Панет³ дал более скромное определение *радиохимии* как химии веществ, которые исследуются по их излучению.

По мнению известного советского радиохимика И. Е. Старика⁴, радиохимия изучает состояние и законы поведения ультрамалых количеств вещества с помощью особых методов исследования.

По мере появления в радиохимии новых разделов и направлений менялись и определения этого термина. В учебнике А. Н. Несмеянова «Радиохимия» (издательство «Химия», 1978) приводится следующее определение: «*радиохимия* —

¹ Антуан Анри Беккерель (15 декабря 1852 г., Париж, Франция — 25 августа 1908 г., Бретань, Франция) — лауреат Нобелевской премии по физике 1903 г. (совместно с Пьером и Марией Кюри).

² Фредерик Содди (2 сентября 1877 г., Истборн, Великобритания — 22 сентября 1956 г., Брайтон, Великобритания) — член Лондонского королевского общества с 1910 г., лауреат Нобелевской премии по химии 1921 г.

³ Панет Фридрих Адольф (31 августа 1887 г., Вена, Австрия — 17 сентября 1958 г., Майнц, Германия) — австрийский и немецкий химик и геохимик, член Лондонского королевского общества с 1947 г.

⁴ Иосиф Евсеевич Старик (10 марта 1902 г. — 27 марта 1964 г.) — советский радиохимик, трижды лауреат Сталинской премии (1949, 1951, 1953).

область химии, изучающая химию радиоактивных изотопов, элементов и веществ, законы их физико-химического поведения, химию ядерных превращений и сопутствующих им физико-химических процессов».

Близкая по смыслу формулировка дана в учебном пособии для вузов «Радиохимия» (авторы В. Д. Нефедов, Е. Н. Текстер, М. А. Торопова. Издательство «Высшая школа», 1987): «*Радиохимия — область химии, объектами исследования которой являются радиоактивные элементы, а также продукты ядерных превращений на изотопном, элементном и молекулярных уровнях*».

Следует обратить внимание на то, что, в отличие от определений начала XX в., в конце 1970–1980-х гг. радиохимия рассматривается не как отдельная наука, а как область химии. При этом круг задач радиохимии значительно расширился и включает как естественные, так и искусственные радионуклиды. Особого внимания заслуживает формулировка «химия ядерных превращений и сопутствующие им физико-химические процессы». В США для определения подобных задач уже в 1950-е гг. использовался термин «ядерная химия».

В 1949 г. группа американских ученых (Г. Фридендер, Дж. Кеннеди, Дж. Миллер), принимавших активное участие в ряде важнейших радиохимических исследований 1940-х гг. в США, опубликовала учебное пособие под названием «Введение в радиохимию». В 1955 г. появилось расширенное издание этого пособия, которое получило название «Ядерная химия и радиохимия». В предисловии к новой книге авторы пояснили, что название было изменено для того, чтобы более точно отразить все возрастающее различие между предметами ядерной химии и радиохимии. Специалисты в области ядерной химии интересуются свойствами и реакциями атомных ядер, тогда как радиохимики используют свойства радиоактивных ядер для решения химических проблем. При этом авторы подчеркивают, что понятия ядерная химия и радиохимия настолько тесно связаны друг с другом, что их необходимо рассматривать совместно.

Если обратиться к названиям современных учебников, представленных ниже, то обнаруживается, что российские авторы до сих пор предпочитают термин «радиохимия», тогда как европейские и американские авторы используют два варианта названий — *ядерная химия и радиохимия* или *ядерная химия*.

Современная учебная литература по радиохимии:

1. Медведев В. П., Очкин А. В., Семенов М. А. Физические основы радиохимии. М.: НИЯУ МИФИ, 2011.
2. Бекман И. Н. Радиохимия. Т. 1. Фундаментальная радиохимия. М.: Юрайт, 2014.
3. Бекман И. Н. Радиохимия. Т. 2. Прикладная радиохимия и радиационная безопасность. М.: Юрайт, 2014.
4. Чоппин Г., Ридберг Я. Ядерная химия: основы теории и применения. М., 1984.
5. Lieser Karl Henrich. Nuclear and radiochemistry: fundamentals and applications. VCH, 1997.
6. Handbook of nuclear chemistry / editors: A. Vértes, S. Nagy, Z. Klencsár, R. G. Lovas, F. Rösch. Springer, 2011.

Можно ли считать термины радиохимия и ядерная химия синонимами?

В Химической энциклопедии, изданной в 1988–1998 гг., понятия «радиохимия» и «ядерная химия» трактуются по-разному. Каждому из этих понятий посвящена отдельная статья. Причем в статье «Ядерная химия» подчеркивается, что иногда ядерную химию неправильно отождествляют с радиохимией. Чтобы лучше понять различия между радиохимией и ядерной химией, кратко рассмотрим историю развития учения о радиоактивности.

Выделяют 4 основных периода в развитии этого учения.

Первый период (1898–1913) характеризуется следующими крупными событиями:

1) открыты 5 природных радиоактивных элементов — **Po** (М. Кюри⁵, 1898), **Ra** (М. Кюри, 1898), **Rn** (П. Кюри⁶, М. Кюри, Э. Резерфорд⁷ 1899–1901), **Ac** (А.-Л. Добьерн⁸, 1899), **Pa** (существование элемента было предсказано Ф. Содди, Русселем и К. Фаянсом⁹ независимо друг от друга. Получен Лизой Мейтнер¹⁰ в 1917 г.);

2) обнаружено существование изотопов химических элементов;

3) К. Фаянсом и Ф. Содди установлено *правило сдвига*, согласно которому дочерний элемент смещается в Периодической системе на соседние клетки относительно материнского, в зависимости от вида радиоактивного распада. При α -распаде дочерний элемент смещается на 2 клетки влево, при β^- -распаде — на 1 клетку вправо, при β^+ -распаде и ЭЗ — на 1 клетку влево.

Перечисленные открытия, несмотря на их непохожесть, объединяет то, что они были сделаны благодаря химикам, которым пришлось выполнить огромный объем работ, чтобы установить данные закономерности. Причем это была работа особого рода, которая включала выделение ультрамикрочастиц радиоактивных элементов из растворов с макроколичествами других элементов. Принципиально новым подходом была идентификация радиоактивных элементов по их излучению, а не по химическим свойствам. Таким образом, уже через 15 лет после

⁵ **Мария Склодовская-Кюри** (7 ноября 1867 г., Варшава, Царство Польское, Российская империя — 4 июля 1934 г., близ Сансельмоза, Франция) — физик, химик. Удостоена Нобелевской премии: по физике 1903 г. (совместно с П. Кюри) и по химии 1911 г., первый дважды нобелевский лауреат в истории.

⁶ **Пьер Кюри** (15 мая 1859 г., Париж, Французская империя — 19 апреля 1906 г., Париж, Третья Республика) — французский физик, лауреат Нобелевской премии по физике 1903 г. (совместно с М. Кюри).

⁷ **Сэр Эрнест Резерфорд** (30 августа 1871 г., Спринг Грув, Новая Зеландия — 19 октября 1937 г., Кембридж) — британский физик новозеландского происхождения, лауреат Нобелевской премии по химии 1908 г.

⁸ **Андре-Луи Добьерн** (18 июля 1874 г., Париж, Франция — 31 августа 1949 г., Париж, Франция) — французский физик и химик, сотрудник лаборатории супругов Кюри.

⁹ **Казимир Фаянс** (27 мая 1887 г., Варшава, Польша — 18 мая 1975 г., Анн-Арбор, Мичиган, США) — американский физико-химик польского происхождения.

¹⁰ **Лиза Мейтнер** (7 ноября 1878 г., Вена, Австрия — 27 октября 1968 г., Кембридж, Великобритания) — австрийский физик и радиохимик. В её честь назван элемент 109 Периодической системы — мейтнерий.

открытия радиоактивности сформировалось новое направление в химии, которое получило название «радиохимия».

Второй период развития науки о радиоактивности датируется с 1914 по 1933 г. В это время радиохимические методы анализа получили развитие в теоретическом и в прикладном аспектах.

Основные достижения этого периода следующие:

- появились теоретические представления о поведении микроколичеств радионуклидов;

- Ф. Панет и К. Фаянс сформулировали правила адсорбции;

- В. Г. Хлопин¹¹ доказал возможность гомогенного распределения микроэлемента в кристаллах;

- А. П. Ратнер¹² разработал теорию адсорбции радионуклидов на ионных кристаллах;

- были изучены условия образования радиоколлоидов;

- появились новые специфические методы анализа с использованием радионуклидов:

- Д. Хевеши¹³ и Ф. Панет открыли явление изотопного обмена и разработали метод радиоактивных индикаторов;

- В. И. Спицын¹⁴ выполнил серию работ по определению растворимости ряда соединений тория методом радиоактивных индикаторов;

- И. Е. Старик разработал адсорбционный метод исследования химических форм соединений и метод определения площади поверхности малорастворимых осадков;

- появились методы исследования, основанные на изучении эманации твердых веществ, содержащих изотопы радия.

Следует отметить, что все перечисленные достижения были реализованы с использованием естественных радионуклидов.

Третий период развития науки о радиоактивности продолжался с 1934 по 1945 г. Началом нового периода послужило открытие супругами Ирен¹⁵ и

¹¹ **Виталий Григорьевич Хлопин** (26 января 1890 г., Пермь, Российская империя — 10 июля 1950 г., Ленинград, СССР) — советский радиохимик, один из основоположников советской радиохимии и радиевой промышленности, получил отечественные препараты радия (1921); один из основателей Радиевого института, участник советского атомного проекта, основатель школы советских радиохимиков.

¹² **Александр Петрович Ратнер** (1906–1956) — советский радиохимик, участник пуска первого в СССР радиохимического завода.

¹³ **Дьёрдь де Хевеши** (1 августа 1885 г., Будапешт, Венгрия — 5 июля 1966 г., Фрайбург-им-Брайсгау, Германия) — венгерский химик, член Лондонского королевского общества (1939), лауреат Нобелевской премии по химии (1943), один из открывателей гафния.

¹⁴ **Владимир Иванович Спицын** (13 июня 1893 г., Москва — 16 февраля 1923 г., Москва) — русский ученый, химик-радиолог. Впервые в России применил метод радиоактивных индикаторов.

¹⁵ **Ирен Жолио-Кюри** (12 сентября 1897 г. — 17 марта 1956 г.) — французский физик, лауреат Нобелевской премии по химии 1935 г. (совместно с Фредериком Жолио), старшая дочь Марии Склодовской-Кюри и Пьера Кюри.

Фредериком Жолио-Кюри¹⁶ явления *искусственной радиоактивности* в 1934 г. В это же время Э. Ферми¹⁷ начинает опыты по облучению стабильных химических элементов нейтронами, в результате чего образуются радиоактивные изотопы этих элементов. В 1939 г. О. Ган¹⁸ и Ф. Штрассман¹⁹ сообщают об открытии процесса деления ядер урана под действием нейтронов. В 1942 г. в Чикаго запускают первый ядерный реактор. В 1945 г. проведено первое испытание ядерного оружия.

Принципиальное отличие этого периода от предыдущих заключается в проведении *ядерных реакций*, с помощью которых были синтезированы искусственные радиоактивные элементы:

• Тс (К. Перрье, Э. Сегре²⁰, 1937). Существование технеция было предсказано Менделеевым (эка-марганец). Были предприняты многочисленные попытки обнаружить этот элемент в природе, но они оказались неудачными. В 1936 г. Э. Лоуренс²¹ отправил Э. Сегрэ образец молибдена, который несколько месяцев облучался в циклотроне. Э. Сегрэ совместно с К. Перрье установили присутствие элемента № 43 в продуктах деления урана в количестве около 10^{-10} г;

В 1951 г. американский астроном Шарлотта Мур-Ситтерли²² предположила, что технеций может присутствовать в небесных телах. Спустя год английский астрофизик Р. Мерилли при изучении спектров космических объектов обнаружил технеций в некоторых звездах из созвездий Андромеды и Кита. Его открытие в дальнейшем было подтверждено независимыми исследованиями, причем количество технеция на некоторых звездах мало отличается от содержания соседних стабильных элементов: циркония, ниобия, молибдена и рутения. Для объяснения этого факта предположили, что технеций образуется в

¹⁶ **Фредерик Жолио-Кюри** (до брака — Фредерик Жолио; 19 марта 1900 г. — 14 августа 1958 г.) — французский физик, лауреат Нобелевской премии по химии 1935 г. (совместно с Ирен Жолио-Кюри).

¹⁷ **Энрико Ферми** (29 сентября 1901 г., Рим, Италия — 28 ноября 1954 г., Чикаго, США) — итальянский физик. Внес большой вклад в развитие ядерной физики, физики элементарных частиц, квантовой и статистической механики. Принимал участие в создании первого в мире ядерного реактора, атомной бомбы. Лауреат Нобелевской премии по физике 1938 г.

¹⁸ **Отто Ган** (8 марта 1879 г., Франкфурт-на-Майне — 28 июля 1968 г., Гёттинген) — немецкий радиохимик. Открыл явление ядерной изомерии и процесс деления урана. Лауреат Нобелевской премии по химии 1944 г.

¹⁹ **Фриц Штрассман** (22 февраля 1902 г., Бопшард, Германия — 22 апреля 1980 г., Майнц, ФРГ) — немецкий физик и химик. Совместно с О. Ганом открыл процесс деления ядер урана под действием нейтронов.

²⁰ **Эмилио Джино Сегре** (1 февраля 1905 г., Тиволи, Италия — 22 апреля 1989 г., Лафайет, Калифорния, США) — американский физик итальянского происхождения, профессор, лауреат Нобелевской премии по физике 1959 г. за открытие антипротона (совместно с Оуэном Чемберленом).

²¹ **Эрнест Орландо Лоуренс** (8 августа 1901 г., Кантон, Южная Дакота, США — 27 августа 1958 г., Пало-Алто, Калифорния, США) — американский физик, создатель первого циклотрона (1931), лауреат Нобелевской премии по физике 1939 г.

²² **Шарлотта Мур-Ситтерли** (24 сентября 1898 г., Эрсильдон, Пенсильвания, США — 3 марта 1990 г., Вашингтон, шт. Вашингтон, США) — американский физик и астрофизик. Выполнила фундаментальные лабораторные исследования по анализу и отождествлению спектров многих химических элементов.

звездах и в настоящее время в результате ядерных реакций. Это наблюдение опровергло все многочисленные теории дозвездного образования элементов и доказало, что звезды являются своеобразными «заводами» по производству химических элементов.

• **At** (Д. Корсон, К. Макензи, Э. Сегре, 1940). Существование астата («эка-иод») предсказано Д. И. Менделеевым. Впервые астат был получен искусственно в Калифорнийском университете по реакции $^{209}\text{Bi} (\alpha, 2n) ^{211}\text{At}$;

• **Np** (Э. М. Макмиллан²³, Ф. Х. Эйблсон, 1940) и **Pu** (Г. Сиборг²⁴ и др., 1940). Нептуний-239 ($Z = 93$) синтезирован в Калифорнийском университете по реакции $^{238}\text{U} (n, \gamma) ^{239}\text{U} (\beta^-) ^{239}\text{Np}$. ^{239}Np претерпевает β^- -распад и превращается в изотоп нового элемента ^{239}Pu ($Z = 94$), который был выделен и идентифицирован радиохимиками того же университета под руководством Г. Сиборга;

• **Pm** (Дж. Маринский, Л. Гленденин, Ч. Кориелл, 1945).

Прометий относится к редкоземельным элементам и его открытие было сопряжено с большими трудностями. К 1907 г. все редкоземельные элементы считались известными. Между тем некоторые видные исследователи редких земель полагали, что в Периодической системе должен быть еще один элемент, расположенный между неодимом и самарием. Предпосылкой к такому выводу было заметное различие атомных масс Nd ($A_r = 144,24$ а. е. м.) и Sm ($A_r = 150,36$ а. е. м.). В 20-е гг. XX в. начались интенсивные поиски элемента № 61, которые потребовали проведения очень сложных экспериментов. Например, сотрудники Флорентийского университета пытались выделить новый элемент путем 3000-кратной кристаллизации дидимиевой земли²⁵, содержащей 70% неодима и празеодима. Несмотря на все усилия, найти элемент № 61 в природе не удалось, поэтому его попытались получить искусственно. Впервые элемент 61 был обнаружен в продуктах деления урана. В 1947 г. американские химики Дж. Маринский, Л. Гленденин и Ч. Кориелл путем ионообменной хроматографии разделили продукты деления урана и выделили два изотопа элемента № 61 — долгоживущий ($A_r = 147$ а. е. м., $T_{1/2} = 2,7$ года) и короткоживущий ($A_r = 149$ а. е. м., $T_{1/2} = 53$ ч). Новый элемент назвали прометием в честь древнегреческого героя Прометея.

Получение искусственных элементов стало возможным благодаря созданию ускорителей заряженных частиц, получивших название *циклотроны*. Первый циклотрон был создан в 1930 г. американскими физиками Э. Лоуренсом и С. Ливингстоном (Калифорнийский университет). Это был маленький ускоритель диаметром 4 дюйма (10 см), ускоряющий частицы до энергии 80 кэВ.

²³ **Эдвин Маттисон Макмиллан** (18 сентября 1907 г., Редондо-Бич, Калифорния, США — 7 сентября 1991 г., Эль Серрито, Контра Коста Каунти, Калифорния, США) — американский физик и химик, создатель первого электронного синхротрона, синхроциклотрона. Нобелевская премия по химии 1951 г. (вместе с Г. Сиборгом).

²⁴ **Гленн Теодор Сиборг** (19 апреля 1912 г., Ишпеминг, Мичиган, США — 25 февраля 1999 г., Лафайет, Калифорния, США) — американский химик и физик-ядерщик. Автор или соавтор открытия 10 элементов таблицы Менделеева: Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, а также элемента 106, который получил название *сиборгий* в честь Сиборга при его жизни. Лауреат Нобелевской премии по химии (1951) «За открытия в области химии трансурановых элементов» (совместно с Э. М. Макмилланом).

²⁵ Дидимиевая, или самариевая, земля — это фракция, обогащенная самарием, которую выделяли при разделении редкоземельных элементов.

В 1931–1932 гг. был создан циклотрон диаметром 25 см («11-дюймовый циклотрон»), позволяющий ускорять протоны до энергии 1,2 МэВ. Первый в Европе циклотрон был запущен в Радиевом институте²⁶ (г. Ленинград) в 1937 г. Работы вели Г. А. Гамов²⁷, И. В. Курчатов²⁸ и Л. В. Мысовский²⁹.

Проведение ядерных реакций поставило перед химиками новые задачи, которые принципиально отличались от традиционного круга интересов радиохимии, ограниченного отдельными радионуклидами естественного происхождения.

Среди задач можно выделить следующие:

- развитие новых методов разделения и идентификации продуктов реакций;
- теоретическое описание ядерных реакций и изучение их механизмов;
- изучение химических последствий ядерных превращений. Это направление впоследствии привело к возникновению нового раздела химии, получившего название химия горячих атомов.

Необходимость решения данных задач привела к появлению *новой области науки — ядерной химии*, которая более всеобъемлюща по сравнению с радиохимией.

Четвертый период развития науки о радиоактивности продолжается с 1945 г. по настоящее время и характеризуется значительным расширением круга задач, входящих в область радиохимии и ядерной химии.

§ 2. Задачи и методы ядерной химии и радиохимии

В Химической энциклопедии (1988–1998 гг. издания) дается следующее определение радиохимии.

Радиохимия — это раздел химии, изучающий свойства радиоактивных веществ, к которым относятся химические соединения радиоактивных элементов и радионуклиды.

²⁶ Радиевый институт им. В. Г. Хлопина был создан в январе 1922 г. по инициативе и под руководством академика В. И. Вернадского. Здесь впервые начали фундаментально исследовать явление радиоактивности, свойства радиоактивных веществ, создали первый в Европе циклотрон, разработали первую в СССР технологию выделения плутония из облученного урана. Институт продолжает работать в настоящее время.

²⁷ **Георгий Антонович Гамов** (20 февраля 1904 г., Одесса, Российская империя — 19 августа 1968 г., Боулдер, Колорадо, США) — советский и американский физик-теоретик, астрофизик и популяризатор науки. Автор первой количественной теории альфа-распада, один из основоположников теории «горячей Вселенной» и применения ядерной физики к вопросам эволюции звёзд. Г. А. Гамов впервые четко сформулировал проблему генетического кода.

²⁸ **Игорь Васильевич Курчатов** (8 января 1903 г., Симский завод, Уфимская губерния, Российская империя — 7 февраля 1960 г., Москва, СССР) — советский физик, «отец» советской атомной бомбы. Основатель и первый директор Института атомной энергии, лауреат Ленинской премии и четырёх Сталинских премий.

²⁹ **Лев Владимирович Мысовский** (6 февраля 1888 г., Саратов, Российская империя — 29 августа 1939 г., Ленинград, СССР) — русский и советский физик, автор большого количества теоретических разработок и практических изобретений. Первый заведующий физическим отделом Радиевского института.

К радиоактивным элементам относят химические элементы, не имеющие стабильных изотопов, например, Tc, Pm, Po, At, Rn. К радионуклидам относятся все радиоактивные ядра, в том числе радиоактивные изотопы нерадиоактивных элементов.

К радиохимии относят также научные основы технологий, связанных с получением радиоактивных материалов и переработкой ядерного горючего.

В современной радиохимии выделяют 4 раздела:

- 1) общая радиохимия;
- 2) химия радиоактивных элементов;
- 3) химия ядерных превращений;
- 4) прикладная радиохимия.

Общая радиохимия изучает особенности поведения радиоактивных веществ и отдельных радионуклидов в гетерогенных системах.

Химия радиоактивных элементов — это раздел, в котором изучаются химические свойства актинидов, трансактинидов, элементов, не имеющих стабильных изотопов (Tc, Pm, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Pa), а также радиоактивных изотопов стабильных элементов.

Химия ядерных превращений изучает свойства и поведение атомов, образующихся при ядерных превращениях, в том числе так называемые *горячие атомы*. Такие атомы имеют избыточную (по сравнению с обычными атомами) кинетическую энергию, которая формально соответствует температурам 10^4 – 10^7 К и превышает энергию активации многих химических реакций. При столкновениях с атомами и молекулами среды горячие атомы способны стабилизироваться в соединениях, отличных от исходных.

Прикладная радиохимия — это раздел радиохимии, который включает следующие направления:

- синтез соединений радиоактивных элементов (например, синтез соединений благородных газов, синтез органических соединений полония и др.);
- синтез меченых соединений, т. е. химических соединений с различным изотопным составом (например, радиофармпрепараты);
- применение радионуклидов в химических, биологических и других исследованиях;
- разработку методов радиоаналитического контроля;
- проблемы дезактивации радиоактивных загрязнений;
- изготовление изотопных генераторов;
- проблемы получения и переработки ядерного горючего, разработка способов подготовки радиоактивных отходов к захоронению.

Ядерная химия — это *область науки, которая устанавливает взаимосвязь между физико-химическими и ядерными свойствами вещества.*

Выделяют следующие основные направления ядерной химии:

- исследование ядерных реакций и химических последствий самопроизвольных и искусственных ядерных превращений;
- химия «новых атомов» (например, позитрония Ps и мюония Mu);
- эффект Мессбауэра;

- открытие новых видов радиоактивного распада ядер по продуктам распада;

- поиск новых элементов и радионуклидов в природе.

Ниже приведена краткая характеристика каждого направления ядерной химии.

Химические последствия самопроизвольных и искусственных ядерных превращений

Большинство ядерных превращений инициируют изменение химического состояния атомов. Например, процессы β^- - и β^+ -распада приводят к образованию атомов в степенях окисления +1, +2 и +3. Процессы внутренней конверсии и электронного захвата сопровождаются возрастанием степени окисления атома до более высоких значений (+5, +8 и т. д.). Например, если ввести изотоп ^{125}Xe в состав молекулы $^{125}\text{XeF}_4$, то после процесса захвата электрона ядром ^{125}Xe образуются молекулы $^{125}\text{IF}_5$ и $^{125}\text{IF}_7$. Если создать особые условия (разреженную газообразную среду), то может произойти самопроизвольное разрушение многоатомных молекул (кулоновский взрыв молекулы).

Процесс α -распада атомов урана в кристаллической решетке кислородсодержащих минеральных матриц приводит к окислению дочерних атомов.

В ядерных превращениях, не сопровождающихся изменением заряда ядра, например реакциях (n, γ) , (γ, n) , $(n, 2n)$ и т. п., наблюдается эффект Сцилларда³⁰ — Чалмерса. Подобные реакции осуществляются по механизму составного ядра (компаунд-ядра), находящегося в возбужденном состоянии. Переход в основное состояние происходит путем эмиссии γ -квантов или частиц ядерного происхождения (например, n , α , p). Энергия отдачи, получаемая атомом при излучении этих частиц, во много раз превышает энергию химической связи элемента в облучаемом соединении. В результате происходит разрушение исходной молекулы и радиоактивный элемент оказывается в форме свободного атома или иона. Эффект был открыт Л. Сциллардом и Т. Чалмерсом в 1934 г. при облучении нейтронами иодорганических соединений. После проведения реакции $\text{CH}_3^{127}\text{I} (n, \gamma)$ $\text{CH}_3^{128}\text{I}$ значительная часть радиоактивного ^{128}I извлекалась из органической фазы в водную. При этом стабильный ^{127}I , входящий в состав иодистого метила, не растворялся в воде. Разное поведение изотопов иода указывает на существование химических последствий реакций типа (n, γ) . Эффект Сцилларда — Чалмерса имеет важное прикладное значение, так как позволяет легко разделять изотопы, образующиеся по реакции (n, γ) .

Химия «новых атомов»

Новыми атомами называют системы, в которых либо протоны, либо электроны заменены другими одноименно заряженными элементарными частицами.

³⁰ Лео Сциллард (11 февраля 1898 г., Будапешт, Австро-Венгрия — 30 мая 1964 г., Ла-Холья, Калифорния, США) — американский физик венгерско-еврейского происхождения. Вместе с Э. Ферми определил критическую массу ^{235}U , принимал участие в создании первого ядерного реактора, предложил использовать графит как замедлитель нейтронов.

Например, электроны могут быть заменены отрицательно заряженными мезонами или пионами. Протоны могут быть заменены позитронами или положительно заряженными мюонами. Простейшими примерами новых атомов являются *позитроний* (*Ps*) и *мюоний* (*Mu*).

Позитроний — это система, состоящая из двух античастиц — электрона и позитрона, которые вращаются вокруг общего центра тяжести. С образованием позитрония конкурирует процесс аннигиляции электрона и позитрона.

В 1947 г. советские физики Д. Иваненко³¹ и А. Соколов³² вычислили сечение образования позитрония. Оказалось, что при низких кинетических энергиях позитрона и электрона (порядка 13,5 эВ) сечение образования позитрония в 50 раз больше, чем сечение аннигиляции. Поэтому в большинстве случаев перед аннигиляцией будет образовываться связанное состояние, т. е. позитроний.

Атом позитрония был впервые обнаружен американским физиком Мартином Дейчем³³ в 1951 г. При облучении кварцевой подложки позитронами большая часть позитронов сразу же аннигилировала с электронами подложки без образования позитрония. Однако некоторая часть событий аннигиляции задерживалась во времени и осуществлялась в течение 150 нс с момента взаимодействия частиц с подложкой. Это указывало на образование позитрония. Захваченные пористой поверхностью позитроны взаимодействуют со свободными электронами кремния, в результате чего образуются атомы позитрония. Доказательством образования позитрония являлась температурная зависимость интенсивности аннигиляции. При более низкой температуре образуется больше молекул позитрония, так как позитроны имеют меньшую кинетическую энергию. Это согласуется с теоретическими представлениями.

В зависимости от взаимного направления спинов электрона и позитрона, возможно существование двух изомеров позитрония. Если спины обеих частиц направлены в противоположные стороны, т. е. суммарный спин равен 0, то это состояние называется *парапозитронием*. Если спины направлены в одну сторону, т. е. суммарный спин равен 1, то образуется атом *ортопозитрония*. Изомеры отличаются продолжительностью жизни. Ортопозитроний является долгоживущей системой. Среднее время жизни покоящегося ортопозитрония равно 143 нс. Парапозитроний живет в среднем 125 нс. Аннигиляция этих систем осу-

³¹ **Дмитрий Дмитриевич Иваненко** (16 июля 1904 г., Полтава, Российская империя — 30 декабря 1994 г., Москва, СНГ) — российский и советский физик-теоретик, лауреат Сталинской премии. Впервые выдвинул гипотезу о строении атомного ядра из протонов и нейтронов (1932). Заложил основы теории ядерных сил, принимал участие в разработке теории электромагнитного излучения электронов больших энергий в ускорителях.

³² **Арсений Александрович Соколов** (19 марта 1910 г., Ново-Николаевск Томской губернии, Российская империя — 19 октября 1986 г., Москва, СССР) — советский физик-теоретик, специалист в области квантовой теории поля и физики элементарных частиц, лауреат Сталинской премии.

³³ **Мартин Дейч** (29 января 1917 г., Вена, Австрия — 16 августа 2002 г., Кембридж, Массачусетс, США) — американский физик австрийского происхождения. Принимал участие в Манхэттенском проекте в 1943–1946 гг. Обнаружил остаточные следы распада позитрония (1951).

ществляется разными способами. Гибель парапозитрония сопровождается образованием двух γ -квантов, при разрушении ортопозитрония появляются три γ -кванта.

Свойства позитрония. Позитроний может образовывать двухатомные молекулы Ps_2 , аналогичные молекуле водорода. Образование квазимолекул, состоящих из пары электронов и пары позитронов, наблюдалось в 2007 г. физиками Калифорнийского университета А. Миллзом и Д. Кассиди. В 2012 г. ученые из Калифорнийского университета с помощью лазера получили атомы позитрония в так называемом ридберговском состоянии (сильно возбужденном состоянии) с главным квантовым числом $n = 10-25$. Время жизни позитрония в таком состоянии возрастает в 10–100 раз по сравнению с основным состоянием.

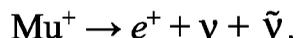
Известно, что можно создать отрицательный ион водорода из одного протона и двух электронов. Аналогично можно создать отрицательный ион позитрония, состоящий из одного позитрона и двух электронов. Также доказана возможность существования «позитронной воды», т. е. молекулы Ps_2O . Однако такая молекула до сих пор не получена.

Применение позитрония. Механизмы гибели позитрония сильно зависят от состава и химических свойств вещества и существенно различаются в металлах, сплавах, полупроводниках и диэлектриках. В связи с этим явление электрон-позитронной аннигиляции широко применяется для изучения строения твердых тел, в первую очередь металлов и полимеров. Разработан метод *позитронной аннигиляционной спектроскопии*. Данный метод позволяет исследовать изменения структуры и свойств различных материалов, подвергающихся сильному облучению или воздействию высоких температур (например, корпусов ядерных реакторов, космических кораблей и т. п.). Суть метода заключается в том, что время жизни ортопозитрония (время жизни парапозитрония не изменяется) в измененном материале будет значительно отличаться от времени жизни ортопозитрония в исходном материале, поскольку под воздействием внешних факторов значительно изменяются кристаллическая и электронная структуры вещества. Эффект объясняется тем, что позитрон ортопозитрония аннигилирует с электроном окружающих молекул, имеющим спин, противоположный спину позитрона. Скорость процесса сильно зависит от температуры, давления, электронной плотности и т. п. Это делает o - Ps зондом, чувствительным к химическому составу, структуре и другим свойствам окружающей его среды.

Мюоний — это водородоподобный атом, образованный электроном и положительно заряженным мюоном. Экспериментально мюоний был открыт в 1960 г. В. Хьюзом. Мюоний образуется путем присоединения к положительно заряженному мюону одного из электронов электронной оболочки атома среды.

Электрон и мюон являются фермионами, имеющими спин $s = 1/2$. Спины частиц могут быть либо антипараллельны, либо параллельны, поэтому суммарное значение спина мюона может быть равным либо 0, либо 1. В 75% случаев атомы мюония образуются в ортосостоянии, т. е. с параллельными спинами мюона и электрона, а в 25% — в парасостоянии. Время жизни мюония составляет 2,2 мкс.

При распаде мюония образуются позитрон, нейтрино и антинейтрино:



Для мюония известны химические соединения. Например, хлорид мюония MuCl и мюонид натрия NaMu .

Мюоний является зондом, позволяющим исследовать распределение электронной плотности в молекулах и структурные особенности молекул.

Мессбауэровская спектроскопия

Метод мессбауэровской спектроскопии основан на резонансном поглощении γ -квантов атомными ядрами в твердых телах с компенсацией потерь на энергию отдачи. С помощью мессбауэровской спектроскопии устанавливают координационные числа, изучают дефекты в кристаллических решетках, определяют концентрации исследуемых атомов в образце, устанавливают степень окисления элемента в данном соединении, конфигурацию валентных электронных оболочек, степень ковалентности химических связей.

Открытие новых видов радиоактивного распада ядер

К новым (экзотическим) видам радиоактивного распада относятся следующие ядерные превращения:

- 1) испускание протонов из изомерного состояния;
- 2) протонная радиоактивность — испускание ядрами протона;
- 3) двухпротонная радиоактивность — испускание двух протонов;
- 4) кластерная радиоактивность — испускание тяжелыми ядрами более легких ядер (кластеров). Например, ^{14}C , ^{20}O , ^{24}Ne , ^{28}Mg , ^{32}Si ;
- 5) нейтронная радиоактивность;
- 6) двойной β^- -распад, т. е. испускание двух β^- -частиц.

Среди перечисленных видов распада только двойной β^- -распад является самопроизвольным процессом, обнаруженным в естественных условиях. Все остальные виды распада наблюдались при проведении ядерных реакций на ускорителях.

Процесс двойного β^- -распада в естественных условиях был открыт следующим образом: при химическом исследовании изотопного состава руд с богатыми включениями теллура было обнаружено аномально высокое содержание изотопа ^{130}Xe , достигающее 70% от общего количества ксенона. При этом содержание ^{130}Xe в атмосфере составляет всего 4,1%. Происхождение избытка ^{130}Xe можно объяснить только исходя из гипотезы о том, что ядро ^{130}Te испытывает двойной β^- -распад. Период полураспада ядра ^{130}Te составляет $\sim 10^{21}$ лет.

Испускание протонов из изомерного состояния впервые было обнаружено для ядра ^{53}Co , которое получали по реакции $^{54}\text{Fe}(p, 2n)^{53}\text{Co}$. Протоны ускоряли до энергии 53 МэВ. Была обнаружена протонная радиоактивность с периодом полураспада 243 ± 15 мс. Энергия протонов достигала 1,59 МэВ. Испускание протонов происходило из изомерного состояния ядра $^{53\text{m}}\text{Co}$ с энергией возбуждения 3,19 МэВ. Продуктом распада является ядро ^{52}Fe .

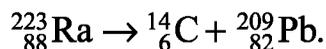
Испускание протонов из основного состояния ядра впервые наблюдалось для ядер ^{147}Tm и ^{151}Lu .

Ядро ^{151}Lu получали с помощью реакции



Энергия испускаемых протонов составляет 1,19 МэВ. Период полураспада ядра ^{151}Lu равен 81 мс. В настоящее время известно свыше 30 ядер, испускающих протоны из основного состояния.

Явление кластерной радиоактивности было обнаружено в 1984 г. на ядрах ^{223}Ra , которые распадались с образованием ^{14}C :



Следует отметить, что вероятность испускания ядер ^{14}C почти на 10 порядков меньше вероятности излучения α -частиц. Эффект спонтанного излучения ^{14}C также наблюдался для ядер ^{221}Fr , ^{221}Ra , ^{222}Ra . В настоящее время известно более 10 изотопов, обладающих кластерной радиоактивностью. Помимо ^{14}C наблюдалось излучение ядер ^{24}Ne , ^{28}Mg , ^{32}Si .

Поиск новых элементов и радионуклидов в природе

Ожидаемые периоды полураспада сверхтяжелых ядер оцениваются величинами 10^5 – 10^6 лет. В связи с этим можно предположить, что сверхтяжелые элементы могут быть обнаружены в космических лучах и даже на Земле в донных отложениях, подземных водах и метеоритах, упавших на поверхность планеты. Более подробная информация представлена в § 3 главы VIII.

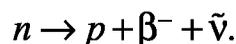
Глава II СТРОЕНИЕ ЯДЕРНОЙ МАТЕРИИ

§ 1. Основные характеристики протона и нейтрона

Атомное ядро представляет собой систему, состоящую из A элементарных частиц, называемых нуклонами. Нуклон может находиться в двух состояниях, отличающихся отношением к электромагнитному полю: в виде протона и в виде нейтрона. Протон и нейтрон способны превращаться друг в друга.

Протон и нейтрон обладают *массой покоя*, которую можно выразить в различных единицах. Если использовать атомные единицы массы, то масса покоя протона $m_p = 1,00759$ а. е. м., а масса покоя нейтрона $m_n = 1,00898$ а. е. м. В энергетических единицах $m_p = 938,3$ МэВ, а $m_n = 939,6$ МэВ.

Масса покоя нейтрона больше массы покоя протона на 1,29 МэВ. Это означает, что свободные нейтроны могут быть нестабильны по отношению к радиоактивному распаду. Действительно, экспериментально подтверждено, что свободный нейтрон испытывает β^- -распад с периодом полураспада 12,8 мин по следующей схеме:

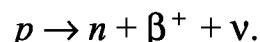


Максимальная энергия излучаемых β^- -частиц равна

$$E_{\beta_{\max}} = 1,29 - 0,511 = 0,78 \text{ МэВ},$$

где 0,511 МэВ — масса покоя электрона.

Свободные протоны являются стабильными частицами. Однако, будучи включенными в состав ядра, они могут превращаться в более тяжелые частицы — нейтроны по схеме:



Разность масс протона и нейтрона компенсируется за счет энергии, сообщаемой протону другими нуклонами ядра.

Электрический заряд протона, выраженный в единицах элементарного заряда, равен $+1e$, заряд нейтрона равен 0.

Протон и нейтрон обладают *моментом количества движения*. Для квантовых частиц различают 3 типа моментов количества движения: орбитальный, спиновый и полный момент количества движения, который представляет собой сумму орбитального и спинового моментов.

Термин «орбитальное движение» для описания движения микрочастицы заимствован из классической механики. Однако этот термин не означает, что движение микрочастицы можно описать траекторией, поскольку орбитальное движение микрочастицы описывает волновая функция. Орбитальный момент количества движения обозначается символом \vec{L} . Модуль вектора \vec{L} определяется выражением

$$|\vec{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad (1)$$

где l — орбитальное квантовое число, которое может принимать значения $0, 1, 2, \dots$. Число проекций вектора магнитного момента при данном l равно $(2l + 1)$. Значения проекций изменяются от $-\hbar l$ до $+\hbar l$. Например, при $l = 2$ общее число проекций на любую из осей координат равно $2l + 1 = 2 \cdot 2 + 1 = 5$. Проекции принимают следующий ряд величин: $-2\hbar; -1\hbar; 0; 1\hbar; 2\hbar$. Максимальное значение проекции равно $\hbar l$. На рисунке 1 показаны возможные проекции вектора \vec{L} на ось Z при разных значениях l .

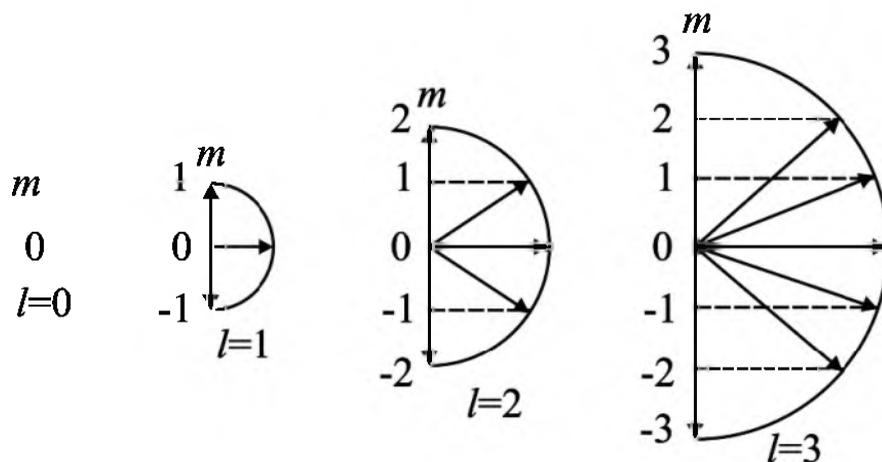


Рис. 1

Проекция вектора \vec{L} на ось Z при $l = 0, 1, 2, 3$

Следует отметить, что максимальная величина проекции ($\hbar l$) всегда меньше модуля вектора \vec{L} ($\hbar\sqrt{l(l+1)}$). Это означает, что момент количества движения микрочастицы никогда не бывает точно ориентирован вдоль выбранного направления. Между вектором \vec{L} и осью всегда имеется некоторый угол.

Из вышесказанного следует, что орбитальный момент количества движения микрочастицы обладает следующими свойствами:

1) модуль вектора орбитального момента может принимать только дискретные значения, пропорциональные постоянной Планка;

2) проекция вектора \vec{L} на любую из осей координат принимает только целочисленные дискретные значения, пропорциональные постоянной Планка;

3) невозможно одновременно определить проекции вектора \vec{L} на все оси координат. Если проекция на одну из осей имеет определенное значение, то две другие не определены.

Такое положение вещей объяснимо, если предположить, что вектор \vec{L} не фиксирован в пространстве, а находится на любой из образующих конуса, т. е. прецессирует (обращается) вокруг выбранного направления (ось Z на рис. 2).

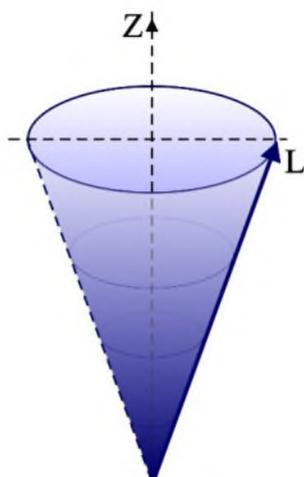


Рис. 2

Прецессия вектора \vec{L} вокруг оси Z

Высота конуса определяется значением проекции вектора на ось, а образующая конуса определяется модулем вектора \vec{L} . Если вектор \vec{L} имеет несколько проекций на ось Z , то он будет прецессировать вокруг данного направления, находясь на образующей одного из конусов. Например, при $l=1$, модуль вектора $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{1(1+1)} = \hbar\sqrt{2}$, а число проекций вектора \vec{L} равно 3. Величины проекций равны: $-1\hbar$; 0 ; $1\hbar$. В этом случае вектор \vec{L} будет прецессировать вокруг оси Z , находясь на образующей одного из трех конусов:

- конуса с высотой $+1\hbar$;
- конуса с высотой 0 ;
- конуса с высотой $-1\hbar$.

Образующая всех конусов равна $\hbar\sqrt{2}$. При $l=2$ вектор \vec{L} прецессирует вокруг оси Z , находясь на образующей одного из шести конусов. Схемы прецессии показаны на рисунке 3.

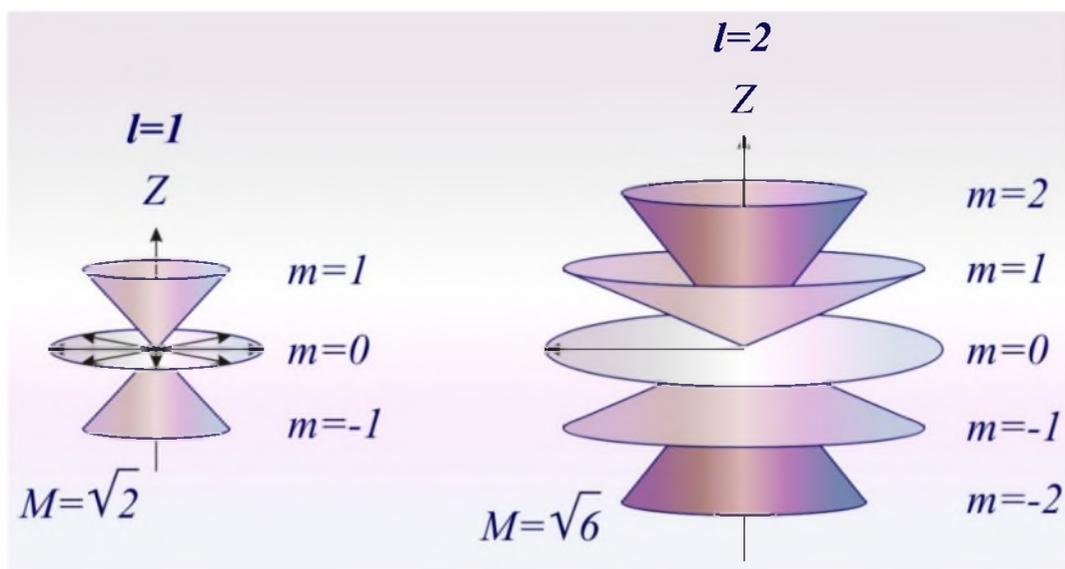


Рис. 3

Прецессия вектора \vec{L} вокруг оси Z при $l=1$ и $l=2$

Спиновый момент количества движения микрочастицы обозначается символом s . Появление спинового момента количества движения обусловлено вращением частицы вокруг своей оси. Данная аналогия неточная, поскольку вращение частицы нельзя ускорить или замедлить. Спин — это фундаментальное свойство частицы, такое же, как масса и заряд. Модуль спинового момента количества движения определяется выражением, аналогичным (1):

$$|\vec{S}| = \hbar\sqrt{s(s+1)}, \quad (2)$$

где s — квантовое число, называемое спином.

Число возможных проекций вектора \vec{S} на любое выбранное направление равно $(2s + 1)$. Значения проекций изменяются от $-\hbar s$ до $+\hbar s$. Максимальное значение проекции равно $\hbar s$.

Протон и нейтрон обладают полуцелыми спинами, равными $1/2\hbar$, поэтому они подчиняются описанию статистикой Ферми — Дирака³⁴ и называются фермионами.

Модуль вектора \vec{S} для фермионов равен

$$|\vec{S}| = \hbar\sqrt{s(s+1)} = \hbar\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)} = \hbar\frac{\sqrt{3}}{2}.$$

Число возможных проекций вектора \vec{S} равно

$$\left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1\right) = 2.$$

Значения проекций равны $-\frac{1}{2}\hbar$; $\frac{1}{2}\hbar$. Таким образом, для фермионов возможны только два способа ориентации в пространстве (вверх или вниз).

Частицы с целочисленными спинами подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна и называются бозонами. Например, для бозона со спином, равным 1, модуль вектора \vec{S} равен

$$|\vec{S}| = \hbar\sqrt{1(1+1)} = \hbar\sqrt{2}.$$

Число возможных проекций вектора \vec{S} равно $(2 \cdot 1 + 1) = 3$. Следовательно, бозоны могут ориентироваться в пространстве тремя различными способами (вверх, вниз, вбок).

Принципиальное отличие между бозонами и фермионами заключается в различии описания их волновых функций. При описании волновых функций фермионов не могут быть использованы одинаковые квантовые числа в соответствии с принципом Паули. Напротив, при описании волновых функций бозонов допустимо использование одинаковых квантовых чисел, согласно статистике Бозе — Эйнштейна.

³⁴ **Поль Адриен Морис Дира́к** (8 августа 1902 г., Бристоль, Великобритания — 20 октября 1984 г., Таллахасси, Флорида, США) — английский физик-теоретик, один из создателей квантовой механики, лауреат Нобелевской премии по физике 1933 г.

Полный момент количества движения (j) протона и нейтрона представляет собой векторную сумму орбитального и спинового моментов количества движения:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}.$$

В зависимости от взаимного направления векторов \vec{L} и \vec{S} полный момент может принимать следующие значения: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ или $\vec{J} = \vec{L} - \vec{S}$ (рис. 4).

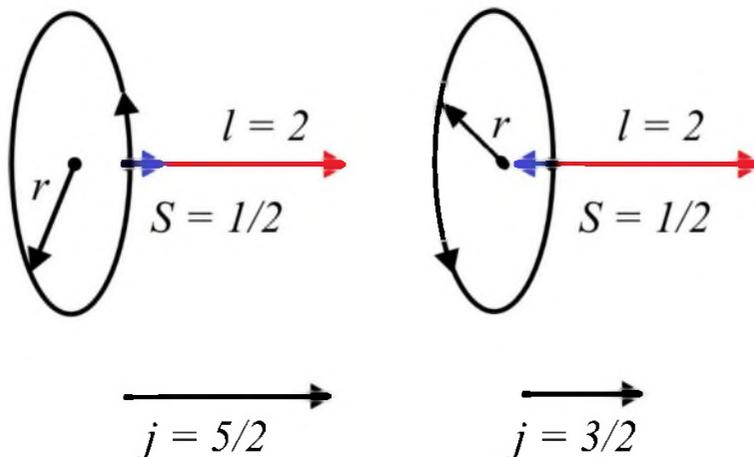


Рис. 4

Полный момент количества движения протона

Например, если для протона $\vec{L} = 2$ и $\vec{S} = \frac{1}{2}\hbar$, то $\vec{J} = 2 + \frac{1}{2} = \frac{5}{2}\hbar$ или $\vec{J} = 2 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}\hbar$.

Полный момент количества движения нуклонов обладает теми же свойствами, что и момент импульса:

1) модуль вектора \vec{J} принимает дискретные значения, пропорциональные постоянной Планка: $|\vec{J}| = \hbar\sqrt{j(j+1)}$;

2) проекция вектора \vec{J} на выбранное направление может принимать $(2j+1)$ значений;

3) значения проекций квантованы в диапазоне $-j\hbar$ до $j\hbar$ и зависят от угла наклона вектора к оси Z ;

4) если известно значение проекции вектора на одну из осей, то значения проекций на другие оси не определены.

Дополнительные сведения

Момент количества движения в макром мире

Допустим, что классическая незаряженная частица массой m вращается вокруг некоторого центра O со скоростью V (рис. 5).

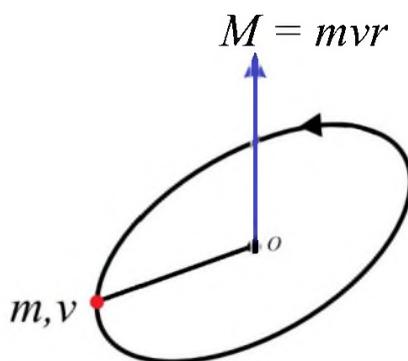


Рис. 5

Момент импульса классической частицы

Вращательное движение частицы характеризуется моментом количества движения (моментом импульса) \vec{M} , являющимся векторной величиной. Направление вектора \vec{M} определяется правилом буравчика (правого винта): винт нужно крутить в направлении движения частицы. Вектор \vec{M} направлен перпендикулярно плоскости вращения таким образом, что если наблюдать с конца вектора, то частица обращается против часовой стрелки. Математически момент импульса определяется как векторное произведение радиус-вектора \vec{R} , соединяющего частицу с центром вращения, на импульс частицы $\vec{p} = m\vec{V}$:

$$|\vec{M}| = [\vec{R} \cdot \vec{p}] = [\vec{R} \cdot m\vec{V}].$$

Согласно определению векторного произведения:

$$|\vec{M}| = mV \cdot R \cdot \sin \alpha, \quad (3)$$

где α — угол между радиусом-вектором \vec{R} и вектором скорости частицы \vec{V} .

Если угол $\alpha = 90^\circ$, то $\sin \alpha = 1$. Следовательно, выражение (3) принимает вид

$$|\vec{M}| = mV \cdot R. \quad (4)$$

Скорость движения частицы по орбите равна произведению частоты вращения (ν) на длину окружности ($2\pi R$):

$$V = 2\pi R \cdot \nu. \quad (5)$$

С учетом (5) выражение (4) принимает окончательный вид:

$$|\vec{M}| = 2\pi \cdot \nu \cdot m \cdot R^2. \quad (6)$$

Единицей момента количества движения является Дж·с.

Момент количества движения классической частицы обладает следующими свойствами:

1) модуль вектора \vec{M} может принимать непрерывный ряд значений (так как частица может вращаться с любой скоростью);

2) величины проекций вектора \vec{M} на оси координат также принимают непрерывный ряд значений;

3) можно определить проекции вектора одновременно на три оси координат, так как вектор магнитного момента фиксирован в пространстве.

Магнитные моменты протона и нейтрона

Магнитный момент присущ всем заряженным частицам, обладающим механическим моментом количества движения. Протон и нейтрон обладают магнитными моментами, отличными от нуля. Магнитный момент протона равен $+2,7926\mu_{\text{я}}$. Положительный знак означает, что векторы момента количества движения и магнитного момента параллельны. Ожидалось, что магнитный момент протона должен быть точно равен ядерному магнетону. Однако опыт показал, что магнитный момент протона значительно больше ядерного магнетона.

Наличие магнитного момента у нейтрона явилось неожиданным, поскольку нейтрон не заряжен, а магнитные моменты присущи только заряженным частицам. Магнитный момент нейтрона равен $-1,91\mu_{\text{я}}$ (а не 0, как ожидалось). Знак « $-$ » указывает на то, что векторы магнитного момента и момента количества движения антипараллельны.

Наличие магнитного момента у нейтрона и аномально большое значение магнитного момента протона указывают на то, что эти частицы имеют сложную неоднородную структуру. По современным представлениям протон и нейтрон в течение некоторого времени пребывают в состоянии диссоциации на 2 частицы: π^+ или π^- -мезон³⁵ и нуклон в состоянии либо протона, либо нейтрона.

Уравнения диссоциации протона и нейтрона, соответственно, имеют вид

$$\begin{aligned} p &\leftrightarrow \pi^+ + n; \\ n &\leftrightarrow \pi^- + p. \end{aligned}$$

Многочисленные процессы диссоциации приводят к тому, что нуклон можно рассматривать как систему, состоящую из самого нуклона и пионного облака.

Заряженное пионное облако обладает магнитным моментом, равным $\frac{e\hbar}{2 \cdot m_{\pi}c}$, где

m_{π} — масса заряженного пиона. Магнитный момент нуклона в случае нейтрона равен 0, а в случае протона — ядерному магнетону. Если бы пионное облако существовало постоянно, то его магнитный момент был бы в 6,6 раза больше магнитного момента самого нуклона. Однако, поскольку облако то появляется, то исчезает, его реальный (эффективный) магнитный момент намного меньше.

Дополнительные сведения

Магнитный момент в макром мире

Допустим, что классическая заряженная частица с зарядом e и массой m вращается вокруг центра O по круговой орбите радиусом R (контуре) с частотой ν (рис. 6).

³⁵ π -мезон — это неустойчивая элементарная частица с массой около 273,2 массы электрона. Существует три вида таких частиц: положительный и отрицательный π -мезоны, обладающие электрическими зарядами, равными по абсолютной величине электрическому заряду электрона, и нейтральный π -мезон.

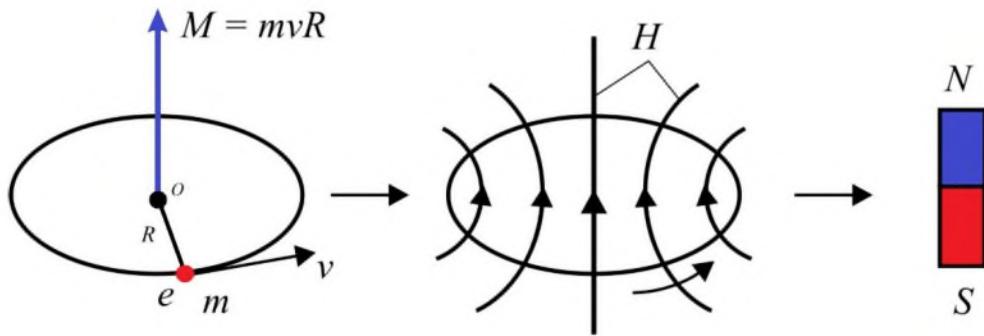


Рис. 6

Магнитный момент классической частицы

Вращение заряженной частицы приводит к возникновению в контуре электрического тока. Сила тока (I) определяется произведением заряда частицы (e) на частоту ее обращения (ν):

$$I = e \cdot \nu. \quad (7)$$

Направление тока зависит от направления вращения частицы. Возможны 2 варианта: ток может быть направлен либо по часовой стрелке, либо против часовой стрелки. В плоском контуре с током возникает магнитный момент $\vec{\mu}$, являющийся векторной величиной. Направление вектора магнитного момента зависит от направления силы тока и определяется правилом буравчика (правого винта). Чтобы определить направление вектора магнитного момента, буравчик нужно вращать по направлению движения тока. Вектор магнитного момента всегда направлен таким образом, что если смотреть на контур с конца вектора $\vec{\mu}$, то ток будет двигаться против часовой стрелки.

Магнитный момент численно равен произведению силы тока I на площадь S и имеет размерность $A \cdot m^2$:

$$|\vec{\mu}| = I \cdot S, \text{ A} \cdot \text{m}^2. \quad (8)$$

Подставим в формулу (8) выражение (7) и учтем, что $S = \pi R^2$:

$$|\vec{\mu}| = e \cdot \nu \cdot \pi R^2. \quad (9)$$

Преобразуем выражение (9), разделив и умножив левую и правую части уравнения на удвоенную массу частицы ($2m$):

$$|\vec{\mu}| = \frac{1}{2m} \cdot e \cdot \nu \cdot \pi R^2 \cdot 2m. \quad (10)$$

Рассматриваемая частица обладает моментом количества движения, модуль которого равен $|\vec{M}| = 2\pi \cdot \nu \cdot m \cdot R^2$. Исходя из этого, уравнение (10) можно преобразовать к виду

$$|\vec{\mu}| = \frac{e}{2m} \cdot |\vec{M}|. \quad (11)$$

Из выражения (11) следует, что магнитный момент и момент импульса связаны между собой и отличаются только постоянным множителем, равным $\frac{e}{2m}$.

Следовательно, величина магнитного момента всегда больше величины момента количества движения.

Магнитный момент в микромире

При переходе к рассмотрению движения квантовой заряженной частицы формула (11) преобразуется к виду

$$|\vec{\mu}| = \frac{e}{2 \cdot mc} \cdot |\vec{M}|. \quad (12)$$

При этом сохраняется пропорциональность между магнитным и механическим моментами.

На рисунке 7 показано взаимное направление векторов магнитного момента и момента количества движения частицы микромира. Модуль вектора магнитного момента $\vec{\mu}$ больше модуля вектора момента количества движения. Направление вектора магнитного момента может быть либо параллельным, либо антипараллельным относительно вектора механического момента. Если векторы направлены параллельно, то значение μ считают положительным ($\mu > 0$). Если векторы направлены антипараллельно, то $\mu < 0$.

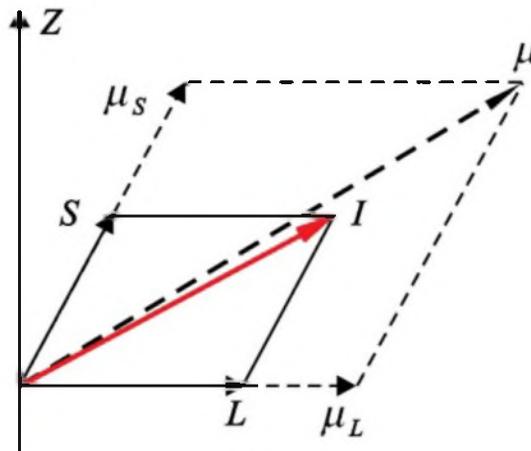


Рис. 7

Магнитный момент и спин ядра

Следует отметить, что направление вектора магнитного момента никогда точно не совпадает с направлением вектора момента количества движения. Вектор магнитного момента прецессирует относительно результирующего вектора момента количества движения.

Единицы измерения магнитного момента

Заменим в выражении (12) модуль вектора \vec{M} модулем вектора \vec{J} :

$$|\vec{\mu}| = \frac{e}{2 \cdot mc} \cdot \hbar \sqrt{\vec{J}(\vec{J} + 1)}. \quad (13)$$

Рассмотрим более подробно множитель $\frac{e}{2 \cdot mc} \cdot \hbar$. Величина этого множителя зависит от массы частицы и является постоянной для конкретной системы,

поскольку включает в себя постоянные величины. Следовательно, данный множитель может служить единицей измерения магнитного момента определенной системы.

В атомной и ядерной физике (а также в физике твердого тела) единицей измерения магнитного момента является магнетон.

В атомной физике единицей магнитного момента является магнетон Бора (μ_B), равный

$$\mu_B = \frac{e}{2 \cdot m_e c} \cdot \hbar.$$

Численное значение магнетона Бора $9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл.

В ядерной физике единицей магнитного момента является ядерный магнетон (μ_N), равный

$$\mu_N = \frac{e}{2 \cdot m_p c} \cdot \hbar.$$

Численное значение ядерного магнетона $5,05 \cdot 10^{-27}$ Дж/Тл.

Если выразить магнитный момент частицы в ядерных магнетонах, а механический момент вращения — в единицах постоянной Планка, то выражение (13) преобразуется к виду

$$\mu = gM. \quad (14)$$

Коэффициент g в формуле (14) называется гиромагнитным отношением, которое служит качественной характеристикой конкретной системы.

§ 2. Строение и особые свойства атомных ядер

Атомное ядро представляет собой систему, состоящую из Z протонов и N или $(A - Z)$ нейтронов. Исследования структуры нуклонов, выполненные с использованием высокоэнергетических пучков электронов с энергией 20 ГэВ, показали, что протон и нейтрон состоят из трех кварков: p (uud), n (udd). Авторы теории кварков М. Гелл-Манн³⁶ и Дж. Цвейг³⁷.

Дополнительные сведения

Основные положения теории кварков

Кварки — это бесструктурные точечные частицы со спином $1/2\hbar$. Существует шесть типов (ароматов) кварков, обозначаемых буквами u, d, s, c, b, t (от английских слов *up, down, strange, charmed, bottom, top*). Кварки имеют дробный электрический заряд. Кварки u, c, t имеют заряд $+2/3$, а кварки d, s, b — заряд $-1/3$ (в единицах элементарного заряда). Кварки имеют массы. Помимо всех пе-

³⁶ **Марри Гелл-Манн** (15 сентября 1929 г., Нью-Йорк, США) — американский физик, лауреат Нобелевской премии по физике 1969 г. «за открытия, связанные с классификацией элементарных частиц и их взаимодействий».

³⁷ **Джордж Цвейг** (30 мая 1937 г., Москва, СССР) — американский физик и нейробиолог.

речисленных характеристик кварки обладают еще одной специфической внутренней характеристикой, называемой цветовым зарядом или просто цветом. Цвет кварка может принимать одно из трех значений, которые обозначают терминами красный, зелёный и синий (хотя смысл этих названий другой). Таким образом, кварк каждого аромата может быть красным, зелёным или синим (всего 18 вариантов). Сильное взаимодействие между кварками осуществляется путем обмена особой частицей, называемой *глюоном*. При этом кварк одного цвета превращается в кварк другого цвета. В протонах и нейтронах кварки находятся в таких цветовых состояниях, что суммарный цветовой заряд нуклонов равен нулю. Поэтому говорят, что нуклоны бесцветные или белые.

Протоны и нейтроны, включенные в состав ядра, движутся внутри ядра с нерелятивистскими скоростями. Такое поведение нуклонов позволяет использовать при описании атомного ядра *модель вырожденного ферми-газа*.

Ферми-газ — это модель, позволяющая описать возможные состояния большого числа фермионов, которые не взаимодействуют между собой и заключены в некотором объеме V при $T = 0$. Примером ферми-газа могут быть электроны в металле. Термин *вырожденный* означает, что расстояния между частицами малы и соизмеримы с длиной волны Де Бройля. Основанием для представления атомного ядра в виде ферми-газа является то, что нуклоны занимают незначительную часть объема ядра. Радиусы свободных протона и нейтрона $\sim 0,8$ фм, а радиусы нуклонов, связанных в ядре, $\sim 0,45$ фм. Предположим, что в состав ядра входит 200 нуклонов. Тогда объем, занимаемый нуклонами, равен $4/3\pi(0,45 \cdot 10^{-15})^3 \cdot 200 = 7,63 \cdot 10^{-44}$ м³. Сравним эту величину с объемом ядра, состоящего из 200 нуклонов. Объем ядра вычислим по формуле

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi \cdot (1,5 \cdot 10^{-15})^3 \cdot A = 1,41 \cdot 10^{-44} \cdot A \text{ м}^3.$$

При $A = 200$ объем ядра равен $2,82 \cdot 10^{-42}$ м³. Таким образом, на долю нуклонов в ядре приходится всего 2,7% объема (так как $7,63 \cdot 10^{-44} / 2,82 \cdot 10^{-42} = 0,027$) или примерно 1/37 объема ядра. По другим данным, нуклоны занимают $\sim 1/50$ объема ядра. Исходя из этого, поведение нуклонов в ядре хорошо описывает модель вырожденного ферми-газа, заключенного в потенциальной яме (рис. 8).

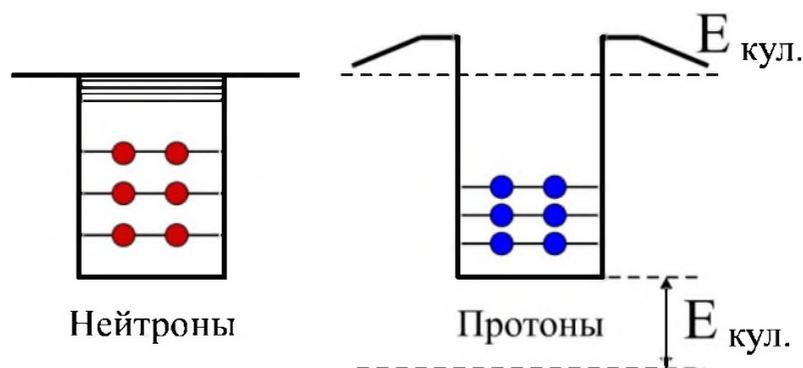


Рис. 8

Модель ферми-газа для атомного ядра

Аналогия с газом несколько ограничена, поскольку ядро имеет конечный объем и постоянную плотность, а нуклоны не стремятся заполнить все пространство, подобно газу. Если принять во внимание такое свойство ядра, как постоянная плотность, то получается аналогия ядра с *ферми-жидкостью*.

Ферми-жидкость — это квантовая жидкость, состоящая из фермионов, находящихся при низкой температуре. Примером ферми-жидкости является жидкий ${}^3\text{He}$. Аналогия ядра с ферми-жидкостью также является неудачной, поскольку капли ядерной жидкости должны иметь сферическую форму. При этом установлено, что большое количество ядер, находящихся в основном состоянии, имеют несферическую форму и вытянуты не только вдоль оси x , но и вдоль оси y . Наличие устойчивых деформаций указывает на то, что у ядер есть свойства, делающие их похожими на твердые тела.

Однако, и эта аналогия неприемлема из-за наличия в ядрах коллективных возбужденных состояний, например, *электрических дипольных гигантских резонансов*³⁸ (рис. 9).

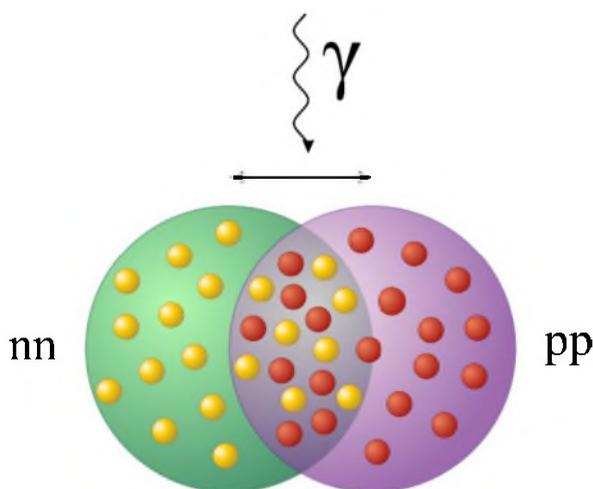


Рис. 9

Схема электрического дипольного резонанса в ядрах

Существование в ядрах таких резонансов приводит к аналогии свойств ядер и (**одновременно!**) свойств газов (аналог резонанса — *звуковые волны*), твердых тел (аналог — *фононы*, т. е. колебания решетки) и плазмы (*плазмоны* — коллективные колебания электронного газа в плазме). Помимо перечисленных свойств, которые можно назвать несовместимыми, атомное ядро характеризуется рядом своеобразных дополнительных свойств. Например, *кластеризация*. В ядрах систематически на мгновение возникают нуклонные структуры с очень малым временем жизни, которые по своему строению очень похожи на дейтроны и альфа-частицы, но не являются ими. Также в ядрах в течение малого времени присутствуют различные частицы, такие как мезоны, пионы и др.

Перечисленные свойства ядер свидетельствуют о том, что *ядерная материя является особым состоянием вещества, которое не встречается в обычном мире*.

³⁸ **Гигантский дипольный резонанс** — это коллективное колебание протонов относительно нейтронов. Резонанс наблюдается во всех ядрах, возбужденных до 10–30 МэВ.

§ 3. Силы ядерного притяжения

Протоны и нейтроны удерживаются в ядре силами ядерного притяжения, которые относятся к сильному взаимодействию. Ядерные силы детально до сих пор не изучены, поэтому законченной теории ядерных сил не существует.

Ядерные силы обладают следующими свойствами:

- *действуют только между нуклонами.* Например, между протоном и электроном ядерные силы не действуют. Взаимодействие между этими частицами осуществляется за счет действия электромагнитных сил;

- *характеризуются огромной величиной энергии.* Это самые сильные из всех известных взаимодействий в природе. Например, средняя энергия связи нуклона в ядрах составляет 7–8,5 МэВ. Для сравнения укажем, что силы электромагнитного взаимодействия, которые обеспечивают энергию связи атомов в молекуле, составляют несколько эВ. К примеру, в молекуле водорода энергия связи атомов равна 13,6 эВ, энергии связи внутренних электронов с ядром достигают 1 кэВ, а внешних — десятки эВ;

- *являются короткодействующими.* Расстояние r_0 , на котором они действуют, называется радиусом действия ядерных сил и имеет порядок 10^{-15} м. Только на таких расстояниях нуклоны притягиваются друг к другу. На расстояниях больших или меньших r_0 характер взаимодействия нуклонов друг с другом изменяется. Если расстояние r между нуклонами увеличивать, то ядерные силы ослабевают по экспоненциальному закону и при $r > r_0$ становятся равными 0. Если расстояние между нуклонами уменьшать, то при $r < r_0$ действуют силы отталкивания. Из этого следует, что нуклоны имеют конечные размеры;

- *обладают свойством зарядовой независимости.* Данное свойство выражается в том, что величина ядерных сил не зависит от электрического заряда взаимодействующих нуклонов и не изменяется при замене протонов на нейтроны. Ядерные силы между двумя протонами ($p-p$), между двумя нейтронами ($n-n$) или между протоном и нейтроном ($p-n$) одинаковы по величине, при условии, что нуклоны находятся в одинаковом состоянии;

- *обладают свойством насыщения,* т. е. каждый нуклон взаимодействует только с ограниченным числом ближайших к нему нуклонов, а не со всеми нуклонами ядра. Для сравнения, электромагнитные и гравитационные силы проявляются между любым количеством частиц.

Насыщенность ядерных сил приводит к следующим следствиям:

- энергия связи ядра примерно пропорциональна числу нуклонов $E_{\text{св.}} \sim A$;
- плотность ядерного вещества примерно постоянна для всех ядер;
- можно считать, что ядра состоят из некоего «ядерного вещества» или высококонденсированной «нуклонной жидкости»;

- *имеют обменный характер* (аналогично силам химической связи в молекулах). Атомы в молекулах связаны между собой благодаря паре электронов, а нуклоны связаны между собой благодаря обмену одним из трех π -мезонов: π^- , π^0 или π^+ ;

- *зависят от взаимной ориентации спинов нуклонов.* Например, интенсивность взаимодействия n и p при параллельных спинах будет отличаться от интенсивности их взаимодействия при антипараллельных спинах;
- *зависят от спин-орбитального взаимодействия,* т. е. взаимной ориентации спина и орбитального момента количества движения каждого нуклона.

Моделирование ядерных сил

Ядерные силы описывают при помощи потенциала $V(r)$, который является функцией расстояния r между нуклонами. Зависимость $V(r) - f(r)$ в упрощенном виде представлена на рисунке 10 и в объемном варианте на рисунке 11.

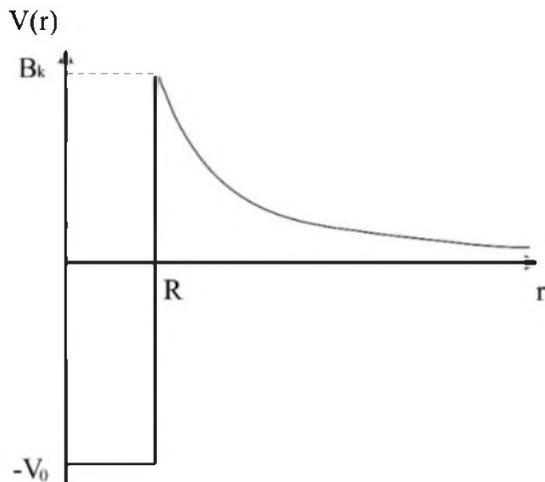


Рис. 10

Функция $V(r) - f(r)$

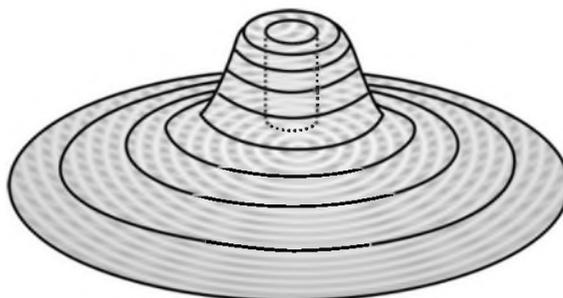


Рис. 11

Объемное изображение функции $V(r) - f(r)$

Эти рисунки также отражают характер изменения действующих сил при взаимодействии ядра и α -частицы. На расстояниях $r < R$ (где R — радиус ядра) между частицей и ядром действуют силы ядерного притяжения. Следует отметить, что потенциальная энергия притяжения α -частицы к ядру отрицательна по знаку и постоянна по всему диаметру ядра. Действие ядерных сил прекращается на границе ядра (точка R на рис. 10). На смену им приходит сила кулоновского отталкивания, достигающая в точке R максимальной величины:

$$B_k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_\alpha Z_\gamma e^2}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2Ze^2}{r^2},$$

где Z_α и Z_γ — заряды α -частицы и ядра соответственно; e — элементарный электрический заряд; r — расстояние между ядром и α -частицей; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная.

По мере удаления частицы от границы ядра кулоновские силы ослабевают.

§ 4. Энергия связи ядра

Полная энергия (E) неподвижной изолированной системы, обладающей массой покоя m , может быть вычислена по формуле Эйнштейна:

$$E = mc^2.$$

Поскольку ядра обладают массой покоя, то каждое ядро содержит запас энергии, пропорциональный его массе. Логично предположить, что масса ядра m должна быть равна сумме масс нуклонов, входящих в ядро. Например, если ядро массой $m_{\text{я}}$ содержит Z протонов массой m_p и $(A - Z)$ нейтронов массой m_N , то должно выполняться равенство: $m_{\text{я}} = Zm_p + (A - Z)m_N$. Однако точные измерения показали, что массы ядер всегда меньше суммы масс нуклонов, входящих в их состав, т. е.

$$m_{\text{я}} < Zm_p + (A - Z)m_N.$$

Разность между массой ядра и суммарной массой нуклонов, образующих ядро, называется *дефектом массы* (Δm):

$$\Delta m = (Zm_p + (A - Z)m_N) - m_{\text{я}}. \quad (15)$$

Если выразить массу ядра в атомных единицах массы, то выражение для дефекта массы примет вид

$$\Delta M = ZM_p + (A - Z)M_N - M_{\text{я}}. \quad (16)$$

Зная дефект массы, можно вычислить *энергию связи ядра*, пользуясь формулой Эйнштейна в следующем виде:

$$E = \Delta mc^2. \quad (17)$$

Под энергией связи ядра понимают то количество энергии, которое необходимо затратить, чтобы разделить ядро на отдельные нуклоны, не сообщая системе дополнительную кинетическую энергию. Также под энергией связи ядра понимают энергию, которая выделяется при образовании ядра из отдельных нуклонов. Энергии связи ядер достигают нескольких десятков и даже сотен МэВ.

Пример. Вычислим энергию связи ядра ${}^4\text{He}$. Масса ядра ${}^4\text{He}$, определенная экспериментально, равна 4,002604 а. е. м. Сумма масс всех нуклонов, образующих ядро, равна 4,032981 а. е. м. Дефект массы ядра ${}^4\text{He}$ составляет 0,030377 а. е. м. Учитывая, что 1 а. е. м. соответствует энергия 931 МэВ, получаем энергию связи ядра ${}^4\text{He}$, равную 28,30 МэВ.

На практике часто возникает необходимость сравнения устойчивости различных ядер. Использование энергий связи не позволяет сделать вывод о том, какое из ядер более устойчиво (так как это глобальная величина), поэтому используют другой параметр — удельную энергию связи нуклона в ядре.

Удельная энергия связи нуклона в ядре — это энергия, которую необходимо затратить, чтобы удалить из ядра любой нуклон, не сообщая системе дополнительной кинетической энергии. Удельную энергию связи нуклона определяют по формуле

$$E_{\text{св./нуклон}} = \frac{E_{\text{св.ядра}}}{A}. \quad (18)$$

Например, в ядре ${}^4\text{He}$ энергия связи нуклона равна $28,3 / 4 \approx 7,1$ МэВ.

Чем выше удельная энергия связи нуклона, тем прочнее ядро. Вычисления энергий связи нуклона во всех ядрах естественного происхождения показали, что

эта величина колеблется в интервале от 7,4 до 8,8 МэВ. В искусственно полученных ядрах энергия связи нуклона может быть намного меньше. Например, в дейтерии энергия связи нуклона составляет 1,1 МэВ.

На рисунке 12 показана зависимость удельной энергии связи нуклона от массового числа.

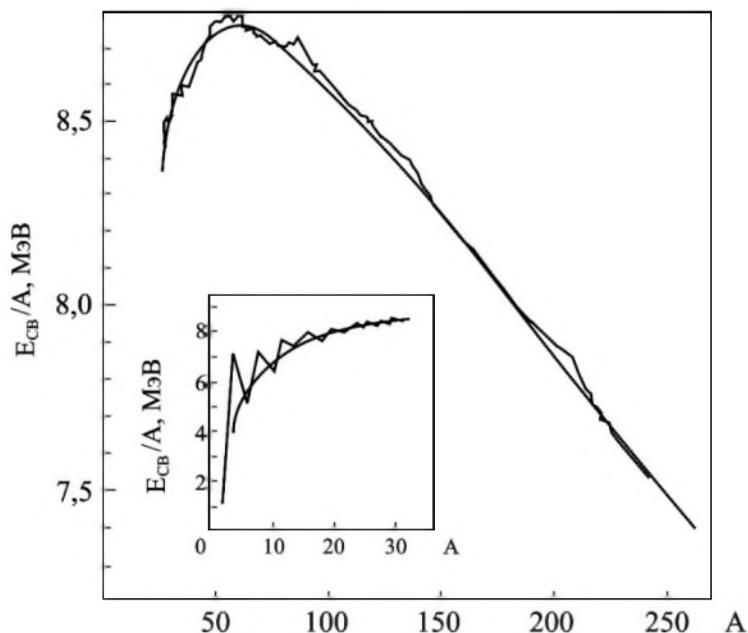


Рис. 12

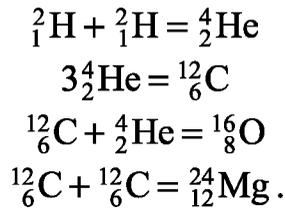
Зависимость удельной энергии связи нуклона от A

График представляет собой кривую, на которой имеются 2 максимума. Первый максимум расположен в области $A \approx 60$ (железо, кобальт, никель), второму максимуму соответствуют ядра с $A \approx 90$ (стронций). Ядра, расположенные в области «железного» максимума имеют наибольшую энергию связи нуклона (~8,8 МэВ). Это наиболее устойчивые ядра на Земле. Слева и справа от точки максимума расположены менее устойчивые ядра, причем небольшими энергиями связи на нуклон характеризуются как легкие, так и тяжелые ядра.

Причина небольших значений энергии связи нуклона в легких ядрах заключается в поверхностных эффектах. Нуклоны, расположенные на поверхности ядра, не полностью используют свои связи, что приводит к возникновению поверхностного натяжения, уменьшающего величину удельной связи нуклона. В области тяжелых ядер причиной спада кривой является кулоновское отталкивание протонов. Электростатические силы отталкивания имеют бесконечный радиус действия, в отличие от короткодействующих ядерных сил. В результате, в ядрах, содержащих много протонов, силы отталкивания превосходят силы притяжения, что приводит к уменьшению удельной связи нуклона.

Из вышесказанного следует, что для легких элементов энергетически выгодны процессы, приводящие к увеличению массы ядер, т. е. процессы слияния (реакции синтеза). Ядра с большей массой, возникающие при слиянии легких ядер, обладают большей энергией связи нуклона (движение вправо по кривой). Процессы слияния ядер самопроизвольно осуществляются на звездах и являются источником лучистой энергии звезд.

Примеры некоторых ядерных реакций, протекающих на звездах:



Для тяжелых ядер энергетически выгодны процессы, приводящие к уменьшению массы, т. е. процессы распада с испусканием тяжелых частиц (α -распад) и деления ядер на два примерно одинаковых осколка. В результате этих процессов образуются ядра с меньшей массой и более высокой удельной энергией связи нуклона.

Например: ${}^{238}_{92}\text{U} = {}^{137}\text{Cs} + {}^{90}\text{Sr}$.

Таким образом, зависимость удельной энергии связи нуклона от A позволяет объяснить *причины радиоактивности тяжелых ядер*: самопроизвольный радиоактивный распад приводит к увеличению удельной энергии связи нуклона.

Ядра можно представить состоящими не только из нуклонов, но и из других частиц. Например, ядро ${}^{16}_8\text{O} = 4 {}^4_2\text{He}$ или ${}^{16}_8\text{O} = {}^{12}_6\text{C} + {}^4_2\text{He}$. Следовательно, можно вычислить энергию связи ядра кислорода относительно четырех ядер ${}^4_2\text{He}$ или относительно ядер ${}^{12}_6\text{C}$ и ${}^4_2\text{He}$. Для этого нужно найти энергетический эквивалент дефекта массы, который будет равен разности суммы масс составных частей и ядра ${}^{16}_8\text{O}$.

Для системы ${}^{16}_8\text{O} = 4 {}^4_2\text{He}$ энергия связи ядра ${}^{16}_8\text{O}$ относительно ядер ${}^4_2\text{He}$ равна

$$\Delta E_{4 {}^4_2\text{He}} = (4 \cdot M_{{}^4_2\text{He}} - M_{{}^{16}_8\text{O}}) \cdot c^2.$$

Для системы ${}^{16}_8\text{O} = {}^{12}_6\text{C} + {}^4_2\text{He}$ энергия связи ядра ${}^{16}_8\text{O}$ относительно ${}^4_2\text{He}$ и ${}^{12}_6\text{C}$ равна

$$\Delta E_{{}^{12}_6\text{C} + {}^4_2\text{He}} = (M_{{}^{12}_6\text{C}} + M_{{}^4_2\text{He}} - M_{{}^{16}_8\text{O}}) \cdot c^2.$$

Энергия связи ядра, вычисленная по отношению к составным частям, может отличаться от энергии связи на нуклон. Например, энергия связи ядра ${}^9_2\text{Be}$ по отношению к его распаду на нейтрон и два ядра ${}^4_2\text{He}$ равна примерно 2 МэВ, тогда как средняя энергия связи одного нуклона в ядре ${}^9_2\text{Be}$ равна 6,3 МэВ. Это означает, что система, состоящая из отдельных нуклонов, более прочная, чем система, состоящая из трех частиц ($2 {}^4_2\text{He} + n$).

Энергия связи некоторых ядер относительно составных частей может принимать отрицательные значения. Например, энергия связи нуклона в ядре ${}^{238}_{92}\text{U}$ равна 7,5 МэВ, а энергия связи ядра ${}^{238}_{92}\text{U}$ относительно ${}^4_2\text{He}$ и ${}^{234}_{90}\text{Th}$ принимает отрицательное значение, равное $-4,25$ МэВ. Следовательно, ядро ${}^{238}_{92}\text{U}$ неустойчиво по отношению к распаду на α -частицу и ядро ${}^{234}_{90}\text{Th}$.

Величину $\Delta E_{12\text{C}+4\text{He}}$ можно назвать энергией связи α -частицы в ядре $^{16}_8\text{O}$. Аналогично, $\Delta E_{234\text{Th}+4\text{He}}$ — это энергия связи α -частицы в ядре $^{238}_{92}\text{U}$. Подобным образом можно определить энергию связи протона или нейтрона в любом ядре.

Например, энергию связи нейтрона в ядре $^{239}_{92}\text{U}$ определяют по формуле

$$\Delta E_{^{238}_{92}\text{U}+^1_0\text{n}} = (M_{^{238}_{92}\text{U}} + M_{^1_0\text{n}} - M_{^{239}_{92}\text{U}}) \cdot c^2.$$

Подставив соответствующие величины, получим энергию связи нейтрона, равную 5 МэВ. Этот результат можно трактовать двумя способами: либо как энергию, которую нужно сообщить ядру $^{239}_{92}\text{U}$, чтобы отделить от него нейтрон, либо как энергию, выделяемую при присоединении нейтрона к ядру $^{238}_{92}\text{U}$.

§ 5. Ранние модели строения атома. Опыты Резерфорда и их значение

В 1903 г. Дж. Дж. Томсоном³⁹ была предложена статическая модель атома. Согласно этой модели, положительный заряд и масса распределены равномерно по всему атому, имеющему форму сферы радиуса 10^{-10} м. Отрицательные электроны расположены внутри этой сферы. Они образуют некоторые конфигурации и взаимодействуют с отдельными элементами сферы по закону Кулона. Электроны в атоме пребывают в некоторых равновесных состояниях. Если электрон получает малое смещение, то возникает квазиупругая сила, под действием которой электрон начинает совершать колебания около равновесного положения и излучать световые волны. Схема модели представлена на рисунке 13.

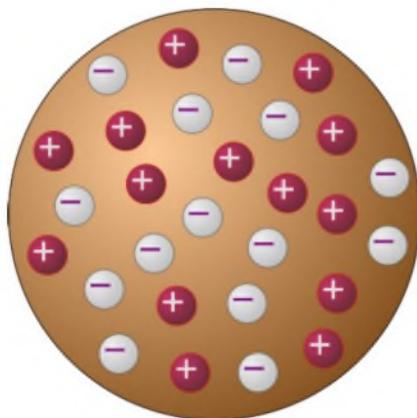


Рис. 13

Модель атома Дж. Томсона

Модель Томсона объясняла некоторые явления до того, как Э. Резерфордом были проведены опыты по рассеянию альфа-частиц.

На рисунке 14 показана схема установки для изучения рассеяния α -частиц металлическими пленками.

³⁹ Сэр Джозеф Джон Томсон (18 декабря 1856 г., Честам Хилл, Манчестер, Великобритания — 30 августа 1940 г., Кембридж, Великобритания) — английский физик, лауреат Нобелевской премии по физике 1906 г. «за исследования прохождения электричества через газы».

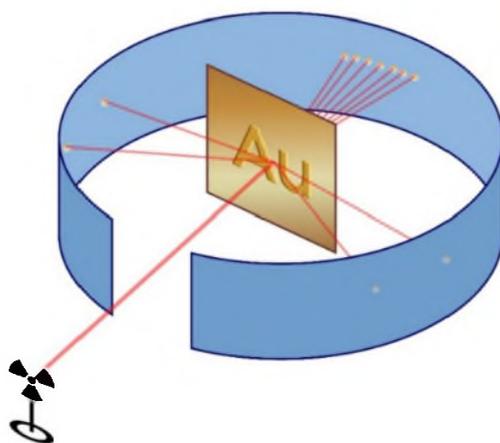


Рис. 14

Схема опыта Резерфорда

Результаты наблюдений Резерфорда:

- α -частицы проходят огромное число атомных систем, не испытав при этом заметных отклонений, т. е. *атом прозрачен для α -частиц*. Следовательно, не весь атом заполнен электрическим зарядом и массой;
- некоторые α -частицы рассеивались под углом, превышающим 90° , например, под углами 120° , 150° и близким к 180° . Число таких случаев рассеяния достигало 1 на 8000–9000.

Исходя из экспериментальных данных, Резерфорд высказал положение о том, что внутри атома имеется сильное электрическое поле, которое создается положительным зарядом, сосредоточенным в небольшой центральной области атома, называемой *ядром атома*.

Резерфорд разработал количественную теорию рассеяния α -частиц, исходя из законов сохранения энергии и момента количества движения.

Рассмотрим движение α -частицы, обладающей массой M , скоростью v и электрическим зарядом $+2e$ в поле неподвижного ядра с зарядом Ze (рис. 15). Изначально α -частица движется по прямолинейной траектории, расположенной на расстоянии b от рассеивающего центра. По мере приближения частицы к ядру между ними возникает кулоновское отталкивание, которое приводит к искривлению траектории частицы. Прямолинейная траектория превращается в гиперболу. До взаимодействия с ядром частица двигалась по одной из ветвей гиперболы, после столкновения — по другой ветви гиперболы.

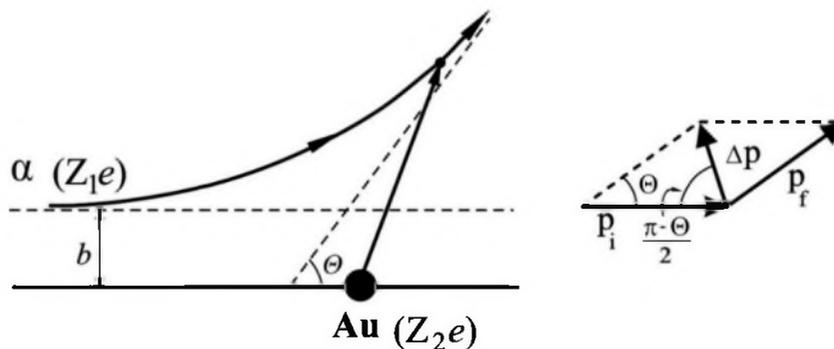


Рис. 15

Схема движения α -частицы в поле ядра

Исходный импульс частицы:

$$p = Mv. \quad (19)$$

Изменение импульса после рассеяния равно

$$\Delta p = F \cdot \Delta t, \quad (20)$$

где Δt — время, за которое частица проходит некоторое расстояние; F — сила Кулоновского отталкивания.

Согласно закону Кулона, F равно

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha Z_\gamma e^2}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{r^2}, \quad (21)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная; e — элементарный электрический заряд; r — расстояние между α -частицей и ядром; Z — заряд рассеивающего ядра.

Интервал времени Δt равен

$$\Delta t = \frac{2b}{v}. \quad (22)$$

Подставим в формулу (20) выражения (21) и (22):

$$\Delta p = \frac{2Ze^2 2b}{4\pi\epsilon_0 b^2 v} = \frac{Ze^2}{\pi\epsilon_0 b v}. \quad (23)$$

В выражении (21) заменили r на символ b , означающий расстояние между частицей и ядром.

Можно получить взаимосвязь между углом рассеяния α -частицы θ , начальным импульсом p и изменением импульса Δp :

$$\begin{aligned} \operatorname{tg}\theta &= \frac{\Delta p}{p}, \\ \operatorname{ctg}\theta &= \frac{p}{\Delta p}. \end{aligned} \quad (24)$$

Подставим в формулу (24) выражения (19) и (23), умножим числитель и знаменатель дроби на 2 и выделим кинетическую энергию альфа-частицы:

$$\operatorname{ctg}\theta = \frac{2\pi\epsilon_0 Mv^2 b}{2Ze^2} = \frac{2\pi\epsilon_0 bE}{Ze^2}. \quad (25)$$

Согласно полученному выражению, одним из параметров, от которого зависит величина угла рассеяния θ , является расстояние b , на которое частица приближается к ядру. Параметр b называют *прицельным расстоянием*. Чем меньше b , тем больше угол рассеяния θ .

Можно решить обратную задачу — по известному углу рассеяния оценить значение прицельного параметра b . При этом, разумеется, необходимо знать заряд рассеивающего ядра и энергию α -частиц. При изучении рассеяния α -частиц на алюминиевой фольге наибольшему углу рассеяния, равному 142° , соответ-

ствовал прицельный параметр $b = 8,19 \cdot 10^{-15}$ м. При рассеянии α -частиц на тяжелых элементах наибольший угол рассеяния достигал 160° . Наименьшее значение прицельного параметра составляло 10^{-14} м. Отсюда следует, что положительный заряд ядра занимает область, размеры которой не превышают $10^{-14} - 10^{-15}$ м.

Резерфорд выполнил более детальный анализ всех факторов, влияющих на рассеивание α -частиц. Например, он учел, что фольга имеет толщину, т. е. в 1 см^2 имеется несколько рассеивающих центров. В результате Резерфордом было показано, что число частиц, рассеянных под данным углом θ , является функцией четырех переменных: заряда ядра, заряда частицы, массы частицы и скорости ее движения:

$$n(\theta) = n_0 \frac{N_{\text{я}} \cdot d}{16r^2} \left(\frac{Z_{\text{я}} e \cdot Z_{\alpha} e}{0,5 M_{\alpha} v_{\alpha}^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}, \quad (26)$$

где $n(\theta)$ — число α -частиц, рассеянных под углом θ и приходящихся на 1 см^2 детектора; n_0 — число α -частиц в падающем пучке; θ — угол между направлениями движения α -частицы до и после рассеяния; d — толщина рассеивателя; r — расстояние от детектора до точки рассеяния; $N_{\text{я}}$ — число ядер в 1 см^3 рассеивающего вещества; M_{α} и v_{α} — масса и начальная скорость α -частицы; $Z_{\text{я}}$ и Z_{α} — заряды ядра-рассеивателя и бомбардирующей частицы соответственно.

Формула Резерфорда имеет важное практическое значение, поскольку она показывает взаимосвязь между числом частиц, рассеянных в определенный телесный угол, и величиной заряда атома рассеивателя $Z_{\text{я}}$. Это дает возможность оценивать размеры атомных ядер и их заряды.

§ 6. Свойства ядер и методы их исследования

6.1. Заряд

Ядра имеют положительные заряды, величина которых определяется числом протонов. Экспериментально величину заряда ядра можно определить следующими способами:

- с помощью *закона Мозли*⁴⁰, согласно которому частоты K -линий характеристического рентгеновского излучения элементов монотонно возрастают с увеличением Z :

$$\nu = \text{const}(Z - 1)^2.$$

Это фундаментальное открытие имело огромное значение для установления физического смысла периодической системы элементов и атомных номеров

⁴⁰ Генри Гвин Джефрис Мозли (23 ноября 1887 г., Уэймут, графство Дорсет, Англия — 10 августа 1915 г., Галлиполийский полуостров, Турция) — английский физик. В 1913 г. установил зависимость между частотой спектральных линий характеристического рентгеновского излучения и атомным номером излучающего элемента, получившую название *закон Мозли*. С началом Первой мировой войны Мозли был направлен на фронт, где он погиб 10 августа 1915 г. на Галлиполийском полуострове во время неудачной операции в Дарданеллах.

элементов, а также для подтверждения правильности концепции планетарного атома;

- с помощью формулы (26).

6.2. Радиус

Изучение распределения плотности заряда в различных ядрах методом рассеяния электронов показывает, что у ядер отсутствует резкая граница (рис. 16). Это объясняется подчинением движения нуклонов в ядрах законам квантовой механики. Плотность заряда постоянна во внутренних областях ядра и спадает на протяжении сравнительно тонкого слоя, называемого поверхностным слоем. Толщина поверхностного слоя определяется как расстояние, на котором плотность заряда уменьшается от 90 до 10%. Для всех ядер толщина поверхностного слоя примерно одинакова и равна 2,4–2,5 фм.

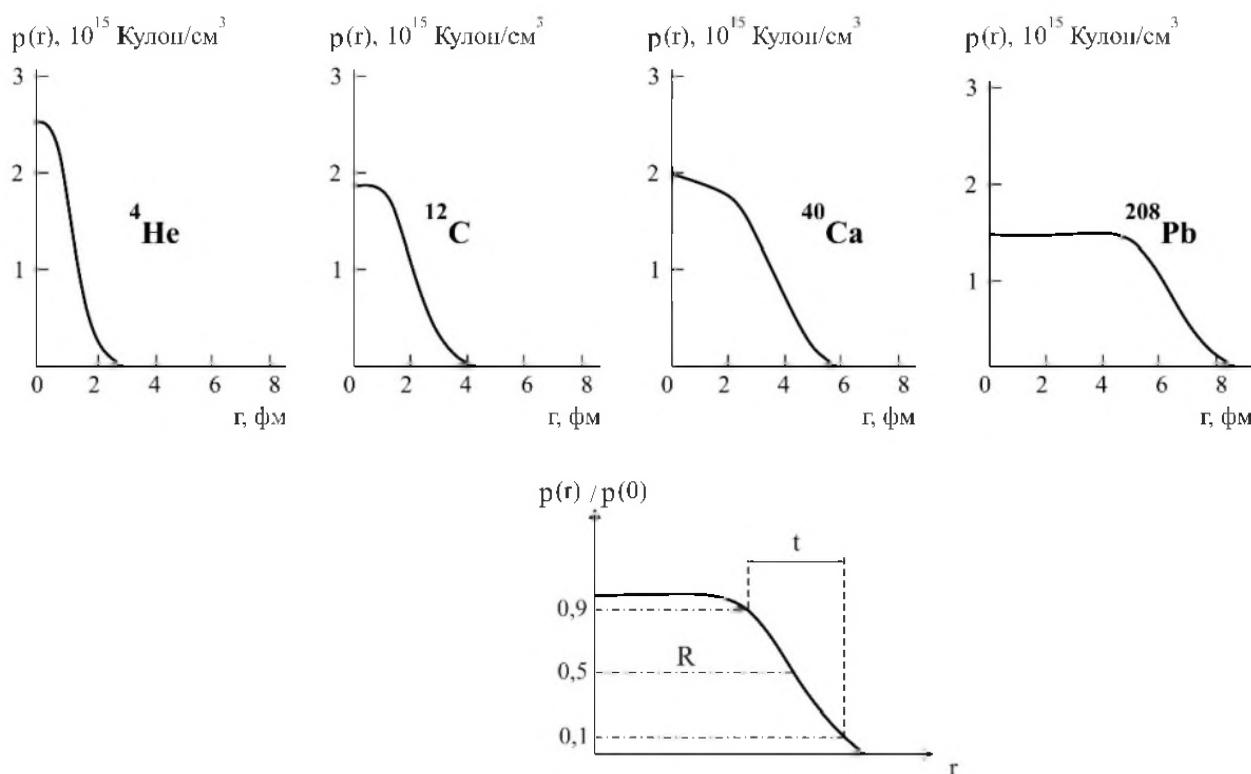


Рис. 16

Радиальное распределение плотности заряда в ядрах

Поскольку толщина поверхностного слоя не равна 0, то необходимо дать определение радиуса ядра.

Радиусом ядра называют расстояние от центра ядра до точки, в которой плотность заряда уменьшается в 2 раза по сравнению с плотностью в центре.

Существуют различные методы определения размеров ядер, которые дают различные значения, но порядок величины при этом сохраняется. Методы определения радиусов ядер подразделяются на 2 группы: ядерные и электромагнитные. К ядерным методам относятся аномальное рассеяние ядрами α -частиц и быстрых нейтронов. К электромагнитным методам относят электростатическое

взаимодействие протонов в ядре и рассеяние электронов. Ниже приводится краткая характеристика этих методов.

Аномальное рассеяние α -частиц ядрами. При построении количественной теории рассеяния α -частиц Э. Резерфорд исходил из положения, что атомное ядро и пролетающая частица взаимодействуют между собой по закону Кулона. Следует помнить, что Резерфорд имел дело с естественными излучателями, испускающими α -частицы небольших энергий (4–6 МэВ). Вследствие этого при математическом описании взаимодействия предполагалось, что из-за малой энергии α -частица не может преодолеть силу кулоновского отталкивания и достичь области действия ядерных сил. При таких условиях рассеяние α -частиц ядрами хорошо описывается формулой Резерфорда (формула (26)).

С появлением ускорителей появилась возможность бомбардировки ядер высокоэнергетическими α -частицами, которые могут приблизиться к ядру настолько близко, что окажутся в поле действия ядерных сил. Рассеяние ускоренных частиц не поддается описанию формулой Резерфорда и поэтому называется аномальным. Значение энергии, при котором рассеяние α -частиц становится аномальным ($E_{\text{аном.}}$), определяют экспериментально.

Математическое описание взаимодействия α -частиц высокой энергии с ядрами имеет следующий вид:

$$E_{\text{аном.}} \geq \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{R},$$

где R — радиус ядра.

Знак неравенства показывает, что величина аномальной энергии превышает энергию кулоновского взаимодействия α -частицы с ядром. Значения R , полученные данным способом, хорошо описывает формула

$$R = R_0 A^{1/3}, \quad (27)$$

где $R_0 = (1,4–1,5) \cdot 10^{-15}$ м.

Рассеяние быстрых нейтронов ядрами. Взаимодействие нейтронов с ядрами описывают с использованием эффективного сечения взаимодействия (σ). Если рассматривать ядро в виде сферы радиуса R , а быстрый налетающий нейтрон как точку, то эффективное сечение взаимодействия выражается формулой

$$\sigma = 2\pi R^2.$$

Эта формула выполняется в случае, когда длина волны де Бройля налетающего нейтрона мала по сравнению с размерами ядра ($\lambda \ll R$). Величину σ можно оценить экспериментально, используя выражение

$$\sigma = \frac{P}{n \cdot v \cdot N},$$

где P — число соударений в 1 м^3 за 1 с; n — число нейтронов в 1 м^3 потока; v — скорость движения нейтронов; N — число ядер в 1 м^3 .

По полученному значению σ вычисляют радиусы ядер. Этот метод дает значение $R_0 = (1,4–1,5) \cdot 10^{-15}$ м.

Электростатическое взаимодействие протонов в ядре. Ядра, имеющие одинаковые массовые числа и разные заряды, называются изобарами. Среди изобар встречаются так называемые зеркальные ядра. Например, ${}^3_1\text{H} - {}^3_2\text{He}$, ${}^7_3\text{Li} - {}^7_4\text{Be}$.

Зеркальные ядра имеют различную энергию связи. Энергия связи ядра, содержащего больше протонов, меньше энергии связи зеркального ядра, содержащего больше нейтронов. Например, энергия связи ядра ${}^3_1\text{H}$ равна 8,48 МэВ, а энергия связи ядра ${}^3_2\text{He}$ равна 7,72 МэВ. Разность энергий связи двух ядер обусловлена кулоновским отталкиванием лишнего протона в поле первоначальных Z протонов.

Энергию электростатического взаимодействия одного протона, создающего поле с потенциалом $V(r)$, с остальными Z протонами вычисляют по формуле

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{6Ze^2}{R},$$

где R — радиус ядра; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная; e — элементарный электрический заряд.

Величина R_0 , по данным этого метода, равна $(1,2-1,3) \cdot 10^{-15}$ м.

Рассеяние электронов. Электроны не чувствительны к действию ядерных сил, однако они чувствительны к распределению заряда в ядре. Поэтому исследования рассеяния электронов дают сведения об электромагнитном строении ядер.

По данным рассеяния электронов ядрами значение $R_0 = 1,2 \cdot 10^{-15}$ м.

Анализ результатов определения радиусов ядер различными методами приводит к следующим выводам:

- все методы оценки величины R показывают *наличие взаимосвязи между радиусом ядра и массовым числом*, выражаемым формулой (27). Величина R_0 по данным ядерных методов равна $\sim 1,4 \cdot 10^{-15}$ м, а по данным электромагнитных методов $\sim 1,2 \cdot 10^{-15}$ м;

- из выражения (27) следует, что *плотность ядерного вещества для всех ядер примерно одинакова*. Если предположить, что ядро имеет сферическую форму, то его объем равен объему шара: $V = \frac{4}{3}\pi R^3$. Учитывая выражение (27),

можно записать:

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi \cdot (1,5 \cdot 10^{-15})^3 \cdot A = 1,41 \cdot 10^{-44} \cdot A \text{ м}^3.$$

Следовательно, плотность любого ядра равна

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{A \cdot M_{\text{нуклона}} (\text{кг})}{V (\text{м}^3)} = \frac{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{1,41 \cdot 10^{-44} \text{ м}^3} \approx 1 \cdot 10^{17} \text{ кг/м}^3.$$

Плотность ядерного вещества очень велика по сравнению с плотностями таких сверхплотных тел, как белые карлики. Это звезды, имеющие большую массу (близкую к массе Солнца) и малый радиус (близкий к радиусу Земли). В таблице 1 приведены плотности некоторых белых карликов.

Плотности белых карликов

Звезда	Плотность, кг/м ³
Сириус В	$5 \cdot 10^7$
Процион В (спутник звезды Процион А)	$7 \cdot 10^8$
Звезда Койпера	$2,4 \cdot 10^9$
Звезда L-886 Единорога	$5 \cdot 10^{10}$

Как следует из таблицы, плотность белых карликов на 7–10 порядков меньше плотности ядерного вещества. Исключительно высокая плотность ядерного вещества свидетельствует о том, что вещество в ядрах находится в особом специфическом состоянии, а также об исключительной интенсивности ядерных сил;

- число нуклонов в единице объема любого ядра одинаково и равно

$$n = \frac{A}{V} = \frac{1}{1,41 \cdot 10^{-44} \text{ м}^3} \approx 7 \cdot 10^{43} \text{ нуклонов/м}^3.$$

6.3. Масса

Массы ядер примерно равны массам атомов, так как электроны имеют очень небольшую массу покоя ($9,31 \cdot 10^{-31}$ кг) по сравнению с массами покоя протона ($1,673 \cdot 10^{-27}$ кг) и нейтрона ($1,675 \cdot 10^{-27}$ кг). В настоящее время массы ядер (чаще отношение массы атома к его заряду m/z) определяют методом *масс-спектрометрии*. Совокупность значений m/z и относительных величин токов этих ионов, представленная в виде графика или таблицы, называется масс-спектром вещества.

Начало развитию масс-спектрометрии положено опытами Дж. Томсона (1910), который осуществлял разделение пучков заряженных частиц с помощью электрического и магнитного полей. Спектр частиц представлял собой параболы (поэтому метод Дж. Томсона получил название *метод парабол*) и регистрировался на фотопластинки. Первые масс-спектрографы были построены А. Демпстером⁴¹ в США (1918) и Ф. Астоном⁴² в Англии (1919).

⁴¹ **Артур Джеффри Демпстер** (14 августа 1886 г., Торонто, Канада – 11 марта 1950 г., Стьюарт, Флорида, США) — американский физик. Создатель первого современного масс-спектрометра (базирующегося на изобретении Ф. Астона), первооткрыватель изотопа урана ²³⁵U. Значительную часть карьеры посвятил поиску стабильных изотопов химических элементов и определению их распространённости. Обнаружил большее количество стабильных изотопов.

⁴² **Фрэнсис Уильям Астон** (1 сентября 1877 г., Харборн, Великобритания — 20 ноября 1945 г., Кембридж, Великобритания) — английский физик, член Лондонского королевского общества с 1921 г., лауреат Нобелевской премии по химии 1922 г. В 1919 г. сконструировал масс-спектрометр и доказал существование двух изотопов неона — ²⁰Ne и ²²Ne. Впоследствии с помощью масс-спектрометра Астон открыл 213 стабильных изотопов разных химических элементов, определил их относительную распространённость и дефекты масс. В 1927 г. построил первую кривую упаковочных коэффициентов, характеризующую энергию связи атомных ядер.

Метод масс-спектрометрии основан на разделении потока заряженных частиц, движущихся в перпендикулярно направленных электрическом и магнитном полях, на отдельные пучки частиц с определенным значением удельного заряда $\frac{q}{m}$. Регистрация разделенных сортов частиц производится либо электрическим способом (масс-спектрометры), либо фотографическим (масс-спектрографы). Принцип действия масс-спектрометра и вид масс-спектра представлены на рисунке 17.

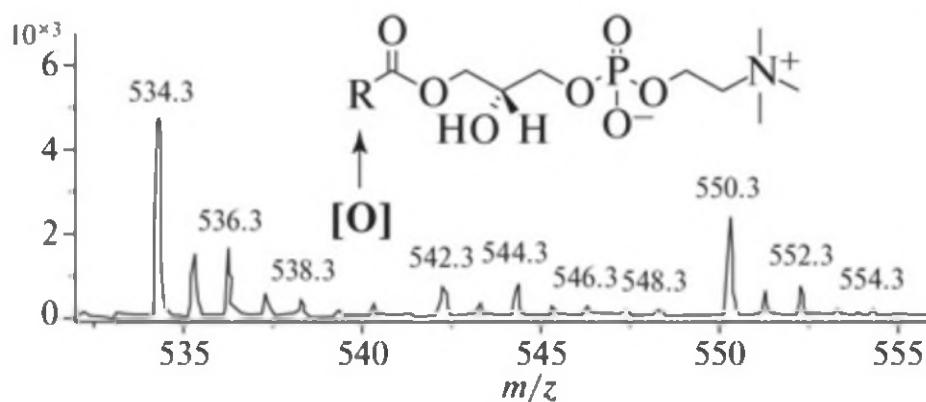
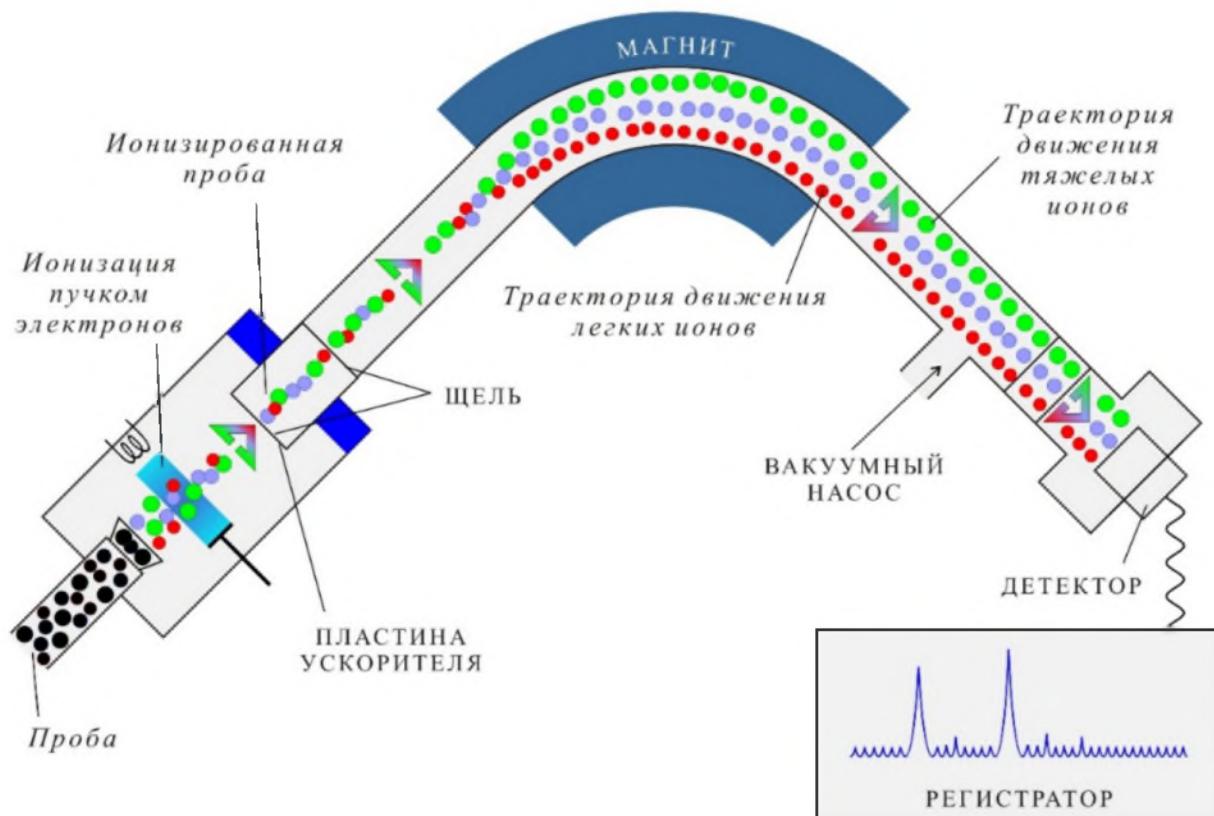


Рис. 17

Принцип действия масс-спектрометра и вид спектра

Принцип действия масс-спектрометра заключается в следующем. Исследуемое вещество переводят в газовую фазу и ионизируют бомбардировкой электронами с энергиями 70–100 эВ. В ионизационной камере поддерживается низ-

кое давление для предотвращения рекомбинации ионов. Полученные ионы ускоряются в электрическом поле и фокусируются. Сфокусированный пучок ионов переводится в масс-анализатор, т. е. камеру, находящуюся под действием постоянного магнитного поля. Силовые линии магнитного поля направлены перпендикулярно плоскости движения ионов. Вся установка вакуумируется. При движении заряженных частиц в магнитном поле возникает сила Лоренца $\frac{e \cdot v \cdot H}{c}$, равная центробежной силе $\frac{mv^2}{R}$, т. е.

$$\frac{e \cdot v \cdot H}{c} = \frac{mv^2}{R}, \quad (28)$$

где e — элементарный электрический заряд; H — напряженность магнитного поля; m — масса иона; v — скорость движения иона; R — радиус окружности, по которой движется ион; c — скорость света.

Из уравнения (28) следует, что между радиусом окружности движения иона и его массой имеется пропорциональная зависимость:

$$mv^2 = \frac{e \cdot v \cdot H \cdot R}{c}.$$

Тяжелые ионы движутся по окружностям с большими радиусами, легкие — по окружностям с малыми радиусами. Таким образом происходит сортировка ионов по их удельному заряду (e/m). На выходе из масс-анализатора располагается детектор ионов, позволяющий получить распределение ионов по отношению массы к заряду.

Дополнительные сведения

Метод парабол

Предшественником метода масс-спектрометрии был метод парабол, разработанный Дж. Дж. Томсоном. Суть метода (рис. 18) заключается в отклонении частиц в однородном электростатическом и магнитном полях, направленных параллельно друг другу.

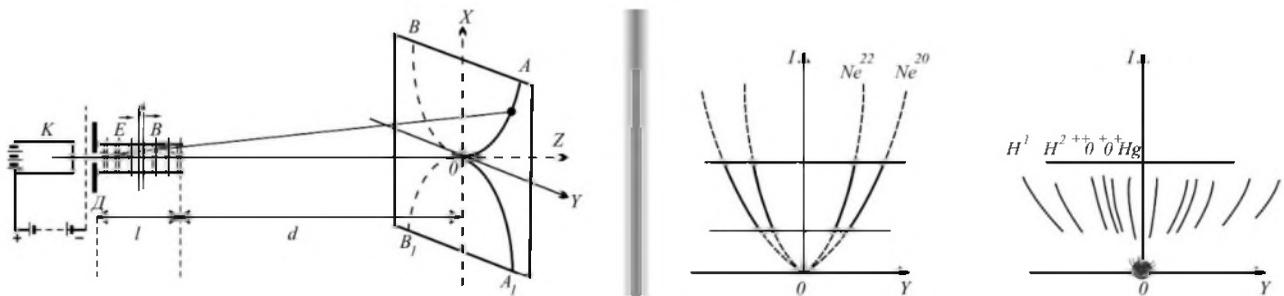


Рис. 18

Метод парабол Томсона

Принцип метода может быть описан следующим образом. Имеется источник, испускающий заряженные частицы. Пучок частиц проходит через диафрагму и затем через электрическое и магнитное поля, создаваемые пластинами конденсатора. Затем пучок попадает на флюоресцирующий экран. Все части

установки, т. е. источник, диафрагма, конденсатор и экран, помещены в специальную вакуумную трубку. Под действием электрического поля частицы отклоняются в положительном направлении оси x , а под действием магнитного поля частицы отклоняются в положительном направлении оси y . На экране наблюдаются треки от различных частиц в виде парабол. Чем меньше энергия частиц, тем больше они отклоняются. Отклонения пучка описываются уравнениями, связывающими массу и скорость движения частицы с напряженностями магнитного и электрического полей:

$$\begin{aligned} m \frac{d^2x}{dt^2} &= qE, \\ m \frac{d^2y}{dt^2} &= qv_z B, \end{aligned} \quad (29)$$

где m — масса частицы; v — скорость движения частицы; E и B — напряженности электрического и магнитного полей, соответственно; q — заряд частицы.

Решение дифференциальных уравнений (29) позволяет получить выражения для расчета координат точки на экране, в которую попадает частица:

$$\begin{aligned} x &= \frac{qE}{m} \frac{ld}{v^2}, \\ y &= \frac{qB}{m} \frac{ld}{v}, \end{aligned}$$

где l — длина пути, проходимого частицами в полях между пластинами; d — расстояние от края конденсатора до экрана.

Экспериментально измеряют координаты некоторой точки на параболе. Зная величины E , B , l , d , находят удельный заряд (q/m) для каждого сорта частиц. Методом парабол впервые было получено указание на существование изотопов у стабильных элементов. Томсон исследовал методом парабол неон и обнаружил наличие двух парабол для одного элемента.

Метод парабол не получил распространения как точный метод исследования из-за проблем с фокусировкой пучка. Чтобы наблюдать одновременно яркие и четкие параболы, нужно использовать очень узкую диафрагму и выбирать очень длительную экспозицию, что неприемлемо на практике.

6.4. Момент количества движения и магнитный момент

Полный момент количества движения ядра (спин ядра) складывается из полных моментов количества движения нуклонов, образующих ядро. В свою очередь, полный момент количества движения нуклона представляет собой векторную сумму спинового и орбитального моментов количества движения нуклона:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}.$$

Предположим, что ядро состоит из n частиц со спинами $\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_n$ и орбитальными моментами количества движения $\vec{L}_1, \vec{L}_2, \dots, \vec{L}_n$. Тогда суммарный спин ядра \vec{S} равен

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{S}_i,$$

а суммарный орбитальный момент ядра равен

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^n \vec{L}_i.$$

Полный момент количества движения ядра равен сумме спинового и орбитального моментов:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{L}_i + \sum_{i=1}^n \vec{S}_i.$$

Например, если ядро состоит из двух нуклонов с полными моментами $j_1 = 5/2$ и $j_2 = 3/2$, то полный момент количества движения ядра может принимать два значения: $5/2 + 3/2 = 4$ или $5/2 - 3/2 = 1$.

Экспериментально получены следующие сведения о значениях спинов ядер:

- если число нуклонов в ядре четное, то спин ядра имеет целочисленное значение, если число нуклонов нечетное — полуцелочисленное значение;

- спины ядер с четным числом нуклонов принимают целочисленные значения в интервале от 0 до 5, причем все (без исключения) четно-четные ядра в основном состоянии имеют спин, равный 0. Это означает, что в природе не встречаются ядра, у которых моменты всех нуклонов направлены в одну сторону, иначе полные моменты ядер достигали бы величин $200\hbar$ и более;

- значения спинов ядер с нечетным числом нуклонов не превышают $9/2\hbar$;

- величина спина оказывает влияние на энергию связи ядра. Например, энергия связи дейтрона при параллельных спинах протона и нейтрона равна 2,26 МэВ. При антипараллельных спинах дейтрон в стабильном состоянии вообще не существует.

Из экспериментальных данных о ядерных спинах можно сделать следующие *выводы о строении ядер*:

- 1) в четно-четных ядрах нуклоны образуют замкнутые ядерные оболочки с суммарным моментом, равным 0;

- 2) в других ядрах нуклоны образуют пары $p + n$ с суммарным спином, равным 0.

Существование магнитных моментов у ядер впервые было обнаружено при изучении сверхтонкой структуры оптических спектров некоторых атомов при помощи спектрометров с высокой разрешающей способностью. Сверхтонкая структура атомных спектров навела в 1924 г. В. Паули на мысль о том, что некоторые ядра обладают магнитным моментом, который взаимодействует с орбитальными электронами. Впоследствии эта гипотеза была подтверждена спектроскопическими измерениями, которые позволили определить значения угловых и магнитных моментов для многих ядер.

Возникновение магнитных моментов у ядер обусловлено двумя факторами:

- 1) орбитальным движением заряженных частиц — протонов;
- 2) наличием собственных магнитных моментов у протона и нейтрона.

Магнитный момент ядра связан с полным моментом количества движения ядра линейной зависимостью:

$$\mu_{\text{я}} = g_{\text{я}} J, \quad (30)$$

где $g_{\text{я}}$ — гиромагнитное отношение.

Гиромагнитное отношение является постоянной величиной для данного ядра и служит качественной характеристикой ядер. Величина $g_{\text{я}}$ не может быть вычислена по формуле (30) из-за отсутствия теории ядерных сил и в настоящее время определяется только экспериментально.

Магнитные моменты ядер обладают следующими свойствами:

- 1) для четно-четных ядер магнитные моменты всегда равны 0 (так как спины этих ядер равны 0);
- 2) для ядер с нечетным A магнитные моменты имеют два различных значения в зависимости от взаимной ориентации векторов \vec{L} и \vec{S} .

Для определения спинов ядер используются следующие методы:

- сверхтонкая структура оптических спектров;
- угловые корреляции продуктов распада ядерных состояний;
- ядерный магнитный резонанс.

Дополнительные сведения

Сверхтонкая структура оптических спектров.

Значение спина ядра \vec{J} , отличное от 0, является причиной возникновения сверхтонкой структуры оптических спектров. Каждый электрон, так же как и нуклон, обладает полным механическим моментом количества движения \vec{i} , который складывается из его собственного механического момента $\vec{s}_e = 1/2\hbar$ и орбитального момента \vec{l}_e :

$$\vec{i} = \vec{l}_e + \vec{s}_e = \vec{l}_e + 1/2\hbar.$$

Электронная оболочка создает механический момент \vec{I} , который складывается из механических моментов количества движения составляющих ее электронов:

$$\vec{I} = \vec{i}_1 + \vec{i}_2 + \dots + \vec{i}_n,$$

где n — число электронов в атоме.

Суммарный момент количества движения электронов внутренних заполненных оболочек равен 0. Следовательно, механический момент электронной оболочки определяется электронами внешнего уровня.

Магнитное поле \vec{H}_e , создаваемое внешними электронами в месте расположения ядра, зависит от спина электронной оболочки \vec{I} :

$$\vec{H}_e = \alpha \frac{\vec{I}}{|I|},$$

где α — коэффициент пропорциональности.

Энергия взаимодействия (E) магнитного момента ядра $\vec{\mu}_я$ с магнитным полем внешних электронов атома \vec{H}_e определяется формулой

$$E = \vec{\mu}_я \cdot \vec{H}_e = \alpha \beta \frac{\vec{J} \cdot \vec{I}}{|J||I|},$$

где $\vec{\mu}_я = \beta \frac{\vec{I}}{|I|}$. Величина $\vec{\mu}_я$ зависит от взаимной ориентации спинов \vec{J} и \vec{I} .

Полный механический момент количества движения атома (спин атома) \vec{F} складывается из спина электронной оболочки \vec{I} и спина ядра \vec{J} :

$$\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}.$$

Согласно законам квантовой механики, квадрат момента любой изолированной системы может принимать целые или полуцелочисленные значения:

$$\vec{I}^2 = \hbar^2 I(I+1),$$

$$\vec{J}^2 = \hbar^2 J(J+1),$$

$$\vec{F}^2 = \hbar^2 F(F+1).$$

$$\vec{F}^2 = F(F+1) = (\vec{I} + \vec{J})^2 = \vec{I}^2 + \vec{J}^2 + 2\vec{I}\vec{J} = I(I+1) + J(J+1) + 2\vec{I}\vec{J}.$$

Таким образом, энергия взаимодействия E магнитного момента ядра $\vec{\mu}_я$ с магнитным полем \vec{H}_e электронной оболочки будет принимать дискретные значения, определяемые суммарным моментом \vec{F} :

$$(I+J), (I+J-1), \dots |I-J|.$$

Каждому возможному значению $\vec{I}\vec{J}$ будет соответствовать отдельный уровень. Если величина спина ядра \vec{J} меньше величины спина электронной оболочки атома \vec{I} , то величина спина ядра может быть определена по числу линий сверхтонкого расщепления оптического спектра атома. Для возбуждения уровней сверхтонкой структуры атомных спектров используется лазерное излучение.

Спин атомного ядра может быть определён из экспериментов по измерению *угловой корреляции* между частицами и γ -квантами, образующимися при распаде ядерных состояний. Это возможно, так как функция, описывающая угловые корреляции, может быть рассчитана теоретически и зависит от спина ядра \vec{J} .

Магнитные моменты ядер определяют методом *ядерного магнитного резонанса (ЯМР)*. Метод ЯМР применим к ядрам со спинами 1/2. Для ядер с нуле-

вым спином спектры ЯМР получить невозможно в принципе, так как их магнитные моменты равны 0 (формула (30)). Для ядер со спином ≥ 1 спектры ЯМР наблюдаются только в редких случаях.

Суть метода заключается в том, что спин ядра, находящегося в сильном постоянном магнитном поле, может изменять свое направление («опрокидываться») под действием слабого высокочастотного поля резонансной, т. е. строго определенной, частоты.

Ядро, обладающее магнитным моментом, можно рассматривать как стержневой магнит (намагниченный цилиндр), вращающийся вокруг своей оси. При наложении внешнего однородного магнитного поля напряженностью H возникает взаимодействие магнитного момента ядра с этим полем. Это взаимодействие приводит к вращению вектора магнитного момента ядра вокруг вектора наложенного поля по типу замедляющегося волчка. Данный вид движения называется *прецессией*. Схема прецессии магнитного момента представлена на рисунке 19. Прецессия вектора магнитного момента происходит с определенной угловой частотой (рад/с), называемой частотой Лармора⁴³.

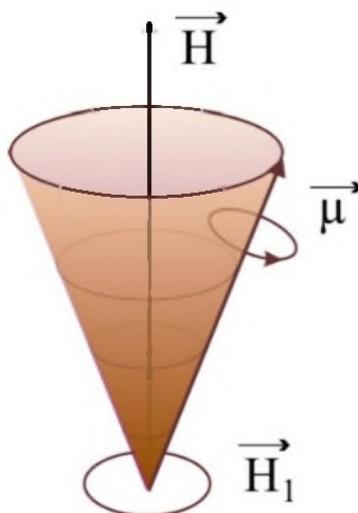


Рис. 19

Прецессия магнитного момента ядра в однородном магнитном поле напряженностью H

Частота прецессии зависит от свойств ядра (спина и магнитного момента), а также от силы внешнего магнитного поля:

$$\omega_{\text{рез.}} = \frac{\mu_{\text{я}} H}{J \hbar}. \quad (31)$$

⁴³ Лармор Джозеф (11 июля 1857 г., Магераголл, графство Антрим, Ирландия — 19 мая 1942 г., Холивуд, Северная Ирландия, Великобритания) — английский физик-теоретик и математик, член Лондонского королевского общества с 1892 г. Научные работы относятся к электродинамике движущихся тел, термодинамике, магнетизму, изучению структуры атома. В 1895 г. открыл прецессию вращающихся во внешнем поле электронов (прецессия Лармора).

Учитывая, что $\mu_{\text{я}} = g_{\text{я}}J$, получим

$$\omega_{\text{рез.}} = \frac{g_{\text{я}}H}{\hbar}.$$

Из приведенных выражений следует, что чем сильнее приложенное поле H , тем выше частота прецессии.

Представим, что кроме поля H введено другое, более слабое поле H_1 , постоянное по величине и равномерно вращающееся в плоскости, перпендикулярной направлению H (рис. 19). Поле H_1 также взаимодействует с магнитным моментом ядра с силой $\mu_{\text{я}}H_1$. Это взаимодействие приводит к появлению дополнительного момента, который стремится повернуть магнитный момент ядра в плоскость, перпендикулярную H (т. е. увеличить угол между вектором магнитного момента и направлением силовых линий поля H). Сила взаимодействия поля H_1 с магнитным моментом ядра зависит от частоты вращения поля H_1 . Наибольшего значения она достигает в том случае, когда поле H_1 вращается с частотой Лармора, поскольку в этом случае поле H_1 будет вести себя как постоянное поле (подобно полю H). Направление момента силы взаимодействия $\mu_{\text{я}}H_1$ в этом случае будет наибольшим и постоянным. В результате будут наблюдаться наибольшие изменения угла между $\mu_{\text{я}}$ и H . Если изменять угловую скорость вращения поля H_1 и наблюдать за колебаниями вектора магнитного момента, то окажется, что колебания с максимальной амплитудой возникают при совпадении скорости вращения с частотой Лармора. В этом случае говорят о явлении резонанса.

Рассмотрим, как ориентирован вектор магнитного момента ядра в отсутствии и при наложении внешнего однородного магнитного поля. Для ядер с $\mu_{\text{я}} = 1/2$ возможны 2 способа ориентации этого вектора в пространстве: $\mu_{\text{я}} = +1/2$ и $\mu_{\text{я}} = -1/2$. В отсутствии магнитного поля оба состояния равноценны по энергии. При наложении внешнего магнитного поля происходит расщепление уровней, как показано на рисунке 20.

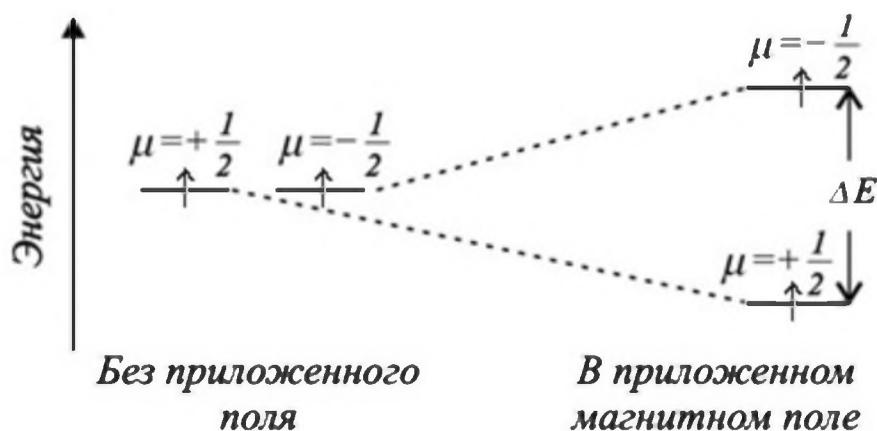


Рис. 20

Вектор магнитного момента ядра

Состояние $\mu_{\text{я}} = +1/2$, при котором магнитный момент (и спин) направлены в ту же сторону, что и магнитное поле, имеет низшую энергию. Состояние $\mu_{\text{я}} = -1/2$, при котором магнитный момент и спин направлены в сторону, противоположную приложенному полю, имеет высшую энергию. Оба состояния вырождены, т. е. половина всех имеющихся ядер находится в низшем энергетическом состоянии, а половина — в высшем. При наложении переменного электромагнитного поля с частотой, равной частоте Лармора, происходит переориентация вектора магнитного момента и спина ядер (опрокидывание спина), схематически представленная на рисунке 21. Ядра, находящиеся в низшем энергетическом состоянии, получают дополнительную энергию $\Delta E = \hbar\omega$, равную разности энергий низшего и высшего состояний, и скачкообразно переходят в высшее состояние. Такой переход сопровождается поглощением электромагнитной энергии. Измерив на практике частоту Лармора, определяют гиромагнитное отношение и, пользуясь выражением $\mu_{\text{я}} = g_{\text{я}}J$, вычисляют магнитный момент ядра (при условии, что J известно).

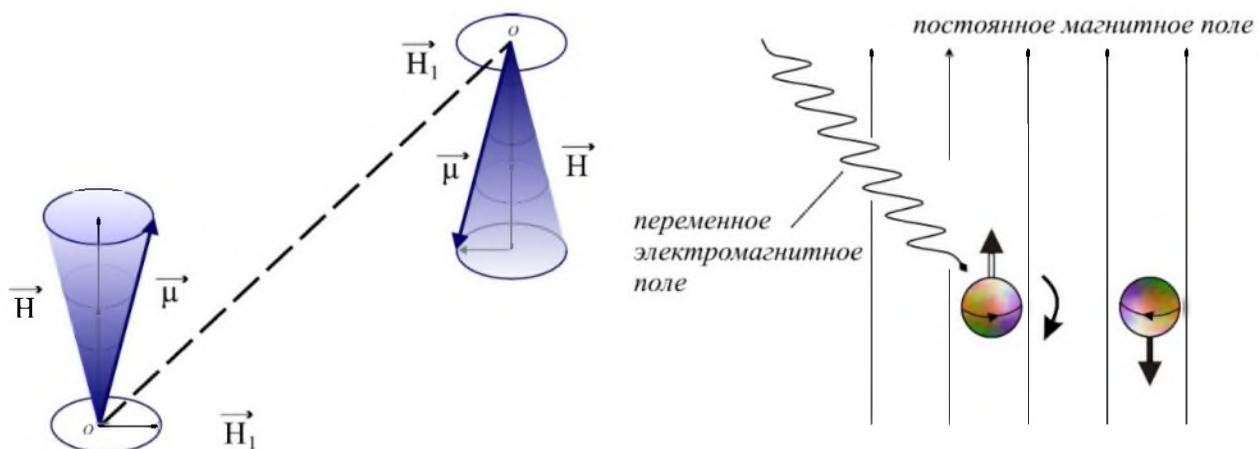


Рис. 21

Изменение направления спина ядер
при частоте Лармора

На рисунке 22 представлена схема ЯМР спектрометра, действующего в режиме непрерывной развертки, и вид спектра ЯМР. В состав спектрометра входит магнит, создающий постоянное магнитное поле. В зазоре магнита расположена радиочастотная катушка, внутрь которой помещают ампулу с исследуемым образцом. Катушка соединена с радиочастотным излучателем, генерирующим сигнал, изменяющийся по линейному закону, и с приемником. В отсутствии резонанса приемник фиксирует нулевую энергию поглощения. При выполнении условия резонанса фиксируется поглощение энергии на определенной частоте. Таким образом, спектр ЯМР представляет собой график в координатах «интенсивность сигнала поглощения — частота поля».

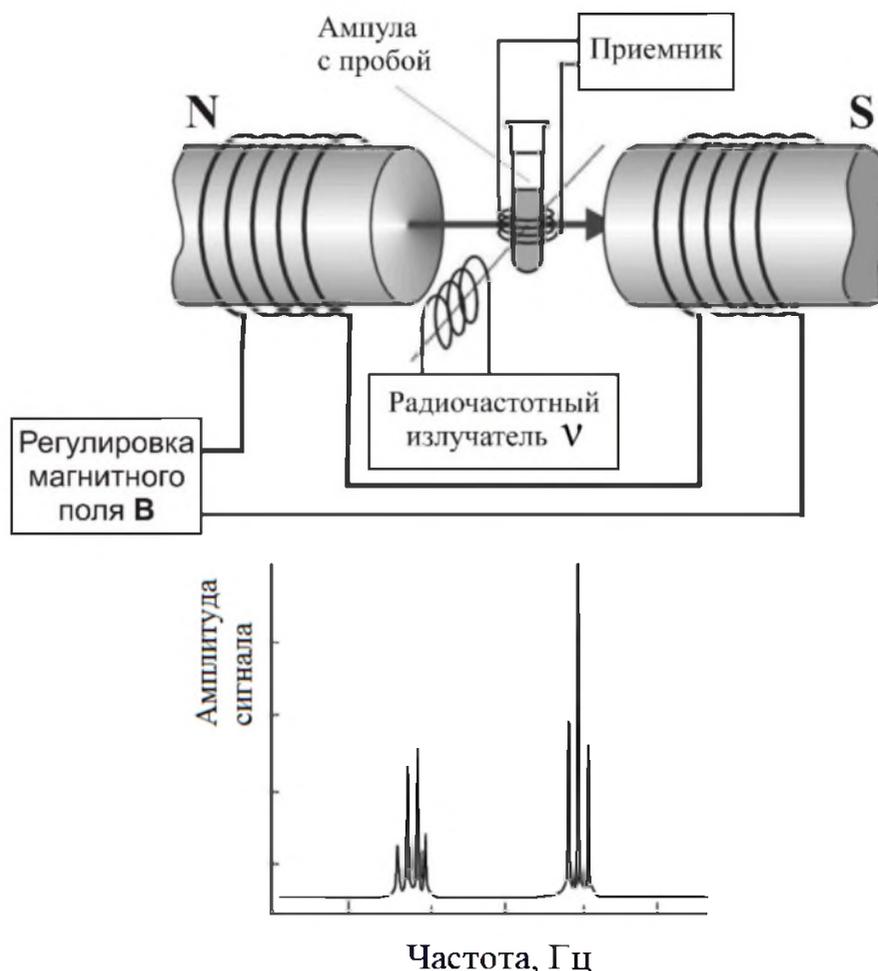


Рис. 22

Схема ЯМР спектрометра и вид ЯМР спектра диэтилового эфира

6.5. Форма

До начала 1950-х гг. считалось, что ядра имеют сферическую форму. Впоследствии было обнаружено, что форма ядра определяется величиной полного момента количества движения J . Сферическую форму имеют только ядра с $J = 0$, форма других ядер близка к эллипсоиду вращения. Для характеристики геометрической формы ядра используется параметр, который является мерой отклонения распределения заряда ядра от симметрии шара и называется *электрическим квадрупольным моментом ядра* (Q). На рисунке 23 показана взаимосвязь между формой ядра и величиной квадрупольного электрического момента.

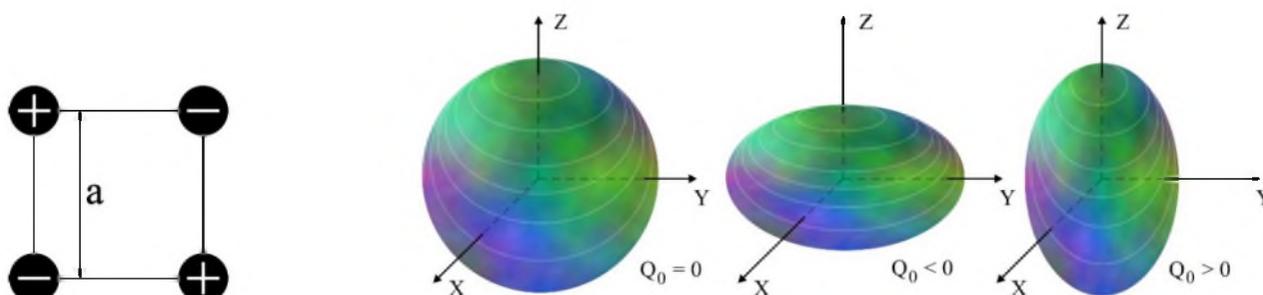


Рис. 23

Форма ядер и квадрупольный электрический момент

Величину Q определяют по формуле

$$Q = \frac{3}{5}Ze(a^2 - b^2),$$

где a и b — полуоси эллипсоида вращения.

Для ядер, имеющих форму шара, квадрупольный электрический момент равен 0. Для ядер, имеющих форму эллипсоида вращения, Q может принимать как положительные, так и отрицательные значения, в зависимости от того, вытянуто ядро вдоль оси Z или сплюснуто по оси Z . Для вытянутого ядра $Q > 0$, для сплюснутого $Q < 0$.

Электрический квадрупольный момент имеет размерность площади и выражается в *барнах* (1 барн = 10^{-24} см²). Например, запись $Q(^{35}\text{Cl}) = -0,08 \cdot 10^{-24}$ см² означает, что ядро ^{35}Cl имеет форму эллипсоида вращения и сплюснуто вдоль оси Z .

Величины квадрупольных моментов различных ядер подчиняются следующим закономерностям:

- квадрупольные моменты магических ядер⁴⁴ равны 0, т. е. эти ядра имеют сферическую форму или близкую к ней;
- квадрупольные моменты ядер достигают наибольших значений в серединах интервалов между магическими числами;
- число ядер с квадрупольным моментом $Q > 0$ больше, чем число ядер с моментом $Q < 0$. Следовательно, число вытянутых ядер больше, чем сплюснутых;
- величина квадрупольного момента ядра зависит от его энергетического состояния (рис. 24).

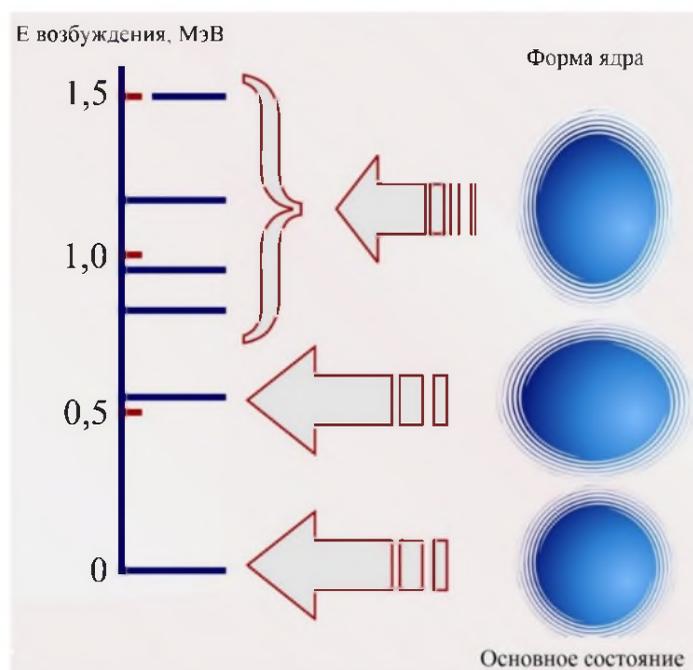


Рис. 24

Форма ядра ^{186}Pb в различных энергетических состояниях

⁴⁴ Магическими называют ядра, в которых число протонов Z или число нейтронов N равно одному из так называемых *магических чисел* — 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126.

Величину электрического квадрупольного момента ядра можно определить методом *ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР)*. Взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля, создаваемым атомами кристалла в месте расположения ядра, приводит к появлению нескольких энергетических состояний. Каждое из них соответствует различным ориентациям спина ядра относительно кристаллографических осей. Явление ядерного квадрупольного резонанса заключается в резонансном поглощении электромагнитной энергии кристаллом. Поглощенная энергия расходуется на переходы между энергетическими уровнями. В отличие от ЯМР, ЯКР наблюдается при отсутствии внешнего магнитного поля.

Для наблюдения ЯКР должны выполняться следующие условия:

- 1) квадрупольный момент исследуемого ядра не должен быть равен 0;
- 2) градиент электрического поля в месте расположения ядра должен отличаться от 0.

Типичными ядрами, на которых наблюдается ЯКР, являются следующие: ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{79}Br , ^{81}Br , ^{127}I , ^{121}Sb , ^{123}Sb , ^{75}As , ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{14}N , ^{10}B , ^{11}B и т. д.

Для наблюдения резонанса на образец накладывается радиочастотное магнитное поле, которое, так же как и в случае ЯМР, вызывает вынужденные переходы из состояния с низшей энергией в состояние с высшей энергией. Переходы обнаруживаются по резонансному поглощению электромагнитной энергии. Частота, на которой наблюдается ЯКР, определяется внутренними электрическими полями и может лежать в диапазоне от 100 кГц до 10 ГГц. Одно и то же ядро, в зависимости от строения электронной оболочки, резонирует на различных частотах. Например, у неорганических соединений ^{35}Cl частотный диапазон изменяется от 2,4 МГц (FeCl_2) до 70,7 МГц (FeCl).

Метод ЯКР применяется в ядерной физике для определения квадрупольных моментов ядер. В химии метод ЯКР используется для исследования твердых тел (моно- и поликристаллических веществ), а также жидкостей в замороженном состоянии. Это один из наиболее чувствительных методов, позволяющих исследовать следующие параметры кристаллов:

- симметрию и структуру кристаллов;
- фазовые переходы;
- внутренние напряжения в кристаллах;
- присутствие примесей;
- явления упорядочения в кристаллах;
- степень упорядоченности макромолекул;
- характер химической связи;
- подвижность отдельных групп атомов.

ЯКР является идентифицирующим методом, так как каждому соединению соответствует свой уникальный спектр исследуемого ядра.

§ 7. Теоретические представления о строении ядра

Для описания сильного и слабого взаимодействий пока не получены законы, подобные законам Кулона и всемирного тяготения, позволяющие описать

эти взаимодействия математически, поэтому единая теория атомного ядра до сих пор отсутствует. Вместо теории атомного ядра для описания свойств ядер пользуются *ядерными моделями*. Имеется несколько видов ядерных моделей. Все их можно условно разделить на 2 группы:

- 1) коллективные модели;
- 2) одночастичные модели.

Также имеются модели смешанного типа.

Ядерные модели позволяют описать некоторые свойства ядер (энергию связи, размеры, магнитный момент, полный момент количества движения), предсказать, какие ядра стабильны, какие радиоактивны, оценить периоды полураспада ядер.

7.1. Модель жидкой капли

Модель жидкой капли — одна из самых ранних моделей строения атомного ядра. Модель предложена Н. Бором⁴⁵ и К. Ф. фон Вайцеккером⁴⁶. В дальнейшем развитии модели принимали участие Дж. Уилер⁴⁷ и Я. И. Френкель⁴⁸

В основе модели лежит предположение об аналогии между свойствами капли жидкости и ядра. Основанием для такого заключения являются следующие факты:

- объем ядра прямо пропорционален числу нуклонов, входящих в его состав (см. § 6, п. 6.2) (*аналогия с каплей воды*: объем капли пропорционален числу молекул воды в капле);

⁴⁵ **Нильс Хенрик Давид Бор** (7 октября 1885 г., Копенгаген, Дания — 18 ноября 1962 г., Копенгаген, Дания) — датский физик-теоретик и общественный деятель. Лауреат Нобелевской премии по физике 1922 г., член Датского королевского общества (1917) и его президент с 1939 г. Бор известен как создатель первой квантовой теории атома и активный участник разработки основ квантовой механики. Также Бор внёс значительный вклад в развитие теории атомного ядра и ядерных реакций, процессов взаимодействия элементарных частиц со средой.

⁴⁶ **Карл Фридрих фон Вайцэккер** (28 июня 1912 г., Киль, Германия — 28 апреля 2007 г., Штарнберг, Германия) — немецкий физик и философ. Впервые получил полуэмпирическую формулу для энергии связи атомного ядра, которую назвали в его честь формулой Вайцеккера.

⁴⁷ **Джон Арчибальд Уилер** (9 июля 1911 г., Джэксонвилл, Флорида, США — 13 апреля 2008 г., Хайтстаун, Нью-Джерси, США) — американский физик-теоретик. Автор следующих физических терминов: *квантовая пена* (понятие в квантовой механике, согласно которому пространство-время, рассматриваемое в малом масштабе, состоит из множества небольших областей, в которых оно изменяется пенообразным образом), *замедление нейтронов*, *чёрная дыра* и *кратовая нора* (гипотетическая топологическая особенность пространства-времени, представляющая собой в каждый момент времени «туннель» в пространстве).

⁴⁸ **Яков Ильич Фрэнкель** (29 января 1894 г., Ростов-на-Дону, Российская империя — 23 января 1952 г., Ленинград, СССР) — советский учёный, физик-теоретик, лауреат Сталинской премии. Ввел представление о новом типе дефектов кристаллической решётки, за которыми в литературе закрепилось наименование «дефектов по Френкелю», предсказал существование экситонов в полупроводниках, ввёл сам термин экситоны и разработал для него теорию.

- плотность ядерного вещества и число нуклонов в единице объема — постоянные величины (§ 6, п. 6.2) (аналогия с каплей воды: плотность воды примерно постоянна⁴⁹ и не зависит от размеров капли);

- силы ядерного взаимодействия являются короткодействующими и обладают свойством насыщения. Этим они схожи с силами межмолекулярного взаимодействия, приводящими к образованию капли жидкости. Силы межмолекулярного взаимодействия короткодействующие, поэтому каждая молекула воды в капле взаимодействует не со всеми остальными молекулами, а лишь с близлежащими. В результате в жидкой капле (а также в ядре) возникает поверхностный слой, нуклоны которого находятся в особом состоянии.

Отмечена аналогия между поведением ядер при ядерных превращениях и каплей воды:

1) ядра способны делиться на 2 части (капля воды может делиться на 2 части под действием ультразвукового поля) (рис. 25);

2) возбужденные ядра «испаряют» частицы (нагретая капля воды постепенно испаряется).

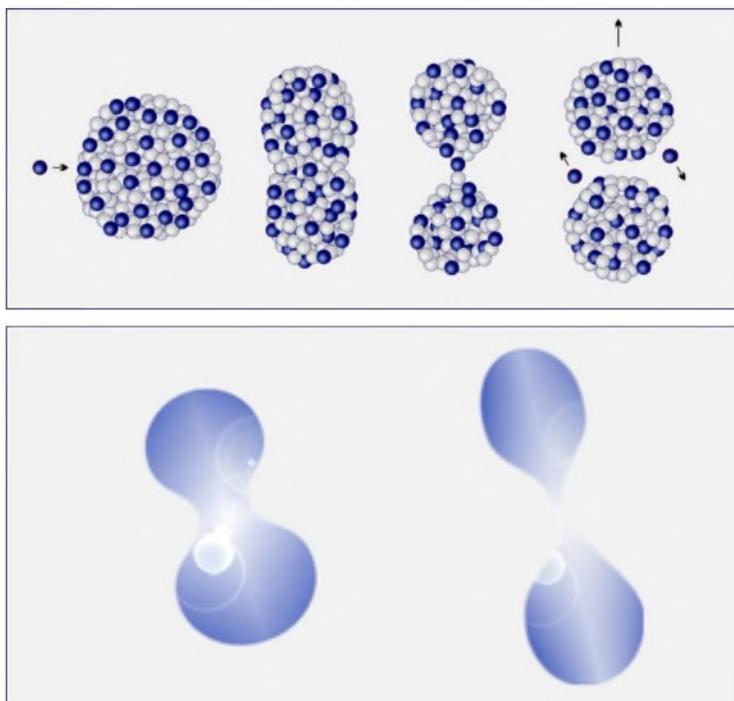


Рис. 25

Схемы деления тяжелого ядра (наверху) и капли воды (внизу)

К. фон Вайцзеккер вывел формулу, позволяющую вычислить энергию связи (или массу) любого ядра. Формула включает 5 слагаемых и в общем виде может быть представлена следующим образом:

$$E_{\text{об.}} = E_{\text{св.}} - E_{\text{пов.}} - E_{\text{кул.}} - E_{\text{симм.}} + E_{\text{спар.}} \quad (32)$$

Каждое из слагаемых имеет физический смысл (рис. 26) и теоретическую трактовку.

⁴⁹ Плотность воды изменяется в зависимости от температуры.

1. Первое слагаемое показывает *полную энергию связи ядра*. Предположим, что ядро состоит из A нуклонов. Энергию, необходимую для удаления одного нуклона (т. е. энергию связи нуклона в ядре), обозначим a . Тогда энергию связи ядра можно представить в виде произведения

$$E_{\text{св.}} = a \cdot A. \quad (33)$$

2. Второе слагаемое учитывает *особые свойства нуклонов, расположенных на поверхности ядра*. Связи поверхностных нуклонов с другими нуклонами ненасыщены, поскольку поверхностные нуклоны притягиваются остальными только с внутренней стороны. Следовательно, энергия связи поверхностных нуклонов будет меньше энергии связи других частиц на величину, пропорциональную поверхности ядра, поэтому поверхностные частицы легче удалить из ядра.

Если принять ядро сферическим, то площадь поверхности ядра будет равна

$$S = 4\pi R^2. \quad (34)$$

Учитывая, что $R = 1,5 \cdot 10^{-15} A^{1/3}$, преобразуем формулу (34) к следующему виду:

$$S = 4\pi \cdot (1,5 \cdot 10^{-15})^2 A^{2/3}.$$

Пусть σ — поверхностная энергия, отнесенная к 1 см^2 поверхности ядра. Тогда поверхностная энергия всего ядра будет равна

$$E_{\text{пов.}} = 4\pi \cdot (1,5 \cdot 10^{-15})^2 A^{2/3} \cdot \sigma = bA^{2/3}.$$

3. Третье слагаемое учитывает *кулоновское отталкивание протонов в ядре*, которое приводит к уменьшению энергии связи ядра. Следует отметить, что кулоновские силы обладают значительно большим радиусом действия по сравнению с ядерными силами. Если ядро содержит Z протонов, то каждый протон взаимодействует со всеми остальными ($Z - 1$) протонами внутри ядра. Энергию кулоновского отталкивания протонов можно вычислить по формуле

$$E_{\text{Кул.}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{6}{5} \frac{Z(Z-1)e^2}{R} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{6}{5} \frac{Z^2 e^2}{1,5 \cdot 10^{-15} \cdot A^{1/3}} \approx cZ^2 A^{-1/3}. \quad (35)$$

Первые три слагаемых уравнения (32) имеют классическую трактовку. Остальные слагаемые учитывают экспериментальные данные.

4. Четвертое слагаемое $E_{\text{симм.}}$ учитывает тот факт, что *наиболее устойчивыми являются ядра, содержащие одинаковое (симметричное) число протонов и нейтронов*. В таких ядрах ядерные силы насыщены. Слагаемое имеет вид $d \frac{(N - Z)^2}{A}$ и обращается в 0 при $N = Z$;

5. Пятое слагаемое $E_{\text{спар.}}$ вводится для того, чтобы учесть *особую устойчивость четно-четных ядер по сравнению с нечетно-нечетными*. В четно-четных ядрах происходит образование нуклонных пар. Величина данного эффекта пропорциональна A^{-1} , поэтому слагаемое имеет вид $\delta \cdot A^{-1}$.

Коэффициент пропорциональности δ принимает 3 значения, в зависимости от соотношения протонов и нейтронов в ядрах:

- для четно-четных ядер $\delta = 1$;
- для четно-нечетных или нечетно-четных $\delta = 0$;
- для нечетно-нечетных ядер $\delta = -1$.

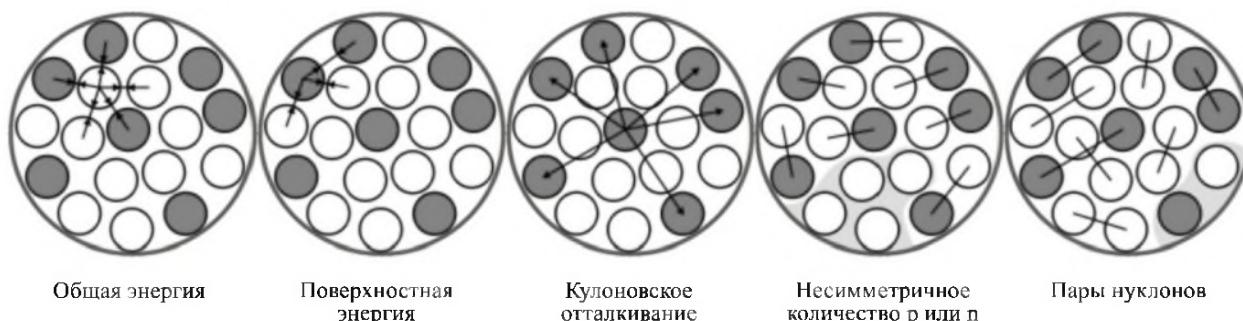


Рис. 26

Физический смысл слагаемых в формуле Вайцзеккера

Учитывая вышесказанное, выражение (32) может быть переписано в виде

$$E_{\text{св.}} = aA - bA^{2/3} - c \frac{Z(Z-1)}{A^{1/3}} - d \frac{(A-2Z)^2}{A} + \frac{\delta}{A}. \quad (36)$$

Величины коэффициентов a, b, c, d определены экспериментально и равны:

$a = 14$ МэВ;

$b = 13,1$ МэВ;

$c = 0,585$ МэВ;

$d = 18,1$ МэВ.

Следствия капельной модели

1. С помощью формулы Вайцзеккера можно вычислить энергии связи или массы любых ядер с хорошей точностью. Доказательством является хорошее совпадение вычисленных величин энергий связи различных ядер с экспериментальными данными, представленное в таблице 2.

Таблица 2

Энергии связи ядер, полученные путем вычислений и с помощью эксперимента

Ядро	$E_{\text{вычисленное}}$	$E_{\text{экспериментальное}}$
^{52}Cr	51,956	51,959
^{98}Mo	97,943	97,949
^{238}U	238,12	238,12

2. Капельная модель ядра позволяет объяснить общий вид зависимости удельной энергии связи нуклона от A (рис. 12). Объем ядра пропорционален R^3 , тогда как поверхность ядра пропорциональна R^2 . Если уменьшать размеры ядер, то объем ядра будет уменьшаться быстрее, чем поверхность ядра. Следовательно, с уменьшением радиусов ядер роль поверхностных эффектов будет возрастать. Поскольку у очень легких ядер практически все нуклоны находятся на поверхности, то такие ядра представляют собой неустойчивые системы. Для легких ядер слагаемое 2 в уравнении (36) будет вносить значительный вклад в уменьшение общей энергии системы. Этим объясняется спад левой ветви функции $E/A - f(A)$ относительно «железного» максимума.

С увеличением размера ядра роль поверхностных эффектов уменьшается, но при этом возрастает роль сил кулоновского отталкивания протонов. Согласно уравнению (36), энергия кулоновского отталкивания пропорциональна Z^2 (слагаемое 3), тогда как ядерные силы пропорциональны A в первой степени (слагаемое 1). Таким образом, энергия связи тяжелых ядер уменьшается из-за возрастания электростатического отталкивания. Этим объясняется спад правой ветви кривой зависимости E/A от A относительно максимума.

3. Капельная модель объясняет процесс деления ядер и испарение нуклонов нагретыми ядрами при ядерных реакциях.

7.2. Модель ядерных оболочек

Модель ядерных оболочек построена по аналогии с моделью атома Бора. Авторы модели М. Гёпперт-Майер⁵⁰ и Й. Йенсен⁵¹. Предпосылками развития оболочечной модели явились экспериментальные факты. В 1934 г. немецкий физик В. Эльзассер⁵² установил, что ядра, в которых число протонов и/или нейтронов равно одному из следующих чисел 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 (только для нейтронов, так как ядра с $Z = 126$ отсутствуют), обладают особой стабильностью. Поскольку в то время не было возможности найти объяснение этому феномену, такие ядра получили название *магических*, а указанные выше числа стали называть *магическими числами*. Ядра, в которых число обоих нуклонов совпадало с магическими числами, получили название *дважды магических ядер*.

Магическим ядрам присущи следующие особые свойства:

- 1) повышенная удельная энергия связи нуклона (рис. 12);
- 2) повышенная по сравнению с другими ядрами относительная распространенность в природе (рис. 27);
- 3) аномальное относительное уменьшение массы (рис. 28);
- 4) более высокая по сравнению с другими ядрами энергия отделения нейтрона (рис. 29);
- 5) резкое увеличение энергии первого возбужденного состояния (рис. 30);
- 6) симметрия шара (рис. 31);
- 7) наибольшее число изотопов;
- 8) низкое сечение ядерных реакций.

⁵⁰ **Мария Гёпперт-Майер** (28 июня 1906 г., Катовице, Германская империя — 20 февраля 1972 г., Сан-Диего, США) — физик, одна из двух женщин-лауреатов Нобелевской премии по физике (половина премии 1963 г., совместно с Хансом Йенсеном, «за открытия касающиеся оболочечной структуры ядра»; вторую половину премии получил Юджин Вигнер).

⁵¹ **Йоханнес Ханс Даниель Йенсен** (25 июня 1907 г., Гамбург, Германия — 11 февраля 1973 г., Гейдельберг, Германия) — немецкий физик, лауреат Нобелевской премии по физике 1963 г. (совместно с М. Гёпперт-Майер).

⁵² **Вальтер Мориц Эльзассер** (20 марта 1904 г., Мангейм, Германия — 14 октября 1991 г., Балтимор, США) — немецкий физик и геофизик. В 1925 г. предложил использовать кристаллы для наблюдения дифракции электронов и доказательства их волновой природы. В 1933–1934 гг. пришел к выводу, что особой стабильностью должны обладать ядра с числами протонов или нейтронов, равными 2, 8, 20, 50, 82, 126, названными впоследствии *магическими числами*.

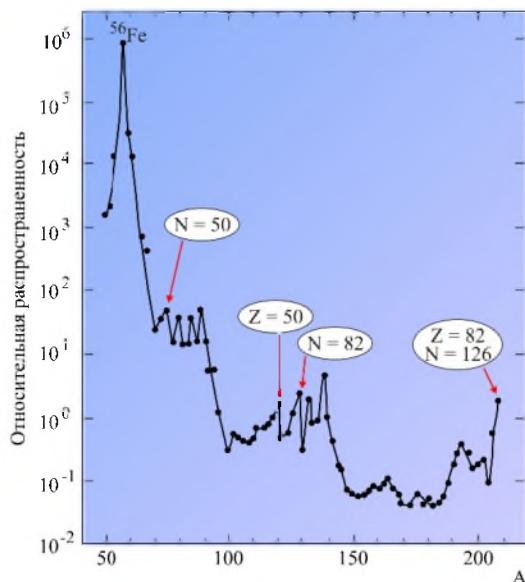


Рис. 27

Относительная распространенность средних и тяжелых ядер в природе

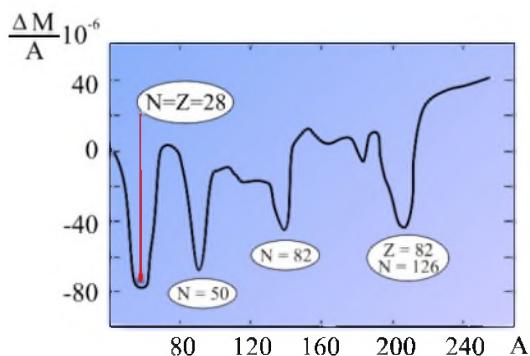


Рис. 28

Относительное уменьшение массы ядер

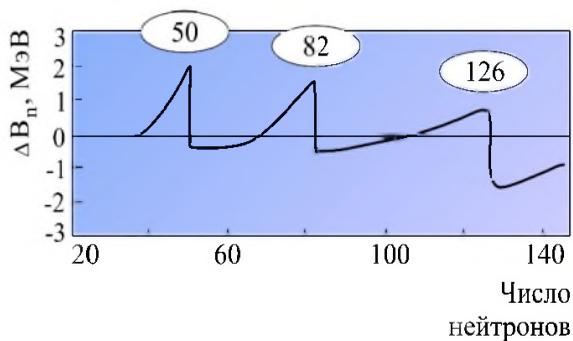


Рис. 29

Энергия отщепления нейтрона от ядер

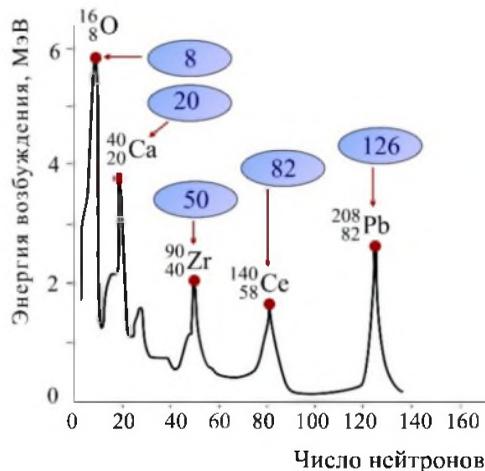


Рис. 30

Энергия первого возбужденного состояния ядер

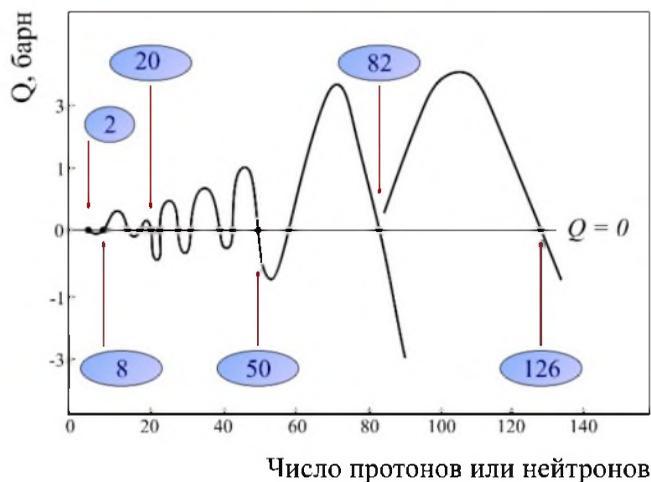


Рис. 31

Квадрупольные моменты ядер

В основе оболочечной модели лежит представление о существовании в ядрах внутренней структуры в виде нуклонных оболочек, по которым распределены протоны и нейтроны. Нуклон может иметь конечное число состояний с определенной энергией. Состояние каждого нуклона описывается набором квантовых чисел, присущих только ему, в соответствии с принципом Паули (так как нуклоны — это фермионы). Таким образом, на каждом энергетическом уровне может разместиться $(2l + 1)$ протонов и столько же нейтронов, т. е. всего $2(2l + 1)$ нуклонов (l — орбитальный момент количества движения нуклона). Ядра с заполненными оболочками являются магическими. Оболочки с данными числами нуклонов имеют для ядер такое же значение, как заполненные оболочки атома с тем отличием, что в оболочках атомов «магические» числа представлены другим рядом значений: 2, 10, 18, 36, 54, 86.

В модели предполагается, что нуклоны квазинезависимы и движутся в усредненном потенциальном поле ядра, создаваемым всеми остальными нуклонами ядра. Поведение нуклонов может быть описано в соответствии с законами квантовой механики. Поле ядра, действующее на любой нуклон в ядре со стороны остальных нуклонов, представляет сумму трех слагаемых:

1) *центрально-симметричное поле*, создаваемое всеми нуклонами ядра;

2) *спин-орбитальное взаимодействие нуклона*;

3) *остаточное взаимодействие* между любой парой нуклонов одного типа на подоболочке. Это дополнительное взаимодействие, которое не сводится к общему центрально-симметричному взаимодействию. Свойства остаточного взаимодействия таковы, что паре нуклонов одного сорта, находящихся на одной подоболочке, выгодно иметь результирующий момент количества движения, равный 0. Это так называемый *эффект сил спаривания*, упоминавшийся ранее при обсуждении формулы Вайцзеккера (слагаемое 5 в формуле (36)). За счет этих сил ядро получает дополнительную энергию связи порядка 1–3 МэВ.

Возникновение сил спаривания в ядрах обусловлено особенностями взаимодействия в системе нуклонов. На расстояниях 1–2 фм нуклоны притягиваются, поэтому им энергетически выгодно находиться на подоболочке в состояниях, характеризующихся одними и теми же квантовыми числами. Наиболее связанной при этом оказывается пара нейтронов или протонов с противоположно направленными спинами. Такая пара нуклонов обладает максимально возможным набором совпадающих квантовых чисел, и, соответственно, волновые функции нуклонов этой пары характеризуются наибольшим перекрытием.

Решающим шагом в развитии оболочечной модели ядра явилось понимание того, что спин-орбитальное взаимодействие нуклонов в поле ядра приводит к расщеплению уровней с данным значением j на два подуровня с $j = l \pm 1/2$, где j — спин нуклона, l — орбитальный момент нуклона.

Величина спин-орбитального расщепления приближенно определяется следующим соотношением:

$$E(j = l + 1/2) - E(j = l - 1/2) = \frac{12(2l + 1)}{A^{2/3}}, \text{ МэВ.}$$

На каждом из подуровней, образовавшихся в результате расщепления, может разместиться $(2j + 1)$ нейтронов и $(2j + 1)$ протонов. При постепенном заполнении уровней сначала заполняются более низкие по энергии уровни $l + 1/2$, а затем более высокие по энергии уровни $l - 1/2$. Разность между энергиями низших и высших уровней достаточно велика и увеличивается с возрастанием l . Например, при $l = 4$ разность энергий настолько велика, что нуклоны, занимающие уровень $9/2$, и нуклоны, занимающие уровень $11/2$, находятся в разных оболочках.

Схема ядерных одночастичных уровней показана на рисунке 32.

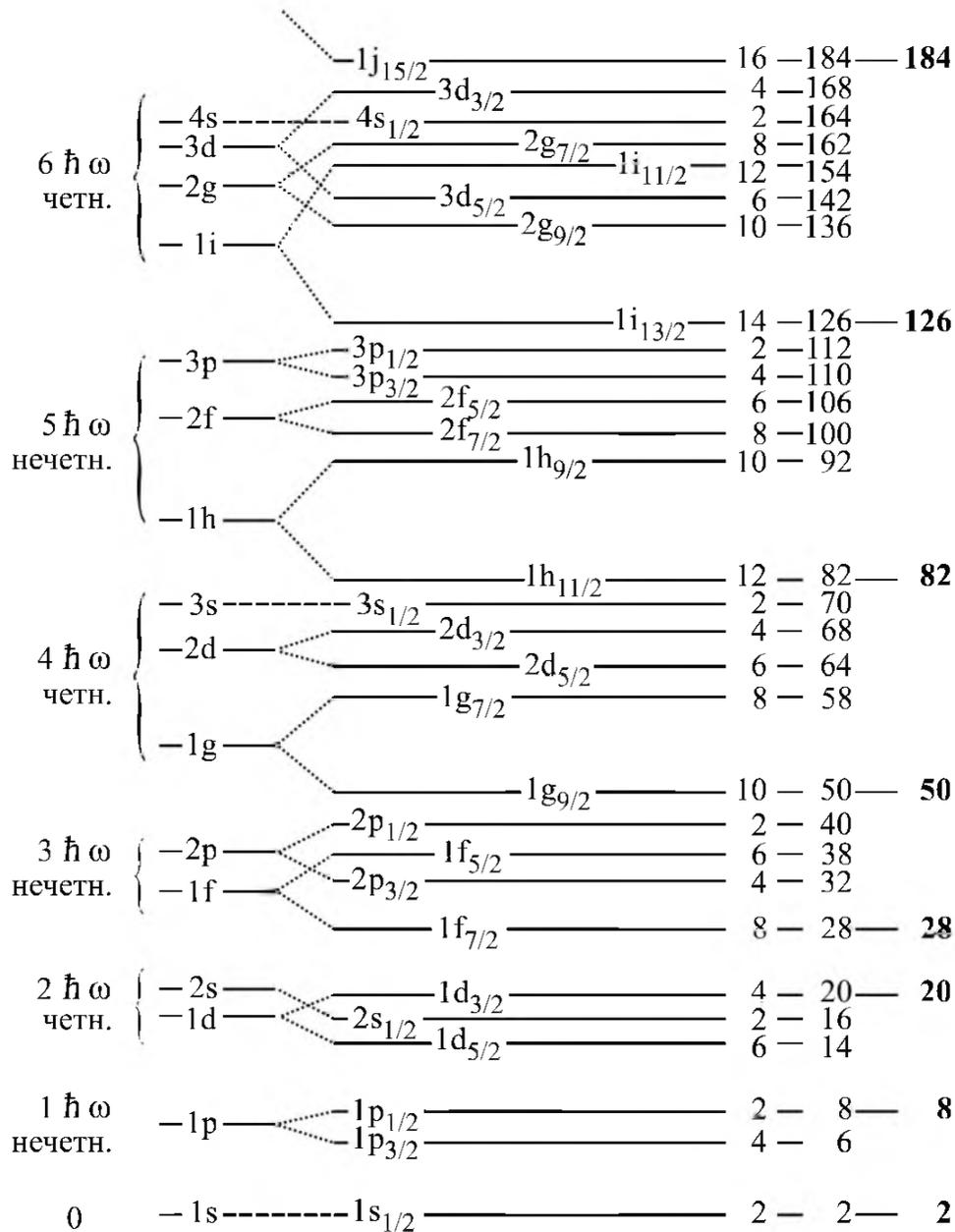


Рис. 32

Схема ядерных одночастичных уровней в сферически симметричном оболочечном потенциале без учета спин-орбитального взаимодействия (слева) и с учетом взаимодействия (справа)

Следствия оболочечной модели:

1) модель указывает на существование структуры в ядрах (капельная модель рассматривает ядра как бесструктурные образования);

2) оболочечная модель объясняет наличие локальных максимумов в графиках, представленных на рисунках 12, 27–31;

3) эффект спаривания нуклонов объясняет экспериментально наблюдаемые спины ядер. Одинаковые нуклоны стремятся объединиться в пары с нулевым суммарным моментом, поэтому четно-четные ядра в основном состоянии имеют спины, равные 0. Спины ядер с нечетным числом нуклонов равны спину неспаренного нуклона;

4) модель предсказывает существование заполненных нуклонных оболочек при следующих магических числах: для протонов — 114, 126, 164, 228; для нейтронов — 184, 196, 228, 272. Это означает, что в области тяжелых элементов Периодической системы возможно существование так называемых областей стабильности, представленных устойчивыми ядрами с массовыми числами от 300 до 500. При этом сверхтяжелые ядра обладают всеми свойствами магических ядер, например, сферической симметрией.

На рисунке 33 схематически представлены все возможные атомные ядра. Стабильные ядра обозначены черным цветом. Область на диаграмме, образованную стабильными ядрами, называют долиной стабильности. Выше и ниже долины стабильности располагаются радиоактивные ядра, перегруженные, соответственно, протонами и нейтронами. Выше линии расположены ядра, неустойчивые к β^+ -распаду и захвату электрона. В зона под линией находятся ядра, испытывающие β^- -распад, черные точки на конце диаграммы — ядра, неустойчивые к спонтанному делению. Светлая область образована α -излучателями. Сверхтяжелые ядра расположены на диаграмме обособленно, образуя так называемый остров стабильности.

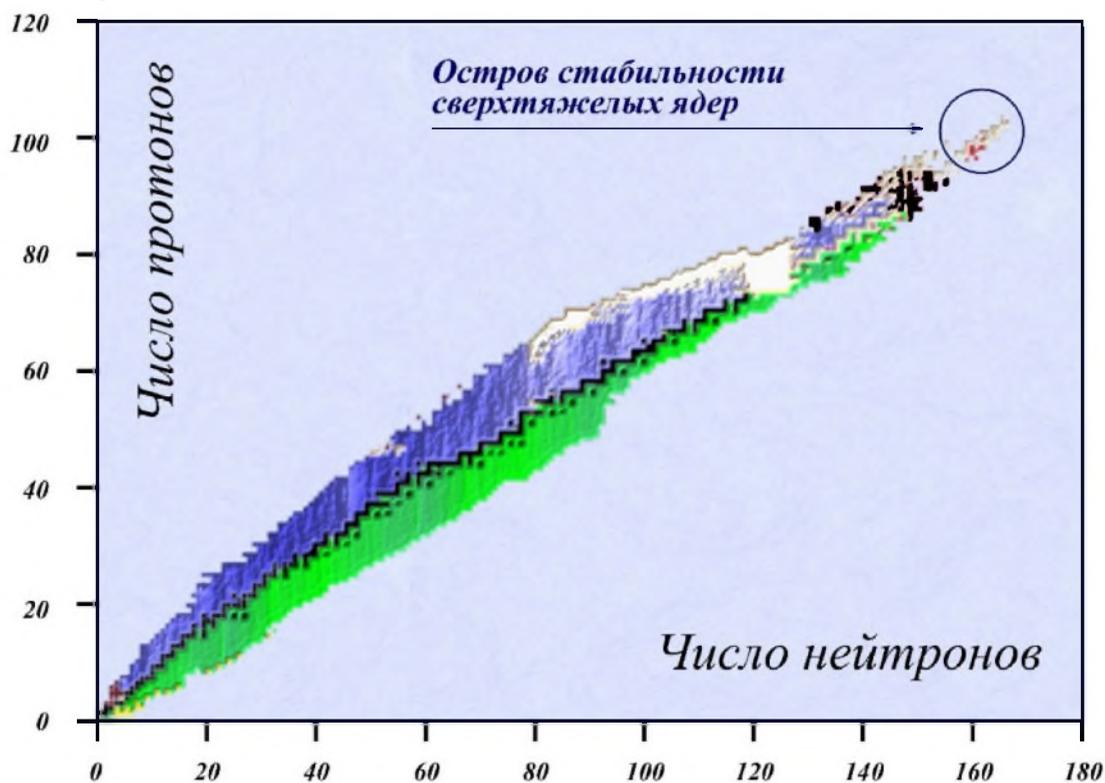


Рис. 33

Диаграмма устойчивости атомных ядер

Глава III

ЯВЛЕНИЕ ИЗОТОПИИ

§1. Историческая справка

В 1803 г. натуралист Дж. Дальтон⁵³ ввел определение химического элемента как *вещества, состоящего из атомов тождественных по всем свойствам, в том числе и массе*. Через 10 лет У. Праут⁵⁴ выдвинул гипотезу о том, что все химические элементы образовались из самого лёгкого элемента — водорода путем конденсации. Следовательно, атомные массы всех элементов должны быть кратны массе атома водорода. Поскольку атомная масса водорода принималась за единицу, то относительные атомные массы всех элементов должны быть целочисленными. По мере уточнения атомных масс выяснилось, что целочисленные значения атомной массы встречаются крайне редко. Таким образом, идея Праута не получила экспериментального подтверждения.

Наиболее близко к идее о существовании изотопов приблизился исследователь редкоземельных элементов У. Крукс⁵⁵. Им была выдвинута гипотеза,

⁵³ **Джон Дальтон** (6 сентября 1766 г., Иглсфилд, Великобритания — 27 июля 1844 г., Манчестер, Великобритания) — английский провинциальный учитель-самоучка, химик, физик, естествоиспытатель. Дальтон стал одним из самых знаменитых и уважаемых учёных своего времени благодаря новаторским работам в разных областях знания. Он впервые описал дефект зрения, которым страдал сам, — цветовую слепоту (позже названную в его честь дальтонизмом), открыл закон парциальных давлений, закон равномерного расширения газов при нагревании, закон растворимости газов в жидкостях (закон Генри — Дальтона), установил закон кратных отношений, обнаружил явление полимеризации (на примере этилена и бутилена), ввёл понятие «атомный вес», первым рассчитал атомные веса (массы) ряда элементов и составил первую таблицу их относительных атомных масс, заложив тем самым основу атомной теории строения вещества.

⁵⁴ **Уильям Праут** (15 января 1785 г., Хортон, Великобритания — 9 апреля 1850 г., Лондон, Великобритания) — английский химик, врач и религиозный философ, член Лондонского королевского общества с 1819 г. Известен как автор гипотезы о том, что веса атомов должны быть кратны весу атома водорода; первооткрыватель соляной кислоты как важнейшего компонента желудочного сока; ввёл общепризнанную сегодня классификацию питательных веществ на белки, жиры и углеводы; сконструировал усовершенствованный барометр, который был принят Лондонским королевским обществом в качестве национального стандарта.

⁵⁵ **Уильям Крукс** (17 июня 1832 г., Лондон, Великобритания — 4 апреля 1919 г., Лондон, Великобритания) — английский химик и физик, член Лондонского королевского общества с 1893 г. Открыл катодные лучи, явление сцинтилляции, изобрел радиометр и спинтариоскоп (прибор для регистрации α -частиц). В 1861 г. открыл новый элемент, который назвал таллием (от *греч.* thallos — зеленый побег). Название обусловлено ярко-зеленым цветом эмиссионной части спектра. В 1895 г. впервые в лабораторных условиях выявил гелий. Ряд работ Крукс посвятил прикладным вопросам химии (крашение тканей, свеклосахарное производство и пр.), а также металлургии. Обнаружил дезинфицирующее действие фенола. В 1869 г. Крукс заинтересовался паранормальными явлениями, происходившими на спиритических сеансах, и в 1870 г. приступил к их практическому исследованию, пообещав коллегам руководствоваться исключительно научными интересами. Перед медиумами были выдвинут ряд жёстких условий: проведение опытов в домашних условиях в присутствии свидетелей и при полном соблюдении ряда требований. Крукс оставил за собой право использовать любую аппаратуру. После проведения сеансов Крукс утверждал, что воочию наблюдал появление призрачных

согласно которой каждый природный химический элемент может представлять собой *смесь веществ, одинаковых по своим свойствам, но с различными атомными массами*. Эти вещества он называл *мета-элементами*.

Ситуация резко изменилась после открытия явления радиоактивности и новых химических элементов — Ra и Po. Вслед за М. Кюри ряд исследователей при изучении продуктов распада радия, урана и тория обнаружили множество новых химических элементов и дали им различные названия. Например, торий X, мезоторий, радий E, радиоторий. В конечном итоге число вновь открытых элементов превысило число свободных клеток в Периодической системе. Ситуация разрешилась, когда Б. Болтвудом⁵⁶, а затем Б. Марквардом и Б. Кетманом было показано, что химическими методами нельзя разделить ионий, торий и радиоторий, поскольку это один и тот же химический элемент. Впоследствии были обнаружены другие случаи обнаружения одного и того же элемента под различными названиями: радий и мезоторий I; радий D и свинец. Таким образом, количество новых химических элементов резко уменьшилось, но при этом оказалось, что в каждой клетке Периодической системы могут располагаться несколько атомов с различными массами.

В 1910 г. Ф. Содди предложил называть разновидности атомов, расположенные в одной и той же клетке Периодической системы, *изотопами*. В переводе с греческого это означает «на том же самом месте».

Первоначально изотопы были обнаружены у радиоактивных элементов, затем начались поиски изотопов стабильных элементов. Первые работы по обнаружению стабильных изотопов были выполнены Дж. Томсоном в 1913 г. с помощью метода парабол (см. п. 6.3). При исследовании газовой составляющей воздуха Томсон наблюдал раздвоение параболы, соответствующей атомам неона. Это указывало на присутствие примеси неких атомов (возможно, неона) с массовым числом более 20. Однако убедительных доказательств того, что примесью являются именно атомы неона, получено не было.

В 1919 г. работы Томсона продолжил его сотрудник Ф. Астон с помощью более точного прибора — масс-спектрографа. Астону удалось доказать, что природный неон является смесью двух изотопов — ^{20}Ne и ^{22}Ne . Это было первое в истории химии открытие стабильных изотопов химических элементов. Впоследствии Астон обнаружил сложный изотопный состав хлора, ртути, аргона, криптона и других элементов. Он также зафиксировал *шкалу масс ядер*, положив в ее основу кислород и углерод, которые в то время считались моноизотопными.

и осязаемых фигур, явления левитации, слышал загадочные голоса, фиксировал появление надписей на грифельных досках без участия присутствующих. В 1874 г. он опубликовал сообщение, в котором заявил, что наблюдавшиеся явления определенно не были результатом мошенничества или галлюцинаций, и призвал к дальнейшим научным исследованиям паранормальных явлений. Скандал вокруг отчета Крукса принял такие масштабы, что появились даже предложения об исключении его из Королевского общества. После этого Крукс стал проявлять осторожность и воздерживался от публичных высказываний на тему спиритизма вплоть до 1898 г., когда его авторитет в научном мире стал незыблем. Начиная с этого времени и вплоть до самой смерти Крукс открыто заявлял о том, что является убежденным спиритуалистом.

⁵⁶ Болтвуд Бертрам Борден (27 июля 1870 г., Эмхёрст, Гэмпшир, Массачусетс, США — 15 августа 1927 г., Хэнкок, Мэн, США) — американский химик и физик.

Следующим этапом в истории открытия изотопов явилось открытие в 1934 г. искусственной радиоактивности супругами И. Кюри и Ф. Жолио. Ими были получены изотопы ^{13}C , ^{28}Si и ^{30}P , отсутствующие в природе. Тем самым была показана возможность синтеза изотопов искусственным путем.

§ 2. Обозначение, названия, классификация изотопов

Обозначения изотопов: A_ZX или в сокращенном варианте AX , где X — символ химического элемента по ПС, A — массовое число, Z — заряд.

Например: ${}^{234}_{92}\text{U}$, ${}^{238}_{92}\text{U}$ или ${}^{230}\text{Th}$, ${}^{228}\text{Th}$, ${}^{232}\text{Th}$.

Названия изотопов:

- тривиальные. Например, ${}^1\text{H}$ — протий, ${}^2\text{H}$ или D — дейтерий, ${}^3\text{H}$ или T — тритий.

ThB — ${}^{212}\text{Pb}$, ThC — ${}^{212}\text{Bi}$, Io — ${}^{230}\text{Th}$, радон — ${}^{222}\text{Rn}$, торон — ${}^{220}\text{Rn}$;

- нетривиальные: ${}^{238}\text{U}$ — уран-238, ${}^{226}\text{Ra}$ — радий-226 и т. д.

Классификация изотопов (условно)

1. По массе:

а) легкие ($A \leq 50$ а. е. м.);

б) средние (50 а. е. м. $< A < 100$ а. е. м.);

в) тяжелые ($A \geq 100$ а. е. м.).

2. По устойчивости к самопроизвольным ядерным превращениям:

а) стабильные;

б) нестабильные или радиоактивные.

Нестабильные изотопы, в свою очередь, делятся на *короткоживущие* ($T_{1/2} < 10$ сут) и *долгоживущие* ($T_{1/2} > 10$ сут).

Некоторые изотопы ранее считались стабильными, но после точных исследований оказались радиоактивными.

Например: ${}^{128}\text{Te}$ имеет период полураспада $7,2 \cdot 10^{24}$ лет. На сегодняшний день это самый долгоживущий радионуклид.

§ 3. Распространенность стабильных изотопов элементов

В настоящее время известно около 270 стабильных и более 2000 радиоактивных изотопов. Стабильные изотопы встречаются у элементов с $Z \leq 83$ (самым тяжелым стабильным изотопом является висмут). Исключениями являются технеций и прометий, которые не имеют стабильных изотопов.

Стабильные изотопы можно разделить на 4 группы, в зависимости от числа содержащихся в них протонов и нейтронов:

1) *четно-четные ядра* (Z и N — четные). Это наиболее многочисленная группа ядер, в которую входит ~60% всех стабильных изотопов;

2) *четно-нечетные ядра* (Z — четное, N — нечетное). В эту группу входит 20% стабильных изотопов;

3) *нечетно-четные ядра* (Z — нечетное, N — четное). Эта группа включает 18% устойчивых изотопов;

4) *нечетно-нечетные ядра* (Z — нечетное, N — нечетное). В эту группу входят всего 5 нуклидов (2%).

Распространенность изотопов разных элементов представлена в таблице 3.

Таблица 3

Распространенность стабильных изотопов в природе

Элемент	Z	Значение A и распространенность, %	Элемент	Z	Значение A и распространенность, %
H	1	1 (99,98); 2 (0,015)	Sn	50	112 (0,95); 114 (0,65); 115 (0,34); 116 (14,24); 117 (7,57); 118 (24,01); 119 (8,58); 120 (32,97) ; 122 (4,71); 124 (5,98)
He	2	3 ($1,3 \cdot 10^{-4}$); 4 (99,99)	Sb	51	121 (57,25) ; 123 (42,75)
Li	3	6 (7,5); 7 (92,5)	Te	52	120 (0,089); 122 (2,46); 123 (0,87); 124 (4,61); 125 (6,99); 126 (18,7); 128 (31,79); 130 (34,49)
Be	4	9 (100)	I	53	127 (100)
B	5	10 (18,8); 11 (81,2)	Xe	54	124 (0,096); 126 (0,09); 128 (1,92); 129 (26,44); 130 (4,08); 131 (21,18); 132 (26,89) ; 134 (10,44); 136 (8,87)
C	6	12 (98,98) ; 13 (1,11)	Cs	55	133 (100)
N	7	14 (99,64) ; 15 (0,36)	Ba	56	130 (0,101); 132 (0,097); 134 (2,42); 135 (6,59); 136 (7,81); 137 (11,32); 138 (71,66)
O	8	16 (99,76) ; 17 (0,04); 18 (0,2)	La	57	138 (0,089); 139 (99,911)
F	9	19 (100)	Ce	58	136 (0,193); 138 (0,25); 140 (88,48) ; 142 (11,07)
Ne	10	20 (90,92) ; 21 (0,26); 22 (8,82)	Pr	59	141 (100)
Na	11	23 (100)	Nd	60	142 (27,13) ; 143 (12,2); 144 (23,87); 145 (8,3); 146 (17,18); 148 (5,72); 150 (5,6)
Mg	12	24 (78,6) ; 25 (10,11); 26 (11,29)	Sm	62	144 (3,16); 147 (15,07); 148 (11,27); 149 (13,84); 150 (7,47); 152 (26,63) ; 154 (22,53)
Al	13	27 (100)	Eu	63	151 (47,77); 153 (52,23)
Si	14	28 (92,27) ; 29 (4,68); 30 (3,05)	Gd	64	152 (0,2); 154 (2,15); 155 (14,73); 156 (20,47); 157 (15,68); 158 (24,87) ; 160 (21,9)

Элемент	Z	Значение A и распространенность, %	Элемент	Z	Значение A и распространенность, %
P	15	31 (100)	Tb	65	159 (100)
S	16	32 (95,1) ; 33 (0,74); 34 (4,2); 36 (0,016)	Dy	66	156 (0,052); 158 (0,09); 160 (2,29); 161 (18,88); 162 (25,53); 163 (24,97); 164 (28,18)
Cl	17	35 (75,4) ; 37 (24,6)	Ho	67	165 (100)
Ar	18	36 (0,337); 38 (0,063); 40 (99,60)	Er	68	162 (0,136); 164 (1,56); 166 (33,41) ; 167 (22,94); 168 (27,07); 170 (14,88)
K	19	39 (93,08) ; 40 (0,0119); 41 (6,91)	Tu	69	169 (100)
Ca	20	40 (96,97) ; 42 (0,64); 43 (0,145); 44 (2,06); 46 (0,0033); 48 (0,785)	Yb	70	168 (0,14); 170 (3,03); 171 (14,31); 172 (21,82); 173 (16,13); 174 (31,84) ; 176 (12,73)
Sc	21	45 (100)	Lu	71	175 (97,4) ; 176 (2,6)
Ti	22	46 (7,95); 47 (7,75); 48 (73,45) ; 49 (5,51); 50 (5,34)	Hf	72	174 (0,2); 176 (5,23); 177 (18,55); 178 (27,23); 179 (13,73); 180 (35,07)
V	23	50 (0,24); 51 (99,76)	Ta	73	181 (100)
Cr	24	50 (4,31); 52 (83,76) ; 53 (9,55); 54 (2,38)	W	74	180 (0,135); 182 (26,4); 183 (14,4); 184 (3,06) ; 186 (28,4)
Mn	25	55 (100)	Re	75	185 (37,07); 187 (62,93)
Fe	26	54 (5,84); 56 (91,68) ; 57 (2,17); 58 (0,31)	Os	76	184 (0,018); 186 (1,59); 187 (1,64); 188 (13,3); 189 (16,1); 190 (26,4); 192 (41,0)
Co	27	59 (100)	Ir	77	191 (38,5); 193 (61,5)
Ni	28	58 (67,76) ; 60 (26,16); 61 (1,25); 62 (3,66); 64 (1,16)	Pt	78	190 (0,012); 192 (0,78); 194 (32,8); 195 (33,7) ; 196 (25,4); 198 (7,23)
Cu	29	63 (69,1) ; 65 (30,9)	Au	79	197(100)
Zn	30	64 (48,89) ; 66 (27,81); 67 (4,11); 68 (18,56); 70 (0,62)	Hg	80	196 (0,146); 198 (10,02); 199 (16,84); 200 (23,13); 201 (13,22); 202 (29,8) ; 204 (6,85)
Ga	31	69 (60,65) ; 71 (39,5)	Tl	81	203 (29,5); 205 (7,5)
Ge	32	70 (20,55); 72 (27,37); 73 (7,67); 74 (36,74) ; 76 (7,67)	Pb	82	204 (1,48); 206 (23,6); 207 (22,6); 208 (52,3)
Ag	33	75 (100)	Bi	83	209 (100)
Se	34	74 (0,87) ; 76 (9,02); 77 (7,58); 78 (23,52); 80 (49,82) ; 82 (9,19)	Th	90	232 (100)

Элемент	Z	Значение A и распространенность, %	Элемент	Z	Значение A и распространенность, %
Br	35	79 (50,52) ; 81(49,48)	U	92	234 (0,006); 235 (0,712); 238 (99,28)
Kr	36	78 (0,354); 80 (2,27); 82 (11,56); 83 (11,55); 84 (56,90) ; 86 (17,37)			
Rb	37	85 (72,15) ; 87(27,85)			
Sr	38	84 (0,56); 86 (9,86); 87 (7,02); 88 (82,56)			
Y	39	89 (100)			
Zr	40	90 (51,46) ; 91 (11,23); 92 (17,11); 94 (17,40); 96 (2,8)			
Nb	41	93 (100)			
Mo	42	92 (15,86); 94 (9,12); 95 (15,7); 96 (16,5); 97 (9,45); 98 (23,75) ; 100 (9,62)			
Ru	44	96 (5,68); 98 (2,22); 99 (12,81); 100 (12,7); 101 (16,98); 102 (31,34) ; 104 (18,27)			
Rh	45	103 (100)			
Pd	46	102 (0,8); 104 (9,3); 105 (22,6); 106 (27,2); 108 (26,8) ; 110 (13,5)			
Ag	47	107 (51,35) ; 109 (48,65)			
Cd	48	106 (1,22); 108 (0,88); 110 (12,39); 111 (12,75); 112 (24,07); 113 (12,26); 114 (28,86) ; 116 (7,58)			
In	49	114 (4,23); 115 (95,77) ;			

Примечание. Полужирным шрифтом выделены наиболее распространенные изотопы.

Как следует из таблицы, число изотопов у элементов сильно различается. Некоторые элементы имеют всего 1 изотоп (например, Be, F, Na). Легкие элементы с четным Z, имеют по 2 изотопа (например, H, He, C, Li, B, N). Есть элементы, у которых по 3 (O, Ne, Mg, K), 5 (Ti, Ni, Zr), 7 (Mo, Ru, Os) изотопов и больше (Sn, Te, Cd, Xe). Наибольшее количество стабильных изотопов (от 4 до 10) имеется у элементов с четными Z. Свообразными «рекордсменами» являются Sn (10 изотопов), Xe (9 изотопов), Cd и Te (по 8 изотопов).

Четко прослеживаются следующие закономерности распределения количества изотопов у элементов:

- 1) элементы с четным Z имеют по несколько стабильных изотопов;
- 2) элементы с нечетным Z обычно имеют 1 изотоп. Исключениями из этой закономерности являются H, Li, B, N, Cl, K, у которых несколько изотопов.

Один из подходов при объяснении наблюдаемого распределения изотопов заключается в выявлении *периодических закономерностей в свойствах изотопов*, аналогичных закономерностям изменения свойств химических элементов. Если изучать порядок присоединения нуклонов, то в отдельных случаях вырисовываются примерно следующие последовательности при переходе от одного нуклида к другому:

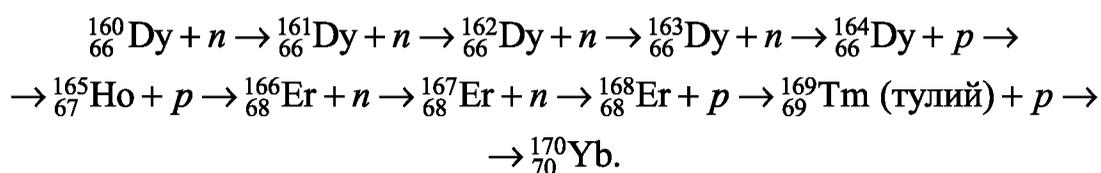
а) у элементов от В до О переход можно описать поочередным присоединением то протона, то нейтрона. Это так называемая *протон-нейтронная периодичность*. Такой тип построения приводит к тому, что число стабильных изотопов у элементов с четным и нечетным Z одинаково и равно 2;

б) у элементов от О до S другой порядок поочередного присоединения нуклонов: $2p + 2n$ или 1 молекула ${}^4_2\text{He}$. Это *гелионная периодичность*. Вследствие такой периодичности у элементов с нечетным Z имеется 1 изотоп, а у элементов с четным Z по 3 изотопа.

В интервале от S до Со гелионная периодичность нарушается. Это может быть связано с обоими способами присоединения нуклонов, т. е. p или n и $2p + 2n$;

в) при переходе от Со к Ni добавляются 2 протона и 4 нейтрона или одна молекула ${}^6_2\text{He}$. В этом случае у элементов с нечетным Z будет 1 изотоп, а у элементов с четным Z — по 5 изотопов;

г) на некоторых участках таблицы можно наблюдать *смешанные типы присоединения нуклонов*. Например, $4n + 2p$ и $2n + 2p$:



Попытки построить периодическую систему изотопов на основе Периодической системы элементов не увенчались успехом, так как построение электронной оболочки атомов и ядерных уровней подчиняется разным закономерностям. Следовательно, длины периодов и конструкция системы в целом не могут повторять друг друга. Однозначное решение вопроса о периодической системе изотопов затрудняется тем, что периодические свойства ядер проявляются не так отчетливо, как у атомов. В отличие от кулоновских сил, действующих в атоме в целом, внутри ядра действуют ядерные силы, природа которых еще не раскрыта, и потому внутриядерные свойства не всегда можно объяснить.

Следует отметить, что все многообразие окружающего мира представлено всего 10 стабильными изотопами:

- атмосфера представлена всего двумя основными изотопами — ${}^{14}\text{N}$ и ${}^{16}\text{O}$;
- водное пространство также представлено в основном двумя изотопами — ${}^{16}\text{O}$ и ${}^1\text{H}$;
- земная кора представлена ${}^{16}\text{O}$, ${}^{28}\text{Si}$, ${}^{56}\text{Fe}$, ${}^{40}\text{Ca}$, ${}^{39}\text{K}$, ${}^{24}\text{Mg}$, ${}^{27}\text{Al}$ и ${}^{23}\text{Na}$.

§ 4. Особенности изотопного состава химических элементов. Правило Маттауха

Совокупность изотопов одного химического элемента называют *плеядой*. Например, ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O — плеяда изотопов кислорода; ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U — плеяда изотопов урана.

Распространенность (относительное содержание) отдельных изотопов в плеяде различна и подчиняется следующим закономерностям.

1. У элементов с порядковыми номерами $Z < 32$ в плеяде преобладает один изотоп, причем, как правило, наиболее легкий.

Например: среди изотопов кислорода наиболее распространен $^{16}_8\text{O}$ (99,76%), среди изотопов никеля — $^{58}_{28}\text{Ni}$ (67,76%), среди изотопов цинка — $^{64}_{30}\text{Zn}$ (48,89%).

2. При больших значениях Z в плеяде преобладают тяжелые изотопы, причем четко выраженного преобладания какого-либо одного изотопа не наблюдается.

Например: ^{180}W (0,135%), ^{182}W (26,4%), ^{183}W (14,4%), ^{184}W (30,06%), ^{186}W (28,4%); ^{204}Pb (1,48%), ^{206}Pb (23,6%), ^{207}Pb (22,6%), ^{208}Pb (52,3%).

Причину разной распространенности легких и тяжелых изотопов можно объяснить с помощью модели жидкой капли. Как следует из формулы Вайцеккера (формула (36)), энергия связи ядра зависит от двух параметров — заряда (Z) и массового числа (A). Таким образом, энергию связи ядер можно представить в виде функции этих двух параметров с помощью некоторой трехмерной поверхности, которая будет являться геометрическим выражением уравнения (36). Вид такой поверхности представлен на рисунке 34.

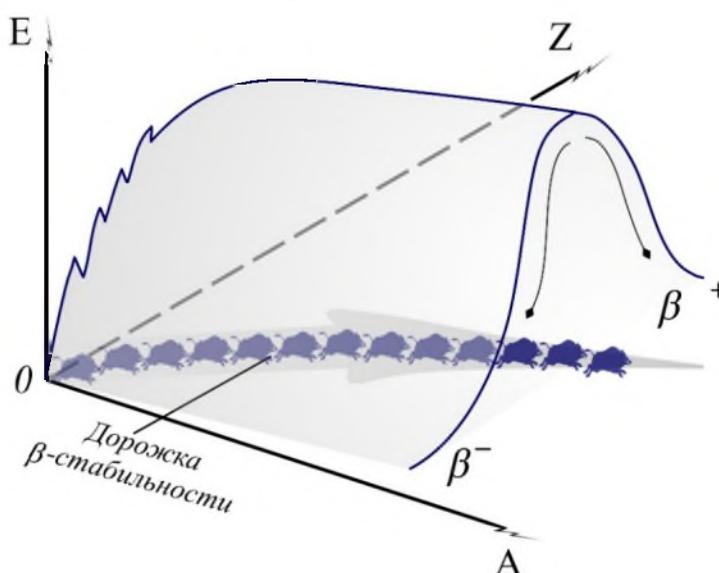


Рис. 34

Поверхность энергии связи ядер

Если зафиксировать один из параметров — A или Z , то можно изучать отдельные сечения этой поверхности и сделать выводы об устойчивости опреде-

ленных групп изотопов или изобар. При исследованиях такого рода, вместо энергии связи удобно пользоваться реальной массой ядра $M_{\text{я}}$. Энергия связи ядра пропорциональна дефекту массы:

$$E_{\text{св.}} = \Delta mc^2 = (ZM_p + (A - Z)M_N) - M_{\text{я}}. \quad (37)$$

Следовательно, масса ядра равна

$$M_{\text{я}} = ZM_p + (A - Z)M_N - E_{\text{св.}}. \quad (38)$$

Поскольку коэффициенты, входящие в формулу Вайцзеккера, имеют размерность энергии, массы всех частиц должны быть выражены в энергетических эквивалентах. Для протона энергетический эквивалент массы равен 938,77 МэВ, а для нейтрона — 939,55 МэВ. Таким образом, уравнение (38) можно переписать в следующем виде:

$$M_{\text{я}} = 938,77 \cdot Z + 939,55 \cdot A - 939,55 \cdot Z - E_{\text{св.}} = -0,78Z + 939,55A - E_{\text{св.}}. \quad (39)$$

Подставим в уравнение (39) формулу Вайцзеккера (36) с учетом коэффициентов:

$$M_{\text{я}} = -0,78Z + 939,55A - 14A + bA^{2/3} + c \frac{Z(Z-1)}{A^{1/3}} + d \frac{(A-2Z)^2}{A} - \delta A^{-1}. \quad (40)$$

Поскольку для большинства ядер $(Z-1) \approx Z$, слагаемое $c \frac{Z(Z-1)}{A^{1/3}}$ можно переписать в упрощенном виде:

$$c \frac{Z^2}{A^{1/3}}. \quad (41)$$

Выполним преобразования слагаемого $\frac{(A-2Z)^2}{A}$:

$$\frac{(A-2Z)^2}{A} = \frac{(A^2 - 4AZ + 4Z^2)}{A} = (A - 4Z + 4 \frac{Z^2}{A}). \quad (42)$$

Подставим выражения (41) и (42) в (40):

$$M_{\text{я}} = -0,78Z + 925,55A + bA^{2/3} + c \frac{Z^2}{A^{1/3}} + dA - 4dZ + \frac{4dZ^2}{A} - \delta A^{-1}. \quad (43)$$

Выражение (43) представляет собой квадратное уравнение относительно Z , которое можно записать в общем виде:

$$M_{\text{я}} = \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma - \delta A^{-1}. \quad (44)$$

Чтобы получить коэффициенты α , β и γ , сгруппируем слагаемые в уравнении (43):

$$\begin{aligned} M_{\text{я}} &= c \frac{Z^2}{A^{1/3}} + \frac{4dZ^2}{A} - 4dZ - 0,78Z + 925,55A + dA + bA^{2/3} - \delta A^{-1} = \\ &= \left(\frac{c}{A^{1/3}} + \frac{4d}{A} \right) Z^2 - (4d + 0,78)Z + (925,55 + d)A + bA^{2/3} - \delta A^{-1}. \end{aligned} \quad (45)$$

Подставим численные значения коэффициентов a, b, c, d :

$$M_{\text{я}} = \left(\frac{0,585}{A^{1/3}} + \frac{4 \cdot 18,1}{A} \right) Z^2 - (4 \cdot 18,1 + 0,78) Z + (925,55 + 18,1) A + 13,1 A^{2/3} - \delta A^{-1} = \left(\frac{0,585}{A^{1/3}} + \frac{72,4}{A} \right) Z^2 - 73,18 Z + 943,65 A + 13,1 A^{2/3} - \delta A^{-1}. \quad (46)$$

Коэффициенты α, β и γ в уравнении (46) определяются следующим выражением:

$$\alpha = \left(\frac{0,585}{A^{1/3}} + \frac{72,4}{A} \right); \quad \beta = -73,18; \quad \gamma = 943,65 A + 13,1 A^{2/3}. \quad (47)$$

При фиксированном A коэффициенты α, β и γ являются постоянными величинами и уравнение (47) является уравнением параболы. Параболы, полученные при $A = \text{const}$, называются *параболами изобар*, а также *массовыми или энергетическими параболом*. Примеры таких парабол представлены на рисунке 35. Если A — нечетное число, то уравнение (47) описывает одну параболу, так как последнее слагаемое в уравнении обращается в 0 (поскольку для ядер с нечетным A $\delta = 0$). Если A — четное, то уравнение (47) описывает 2 параболы, которые сдвинуты относительно друг друга по оси u на $\frac{2\delta}{A}$, поскольку при четном A коэффициент δ принимает 2 значения: -1 (для нечетно-нечетных ядер) и $+1$ (для четно-четных ядер). Расстояние между параболом для ядер с $A \approx 100$ составляет около 2 МэВ, тогда как энергия связи таких ядер около 1000 МэВ. Это означает, что энергия спаривания вносит относительно небольшой вклад в общую энергию связи ядра.

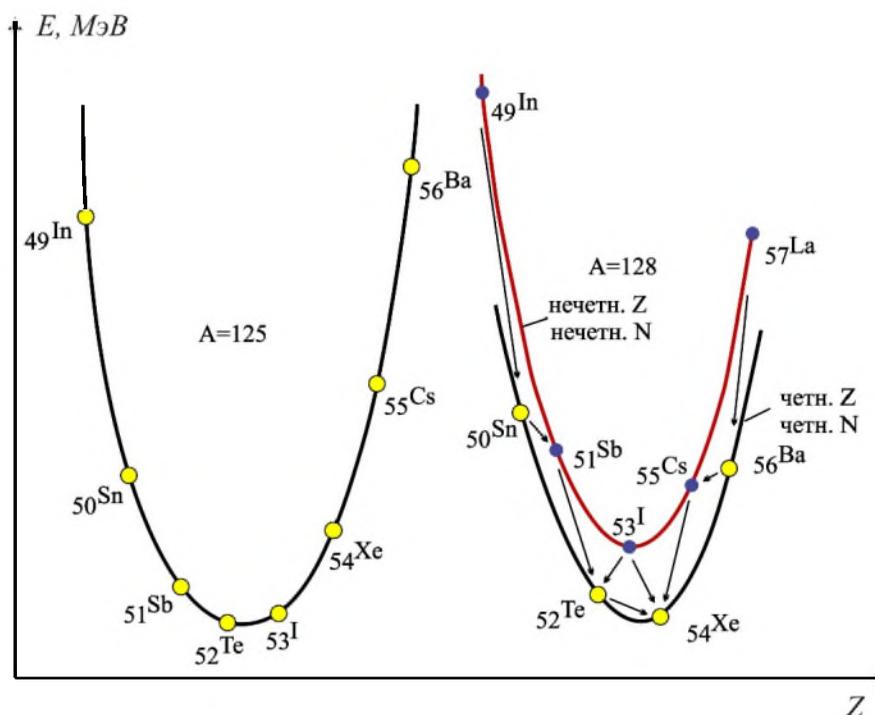


Рис. 35

Массовые параболы изобар с нечетным и четным массовым числом

Параболы изобар используются для исследования видов ядерных превращений, которым могут подвергаться ядра с данным A . Наиболее устойчивыми ядрами в данной совокупности изобар являются ядра, расположенные вблизи нижних точек парабол. Такие ядра обладают минимальной массой и максимальной энергией связи. На левой части рисунка 35 наиболее устойчивым является ядро ^{125}Te , расположенное рядом с минимумом массовой параболы. Ядра ^{125}In , ^{125}Sn , ^{125}Sb , расположенные на левой ветви параболы с нечетным A , подвержены β^- -распаду. Ядра ^{125}I , ^{125}Xe , ^{125}Cs , ^{125}Ba , расположенные на правой ветви этой параболы, подвержены β^+ -распаду или K -захвату. Схема таких превращений представлена на левой части рисунка 36.

Из вышесказанного следует, что в любом ряду изобар с нечетным A возможно существование только одного стабильного ядра. Соседние изобары всегда будут неустойчивы по отношению либо к β^- , либо к β^+ -распаду. Известны редкие исключения из этой закономерности: $^{113}_{48}\text{Cd} - ^{113}_{49}\text{In}$, $^{115}_{49}\text{In} - ^{115}_{50}\text{Sn}$ и $^{187}_{75}\text{Re} - ^{187}_{76}\text{Os}$. При этом пока не выяснено, не являются ли эти изобары радиоактивными нуклидами с очень большими периодами полураспада.

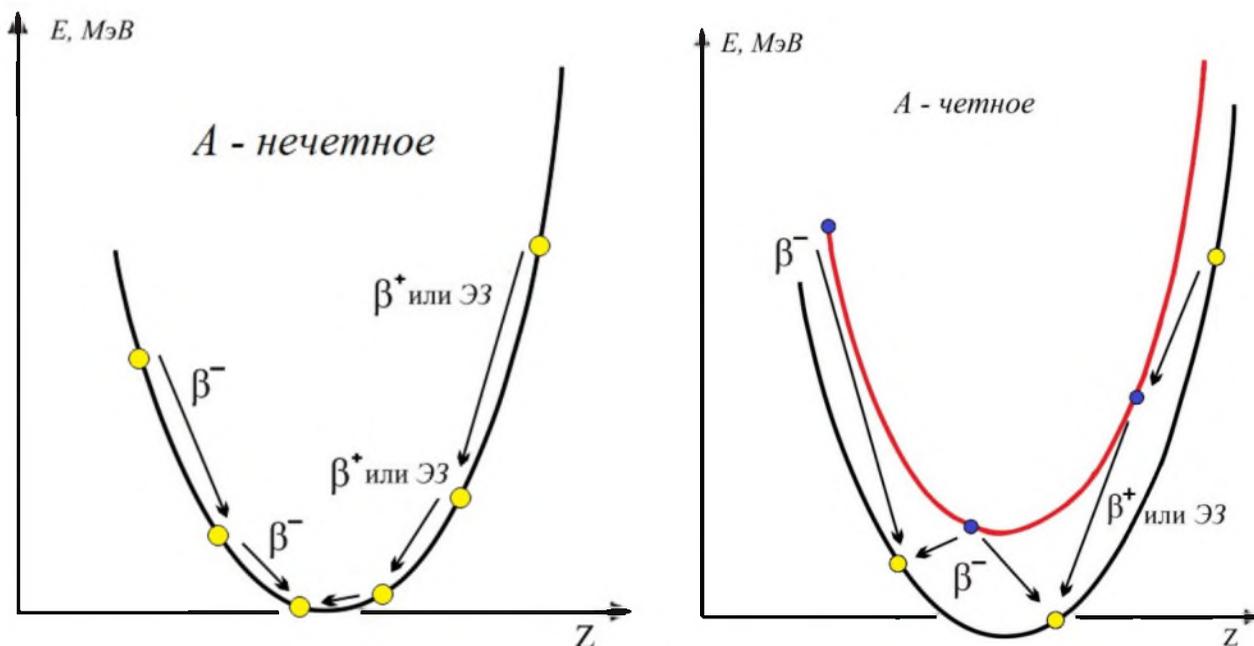


Рис. 36

Ядерные превращения в рядах изобар с нечетными и четными A

Ядра с четными массовыми числами могут последовательно превращаться из четно-четных в нечетно-нечетные, затем опять в четно-четные и т. д. (рис. 36, правая часть). В результате таких переходов могут образоваться два, а в редких случаях даже три устойчивых изобара. Например: $^{40}_{18}\text{Ar} - ^{40}_{19}\text{K} - ^{40}_{20}\text{Ca}$, $^{96}_{40}\text{Zr} - ^{96}_{42}\text{Mo} - ^{96}_{44}\text{Ru}$.

В представленных рядах изобар устойчивыми являются только четно-четные ядра. Так, в ряду $^{40}_{18}\text{Ar} - ^{40}_{19}\text{K} - ^{40}_{20}\text{Ca}$ стабильны только первый и третий нуклиды, а ^{40}K радиоактивен.

Рассмотренные закономерности были замечены в 1920-х гг. советским химиком С. А. Щукаревым⁵⁷ и окончательно сформулированы в 1934 г. Й. Маттаухом⁵⁸ в виде правила, получившего название *правило запрета Маттауха* (другое название — *правило запрета Маттауха — Щукарева*):

если два изобара отличаются по величине Z на 1, то один из них должен быть нестабильным

или

не может быть двух стабильных ядер, у которых массы одинаковы, а заряды различаются на 1.

Например, в рассмотренном ряду ${}_{18}^{40}\text{Ar} - {}_{19}^{40}\text{K} - {}_{20}^{40}\text{Ca}$ ядра ${}^{40}\text{Ar}$ и ${}^{40}\text{Ca}$ стабильны, поскольку их заряды различаются на 2. Ядро ${}^{40}\text{K}$ радиоактивно, так как заряд его ядра отличается от зарядов соседних изобар на 1.

Из правила Маттауха имеются исключения, о которых говорилось выше. Правило Маттауха имеет прикладное значение. Например, с помощью него можно объяснить отсутствие стабильных изотопов у элементов с порядковыми номерами 43 (технеций) и 61 (прометий). Соседними с технецием элементами Периодической системы являются Mo ($Z = 42$) и Ru ($Z = 44$). Молибден имеет 7 стабильных изотопов с массовыми числами 92, 94, 95, 96, 97, 98, 100. Рутений также имеет 7 стабильных изотопов с массовыми числами 96, 98, 99, 100, 101, 102, 104. Следовательно, в рядах изобар Mo–Tc–Ru с массовыми числами от 92 до 104 уже имеется либо один, либо 2 стабильных нуклида. Следовательно, соседний нуклид, которым всегда оказывается технеций, во всех случаях будет радиоактивен.

Аналогичная ситуация наблюдается с изотопами прометия. Неодим и самарий, расположенные в соседних клетках Периодической системы, представлены большим количеством стабильных изотопов с различными атомными массами. Таким образом, у прометия все изотопы с такими же массовыми числами оказываются радиоактивными.

С помощью правила Маттауха можно предсказать, будет ли данный нуклид радиоактивен.

Например, в рядах изобар: ${}_{55}^{138}\text{Ba} - {}_{56}^{138}\text{La} - {}_{57}^{138}\text{Pr}$; ${}_{70}^{176}\text{Yb} - {}_{71}^{176}\text{Lu} - {}_{72}^{176}\text{Hf}$ средний член ряда радио-

активен.

⁵⁷ Сергей Александрович Щукарев (27 июля 1893 г., Санкт-Петербург, Российская империя — 31 марта 1984 г., Ленинград, СССР) — русский, советский химик, педагог. Основное место в трудах занимает развитие и разработка фундаментальных научных проблем, связанных с Периодическим законом Д. И. Менделеева. Автор нового оригинального научного направления, представляющего синтез двух важнейших линий развития химии — Периодического закона и химической термодинамики.

⁵⁸ Йозеф Генрих Маттаух (21 ноября 1895 г., Острава, Чехия — 10 августа 1976 г., Клостернойбург, Австрия) — австрийский физик. Установил зависимость энергии связи ядер от четных и нечетных значений атомного номера, определил величину заряда электрона, сформулировал правило нестабильности изобар (правило Маттауха), усовершенствовал масс-спектрометр (масс-спектрометр Маттауха — Герцгога), внес значительный вклад в развитие масс-спектрологии.

Правило Маттауха имеет математическое подтверждение. Параметры ядра, расположенного у нижней точки параболы, можно определить, выполнив дифференцирование уравнения (44) по Z при постоянном A и приравняв производную нулю:

$$\frac{\partial M_{\text{я}}}{\partial Z} = 2\alpha Z + \beta = 0; \quad (48)$$

$$2\alpha Z = -\beta$$

$$Z = -\frac{\beta}{2\alpha}. \quad (49)$$

Подставим выражения для α и β (формула (47)) в (49):

$$Z = \frac{73,18}{2\left(\frac{0,585}{A^{1/3}} + \frac{72,4}{A}\right)}. \quad (50)$$

Преобразуем полученное выражение:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{73,18}{2\left(\frac{0,585A^{2/3} + 72,4}{A}\right)} = \frac{73,18A}{2(0,585A^{2/3} + 72,4)} = \\ &= \frac{A}{0,016A^{2/3} + 1,98} = \frac{A}{0,016A^{2/3} + 2}. \end{aligned} \quad (51)$$

С помощью формулы (51) можно определить наиболее устойчивое ядро в ряду изобар. Для легких ядер слагаемым $0,016A^{2/3}$ можно пренебречь, так как оно вносит небольшой вклад в общее выражение, и воспользоваться упрощенной формулой:

$$Z = \frac{A}{2}. \quad (52)$$

Закономерности, устанавливаемые выражениями (51) и (52), позволяют объяснить преобладание в плееде того или иного изотопа. Среди легких ядер наиболее устойчивыми, а следовательно, наиболее распространенными, являются ядра с четными Z и A , для которых выполняется условие $A = 2Z$. Действительно, согласно таблице распространенности изотопов, наиболее часто встречаются следующие легкие ядра: ${}^4_2\text{He}$, ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{32}_{16}\text{S}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$. По мере увеличения A , вклад слагаемого $0,016A^{2/3}$ становится более значительным, и центр тяжести наиболее устойчивых изотопов смещается в сторону более тяжелых ядер.

Пример. Какой нуклид будет наиболее устойчив в следующем ряду изобар:

$$Z = 62 (\text{Sm}), 63 (\text{Eu}), 64 (\text{Gd}) \text{ при } A = 152?$$

Поскольку ядра перечисленных изобар являются тяжелыми, воспользуемся формулой (51):

$$Z = \frac{A}{0,016A^{2/3} + 1,98} = \frac{152}{0,016 \cdot 152^{2/3} + 1,98} = 62,4 \approx 62 (\text{Sm}).$$

Действительно, как следует из таблицы 3, ^{152}Sm является самым распространенным изотопом в рассмотренном ряду, его доля в естественной изотопной смеси составляет 26,63%.

Следует отметить, что результаты, получаемые при вычислениях по формуле (51), не всегда точно совпадают с экспериментальными данными. Например, в ряду изобар: $^{125}_{52}\text{Te}$, $^{125}_{53}\text{I}$, $^{125}_{54}\text{Xe}$, согласно (51), наиболее устойчивым является ^{125}I , так как $Z = 52,5 \approx 53$. В действительности стабилен ^{125}Te , а ^{125}I неустойчив по отношению к захвату электрона. Для достижения согласия с экспериментальными данными необходимо вносить поправки. Тем не менее, несмотря на некоторые расхождения, формула (51) в целом отражает наблюдаемый характер распространенности изотопов легких и тяжелых ядер.

Глава IV

ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ

§ 1. Ядерно-физические характеристики изотопов

Изотопы являются ядрами одного химического элемента, поэтому они практически идентичны по своим физико-химическим свойствам. Однако ядерно-физические свойства изотопов могут существенно различаться. Это объясняется тем, что свойства ядер зависят от общего числа нуклонов. Наиболее близкими ядерными характеристиками должны обладать изобары, так как число нуклонов в таких ядрах одинаковое. Однако с возрастанием Z электростатическое взаимодействие между протонами увеличивается в такой степени, что ядерные свойства начинают сильно различаться даже у изобар.

Проиллюстрируем различие ядерных характеристик у изотопов.

1. *Радиус ядра* зависит от массового числа A : $R = 1,5 \cdot 10^{-15} \cdot A^{1/3}$. Следовательно, изотопы одного элемента имеют разные радиусы. Изменение радиуса приводит к возникновению *изотопического сдвига* линий в оптических спектрах.

2. *Энергия связи ядра* зависит от A (формула (36)). Соответственно, энергия связи нуклона в ядрах разных изотопов различна. Это отражается в зависимости $E_{\text{св./нуклон}} = f(A)$. Различия энергии связи нуклона у изотопов приводят к тому, что одни изотопы стабильны, другие радиоактивны.

Например: $T_{1/2} (^{14}\text{O}) = 72$ с, $T_{1/2} (^{15}\text{O}) = 2$ мин, ^{16}O — стабилен, $T_{1/2} (^{19}\text{O}) = 29,4$ с, $T_{1/2} (^{20}\text{O}) = 13,6$ с.

3. *Полный момент количества движения ядра (спин ядра)* зависит от A . При четном A спины ядер принимают целочисленные значения, при нечетном A — полуцелочисленные. Например: $J (^{15}\text{O}) = 1/2$, $J (^{16}\text{O}) = 0$, $J (^{17}\text{O}) = 5/2$, $J (^{18}\text{O}) = 0$.

Различия в величине ядерного спина влияют на макроскопические характеристики вещества. Например, изотоп ^4He ($J = 0$) при $T < 2,18$ К обладает сверхтекучестью, а изотоп ^3He ($J = 1/2$) этим свойством не обладает.

4. *Магнитный момент ядра* пропорционален спину ядра (формула (30)), поэтому величина магнитного момента зависит от A .

5. *Форма ядер* определяется спином ядра, поэтому *квадрупольный электрический момент ядра* зависит от A . Величина квадрупольного момента у изотопов будет разной. Например: ядро ^{20}Ne имеет форму сферы, так как $J (^{20}\text{Ne}) = 0$, тогда как форма ядра ^{21}Ne будет отличаться от сферической, поскольку $J (^{21}\text{Ne}) = 1/2$.

6. *Способность вступать в ядерные реакции* зависит от A . Одной из главных характеристик ядерной реакции является сечение реакции⁵⁹, величина которого зависит от ряда параметров, в том числе и от массового числа ядра-мишени.

⁵⁹ **Сечение ядерной реакции** — это вероятность события, которое заключается в том, что при бомбардировке ядра потоком частиц единичной интенсивности в единицу времени ядро-мишень испытает конкретное превращение.

Например, для изотопа ${}^6\text{Li}$ сечение реакции захвата тепловых (0,05 эВ) нейтронов составляет 940 барн, а для изотопа ${}^7\text{Li}$ — 0,045 барн. Ядро ${}^{238}\text{U}$ расщепляется только под действием быстрых нейтронов ($E > 1$ МэВ.) Сечение реакции деления 0,3 барн. Изотопное ядро ${}^{235}\text{U}$ делится под действием нейтронов любых энергий, причем с уменьшением энергии нейтронов сечение резко возрастает, достигая для тепловых нейтронов величины 582 барн.

§ 2. Классификация изотопных эффектов

Основные физические и химические свойства элемента определяются зарядом ядра. Изотопные ядра имеют одинаковый заряд, поэтому, на первый взгляд, они должны обладать одинаковыми физическими и химическими свойствами. Однако в физико-химических свойствах самих изотопов, а также химических соединений с различным изотопным составом имеются различия, получившие название *изотопных эффектов*.

Изотопные эффекты — это различия в физических и химических свойствах атомов и молекул, вызванные различным изотопным составом.

Следует отметить, что к изотопным эффектам не относятся различия в периодах полураспада изотопов, различия в энергии излучения и сечениях реакции захвата нейтронов.

Имеется несколько способов классификации изотопных эффектов.

Первый способ. Изотопные эффекты классифицируют в соответствии с областью, в которой они наблюдаются. Например: физические, химические, биологические, геологические, спектроскопические.

При **втором способе** классификации изотопные эффекты делят на две группы:

- 1) зависящие от массы (изотопные эффекты I рода);
- 2) не зависящие от массы (изотопные эффекты II рода).

Среди изотопных эффектов I рода различают явления двух типов:

а) явления, связанные с различиями в массах атомов и молекул. Примерами являются механические и электрические изотопные эффекты;

б) явления, связанные с различным распределением масс в молекуле. К ним относятся спектроскопические, кинетические и термодинамические изотопные эффекты.

К изотопным эффектам II рода относят магнитный изотопный эффект, эффект сверхтекучести и эффект сверхпроводимости.

§ 3. Изотопные эффекты I рода, связанные с различием масс

Изотопные эффекты I рода — это эффекты, обусловленные различиями масс изотопов одного и того же химического элемента. Для оценки степени проявления изотопных эффектов I рода используется параметр $\frac{M_2 - M_1}{M_2}$, где M_1 — масса легкого изотопа; M_2 — масса тяжелого изотопа. Для легких изотопов,

например H, D, T, отношение $\frac{\Delta M}{M_2}$ равно 0,5–0,7, с увеличением масс изотопов величина $\frac{\Delta M}{M_2}$ становится равной 0,01–0,03. Таким образом, изотопные эффекты

I рода в максимальной степени выражены у легких элементов (например, изотопов водорода). По мере увеличения массы изотопов степень проявления изотопных эффектов I рода ослабевает.

3.1. Механические изотопные эффекты

3.1.1. Диффузия газов

Средняя скорость теплового движения молекул газа (\bar{v}) обратно пропорциональна квадратному корню из их массы M :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (53)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Если газ состоит из молекул с различным изотопным составом, то, согласно формуле (53), средние скорости теплового движения легкой (масса M_1) и тяжелой (масса M_2) изотопных молекул различаются в $\sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$ раз. Таким образом,

молекулы газа, включающие легкий изотоп, движутся немного быстрее по сравнению с молекулами, содержащими тяжелый изотоп. Чем больше величина отношения масс тяжелой и легкой молекул, тем больше различие в скоростях их движения. Этот изотопный эффект положен в основу газодиффузионного метода разделения изотопов ^{238}U и ^{234}U в промышленности.

3.1.2. Распределение молекул газов в гравитационном поле Земли

Гравитационное поле Земли является механическим полем и вызывает механический изотопный эффект, связанный с различным распределением легких и тяжелых изотопных молекул газа в зависимости от высоты. Уменьшение давления газа с увеличением высоты подчиняется барометрической формуле:

$$p_h = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}, \quad (54)$$

где p_h и p_0 — давление газа на высоте h метров и у поверхности Земли; g — гравитационная постоянная; M — молярная масса газа; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Если имеется смесь газов с различным изотопным составом, то, согласно выражению (54), на данной высоте давление газа, содержащего легкий изотоп, всегда больше, чем давление газа с тяжелым изотопом. Зависимость отношения концентраций легких (c'_h) и тяжелых (c_h) молекул от высоты описывает уравнение

$$\frac{c'_h}{c_h} = \frac{c'_0}{c_0} e^{-\frac{((M-M')gh)}{RT}}, \quad (55)$$

где c'_h и c_h — концентрации легких и тяжелых молекул газа на высоте h соответственно; c'_0 и c_0 — концентрации легких и тяжелых молекул у поверхности Земли соответственно.

Из уравнения (55) следует, что степень обогащения газа легкими молекулами на высоте h зависит от разности молекулярных масс газов: чем значительно различаются массы, тем выше содержание легкого компонента на данной высоте.

3.1.3. Центрифугирование газов

Центрифуга — это устройство, использующее центробежное поле сил для разделения компонентов с различными плотностями. Одной из разновидностей центрифуг являются газовые центрифуги, способные разделять газы по их молекулярной массе. Газовая центрифуга представляет собой полый ротор, заполненный смесью разделяемых газов, вращающийся вокруг своей оси. При вращении ротора со скоростью, в несколько раз превышающей среднюю скорость теплового движения молекул газов, смесь газов также начинает вращаться со скоростью, равной скорости вращения ротора. В результате в системе устанавливается равновесное радиальное распределение давлений газов в соответствии с законом Больцмана:

$$P_i(r) = P_i(0) \cdot e^{\left(\frac{M_i \omega^2 r^2}{2RT}\right)}, \quad (56)$$

где M_i — молекулярная масса каждого газа; ω — угловая скорость вращения центрифуги; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; $P_i(0)$ и $P_i(r)$ — давление каждого газа на оси вращения ротора и на расстоянии r от оси; $r = r/L$ — приведенный радиус ротора; L — радиус ротора.

Согласно формуле (56), вдоль радиуса ротора возникает градиент концентраций газов, зависящий от их молекулярных масс. Под влиянием центробежной силы более тяжелые частицы концентрируются у периферии, а более легкие — у оси ротора.

Если в центрифугу поместить газ, содержащий молекулы с различным изотопным составом, то отношение концентраций легкого и тяжелого компонентов на расстоянии r от оси ротора зависит от разности молекулярных масс и определяется уравнением

$$\frac{c'_r}{c_r} = \frac{c'_0}{c_0} e^{\left(\frac{(M-M')(\omega r)^2}{2RT}\right)}, \quad (57)$$

где c'_r и c_r — концентрации легких и тяжелых молекул газа на расстоянии r соответственно; c'_0 и c_0 — концентрации легких и тяжелых молекул газа на оси ротора соответственно; M' и M — молекулярные массы легких и тяжелых молекул газа соответственно.

Чем больше разность молекулярных масс газов, тем в большей степени будет выражено обогащение газовой смеси легкой компонентой в области возле

ротора. Эффект возникновения градиента давлений газов с разными молекулярными массами в газовой центрифуге положен в основу промышленного способа разделения изотопов ^{238}U и ^{234}U .

3.1.4. Движение ионов в электрических и магнитных полях

При движении ионов в электрических или магнитных полях наблюдается эффект искривления траектории движения иона относительно прямолинейной, наблюдаемой в отсутствии поля. При этом степень искривления траектории зависит от массы иона. Если ион имеет заряд q и движется под действием электрического поля E со скоростью v , то отклонение траектории определяется уравнением

$$X = k \frac{Eq}{mv^2}, \quad (58)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Величина отклонения, вызванного магнитным полем напряженностью H , равна

$$Y = k \frac{Hq}{mv}, \quad (59)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Из уравнений (58) и (59) следует, что при условии равенства скоростей и зарядов ионов, легкие изотопы отклоняются от исходного направления в большей степени по сравнению с тяжелыми. Данный эффект применяется для разделения изотопных ионов в электрических и магнитных полях.

3.1.5. Другие механические изотопные эффекты

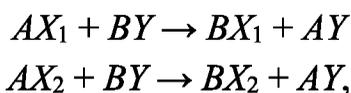
Поскольку различные формы движения молекул зависят от их массы, следует ожидать существования изотопных эффектов в скоростях испарения, конденсации, растворения и кристаллизации. Действительно, при выпаривании воды, содержащей молекулы H_2O и D_2O , жидкая фаза обогащается тяжелыми молекулами D_2O , а газообразная фаза — легкими молекулами H_2O .

§ 4. Изотопные эффекты I рода, связанные с различным распределением масс в молекулах

4.1. Изотопные эффекты в химическом равновесии

Одной из основных характеристик проявления химических различий между изотопными молекулами является различие между константами равновесия для одной и той же химической реакции, в которой принимают участие молекулы, отличающиеся изотопным составом.

Рассмотрим следующие химические равновесия:



где X_1 и X_2 — различные изотопы.

Выражения для констант равновесия реакций можно записать в виде

$$k_1 = \frac{[BX_1][AY]}{[AX_1][BY]},$$

$$k_2 = \frac{[BX_2][AY]}{[AX_2][BY]}.$$

Если атомы X_1 и X_2 идентичны, то $k_1 = k_2$. В этом случае изотопный эффект отсутствует. В случае изотопных молекул $k_1 \neq k_2$. Величина изотопного эффекта равна отношению констант $\frac{k_2}{k_1} \neq 1$.

Рассмотрим реакцию изотопного обмена:



Константа равновесия этой реакции определяется выражением

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{[BX_2][AY][AX_1][BY]}{[AX_2][BY][BX_1][AY]} = \frac{[BX_2][AX_1]}{[AX_2][BX_1]} = K_p. \quad (61)$$

Определим величину константы равновесия расчетным способом с помощью химической и статистической термодинамики. В рамках химической термодинамики константа равновесия связана с изменением свободной энергии Гиббса (ΔG) следующим уравнением:

$$\Delta G = -RT \ln K_p. \quad (62)$$

Изменение свободной энергии Гиббса определяется законом Гесса:

$$\Delta G = \sum (n_i G_i)_{\text{продуктов}} - \sum (n_i G_i)_{\text{исходных веществ}}, \quad (63)$$

где n_i — число моль i -го компонента, участвующего в реакции.

Величину свободной энергии Гиббса получают из статистической термодинамики:

$$G = -RT \ln Q. \quad (64)$$

где Q — полная статистическая сумма по состояниям молекулы.

Величину Q определяют из выражения

$$Q = \sum_{i=1}^n g_i e^{-\epsilon_i/kT},$$

где ϵ_i — энергия i -го квантового уровня молекулы; k — постоянная Больцмана; g_i — статистический вес i -го энергетического уровня. Суммирование распространяется на все возможные энергетические уровни.

Найдем ΔG для реакции (60) в соответствии с формулой (63):

$$\Delta G = G(BX_2) + G(AX_1) - G(BX_1) - G(AX_2). \quad (65)$$

Для каждого компонента системы заменим G выражением (64):

$$\begin{aligned}\Delta G &= -RT \ln Q(BX_2) - RT \ln Q(AX_1) + RT \ln Q(BX_1) + RT \ln Q(AX_2) = -RT(\ln Q(BX_2) + \\ &+ \ln Q(AX_1) - \ln Q(BX_1) - \ln Q(AX_2)) = -RT(\ln Q(BX_2) \cdot Q(AX_1) - (\ln Q(BX_1) + \\ &+ \ln Q(AX_2))) = -RT(\ln Q(BX_2) \cdot Q(AX_1) - (\ln Q(BX_1) \cdot Q(AX_2))) = \\ &= -RT \ln(Q(BX_2) \cdot Q(AX_1)/Q(BX_1) \cdot Q(AX_2)) = -RT \ln K_p.\end{aligned}$$

K_p можно выразить через произведение полных статистических сумм:

$$K_p = Q(BX_2) \cdot Q(AX_1)/Q(BX_1) \cdot Q(AX_2). \quad (66)$$

Полные статистические суммы включают в себя частные статистические суммы, связанные с различными видами движения в молекуле: поступательным, электронным, колебательным, вращательным и ядерным спином. Все виды движения в молекуле взаимосвязаны, однако для упрощения вычислений их трактуют как независимые. Это позволяет представить полную статистическую сумму произведением частных статистических сумм:

$$Q = Q_{\text{поступ.}} \cdot Q_{\text{электр.}} \cdot Q_{\text{колеб.}} \cdot Q_{\text{вращ.}} \cdot Q_{\text{ядерное}}. \quad (67)$$

Статистическая сумма, связанная с поступательным движением, выражается уравнением

$$Q_{\text{поступ.}} = \frac{(2\pi M k T)^{3/2}}{h^3} V, \quad (68)$$

где M — молекулярная масса; h — постоянная Планка; V — объем системы.

Статистическая сумма, связанная с вращательным движением, равна

$$Q_{\text{вращ.}} = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma h^3}, \quad (69)$$

где A, B, C — главные моменты инерции частицы; σ — число симметрии, показывающее, сколько раз молекула совмещается с собой при повороте на 360° .

Статистическая сумма, связанная с колебательным движением, равна

$$Q_{\text{колеб.}} = \prod_i^{3n-6} e^{-\frac{1}{2} h\nu_i/kT} (1 - e^{h\nu_i/kT})^{-1}, \quad (70)$$

где n — число атомов в молекуле; ν_i — частота колебания для i -го уровня.

В рассматриваемой реакции обмена участвуют однопипные изотопные молекулы, для которых электронные и ядерные статистические суммы равны между собой. Следовательно, в выражении (61) они сокращаются. Остаются статистические суммы, связанные с поступательным, вращательным и колебательным движениями. Подстановка соответствующих формул в (67) и выполнение ряда сложных математических преобразований дают конечное выражение для константы равновесия реакции изотопного обмена:

$$K_p = \frac{\sigma_{AX_1} f_A}{\sigma_{AX_2} f_B}, \quad (71)$$

где $f = \prod_i^{3n-6} \frac{u_i}{u_i'} \frac{1 - \exp(-u_i')}{1 - \exp(-u_i)} \exp\left(\frac{u_i' - u_i}{2}\right)$, $(3n - 6)$ — число колебательных степеней свободы для нелинейной молекулы, содержащей n атомов, u_i — функция, связанная с частотами колебаний молекулы выражением $u_i = hv_i/kT$, u_i — тяжелый изотоп, u_i' — легкий изотоп.

Примечание: общее число степеней свободы, которыми обладает молекула, состоящая из n атомов, равно $3n$. Из них 3 степени свободы относятся к поступательному движению молекулы (вдоль направлений x , y и z), 3 степени свободы относятся к вращательному движению вокруг осей, проходящих через центр тяжести молекулы. Для двухатомных молекул таких осей всего 2 — оси y и z . Вращение вокруг оси x , проходящей через ядра атомов, не рассматривается, так как оно не приводит к изменению положения молекулы в пространстве и ее энергии. Следовательно, число степеней свободы, приходящихся на колебательное движение двухатомной молекулы, равно $3n - 5$. Для многоатомных нелинейных молекул рассматривается вращение вокруг всех трех осей, поэтому число степеней свободы, приходящихся на колебательное движение, равно $3n - 6$.

Если в изотопном обмене принимают участие двухатомные молекулы, то выражение для K_p принимает вид

$$K_p = \left[\frac{u_2}{u_1} \cdot \frac{1 - e^{-u_1}}{1 - e^{-u_2}} \right]_{AX} \left[\frac{u_1}{u_2} \cdot \frac{1 - e^{-u_2}}{1 - e^{-u_1}} \right]_{BX} \cdot e^{-\frac{1}{kT} \{ (\epsilon_{0,AX_2} - \epsilon_{0,BX_1}) - (\epsilon_{0,AX_1} - \epsilon_{0,BX_2}) \}}. \quad (72)$$

После преобразования показателя экспоненциального множителя получают функцию:

$$K_p = \left[\frac{u_2}{u_1} \cdot \frac{1 - e^{-u_1}}{1 - e^{-u_2}} \right]_{AX} \left[\frac{u_1}{u_2} \cdot \frac{1 - e^{-u_2}}{1 - e^{-u_1}} \right]_{BX} \cdot e^{-\frac{1}{kT} (\epsilon_{0,конечн.} - \epsilon_{0,начальн.})} = \\ = \left[\frac{u_2}{u_1} \cdot \frac{1 - e^{-u_1}}{1 - e^{-u_2}} \right]_{AX} \left[\frac{u_1}{u_2} \cdot \frac{1 - e^{-u_2}}{1 - e^{-u_1}} \right]_{BX} e^{\frac{\Delta\epsilon_0}{kT}}. \quad (73)$$

В формуле (73) $\Delta\epsilon_0$ представляет собой разность нулевых колебательных энергий конечных и начальных продуктов реакции. Следовательно, *изотопный эффект химического равновесия связан с колебательным движением молекул.*

Чтобы вычислить константу равновесия реакции изотопного обмена по формуле (73), достаточно знать частоты колебаний связей $A-X_1$, $A-X_2$, $B-X_1$ и $B-X_2$ при данной температуре. Эти сведения получают из спектров.

Выявим влияние массы изотопов на величину изотопного эффекта константы равновесия. Энергетический колебательный спектр двухатомной молекулы, совершающей гармонические колебания, описывается следующим выражением:

$$\epsilon = \left(n + \frac{1}{2} \right) hv, \quad (74)$$

где n — квантовое число ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$); v — линейная частота колебаний.

Линейная частота колебаний связана с массами атомов, образующих молекулу, а также с упругими характеристиками молекулы:

$$\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (75)$$

где μ — приведенная масса молекулы $\left(\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)$, m_1 и m_2 — массы легкого и тяжелого атомов соответственно; k — силовая константа, характеризующая упругие свойства молекулы.

При $n = 0$ молекула находится в основном («нулевом») энергетическом состоянии и совершает «нулевые» колебания с частотой, зависящей от приведенной массы атомов (рис. 37):

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu = \frac{h}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (76)$$

Исходя из вышесказанного, можно сделать следующие выводы:

1. Изотопный эффект химического равновесия имеет квантовую природу.
2. Причина возникновения изотопного эффекта химического равновесия обусловлена разностью энергий нулевых колебаний продуктов реакции и исходных веществ, отличающихся изотопным составом.

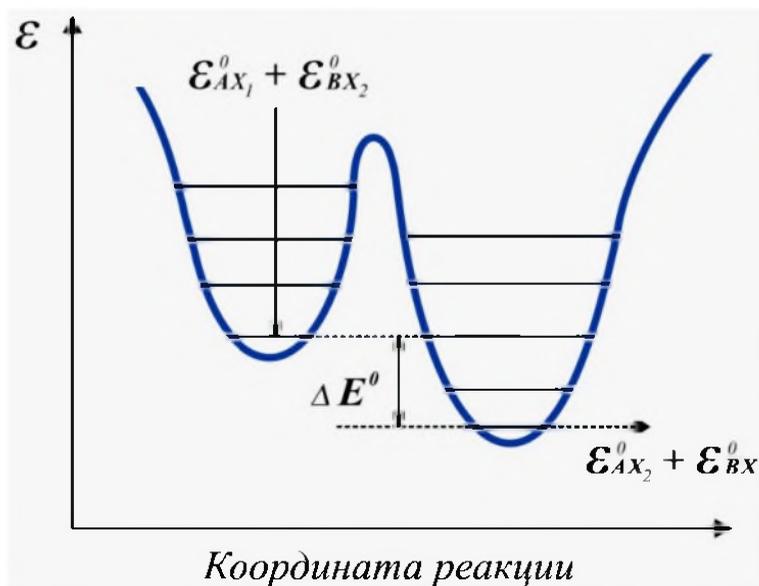


Рис. 37

Нулевые колебания изотопных молекул

3. Величина разности нулевых энергий определяется различием масс изотопных молекул. Молекула с большей массой имеет меньшую колебательную энергию и наоборот. Это приводит к тому, что изотопный эффект уменьшается с увеличением массы изотопов, как показано в таблице 4.

Влияние массы изотопов на величину изотопного эффекта химического равновесия

Реакция	$K_{\text{равн.}}$ (теоретическая)
$\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$	3,33
$\text{H}_2 + \text{T}_2 \rightleftharpoons 2\text{HT}$	2,56
$\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HDO}$	3,27
$\text{HT} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HTO} + \text{H}_2$	6,26
$^{15}\text{NH}_3(\text{r}) + ^{14}\text{NH}_4(\text{ж})^+ \rightleftharpoons ^{14}\text{NH}_3(\text{r}) + ^{14}\text{NH}_4(\text{ж})^+$	1,035
$^{37}\text{ClO}_3^- + ^{35}\text{ClO}_4^- \rightleftharpoons ^{35}\text{ClO}_3^- + ^{37}\text{ClO}_4^-$	1,035
$^{127}\text{I}^{131}\text{I} + ^{127}\text{IO}_3^- \rightleftharpoons ^{127}\text{I}^{127}\text{I} + ^{131}\text{IO}_3^-$	1,005

4. Тяжелый изотоп обогащает изотопную молекулу с более прочной химической связью.

5. Тяжелый изотоп обычно концентрируется в более крупных молекулах. Например, если есть выбор между сульфат- и сульфит-ионами, то изотоп ^{18}O будет концентрироваться в форме сульфат ионов.

6. Тяжелый изотоп концентрируется в соединении с более высокой степенью окисления. Например, среди соединений SO_2 , SO_3 и SO_4^{2-} изотопом ^{18}O в наибольшей степени будет обогащен сульфат-ион.

§ 5. Кинетические изотопные эффекты

Под кинетическими изотопными эффектами понимают различия в скорости одной и той же химической реакции, возникающие при замене одного изотопа на другой. Например: $A_1 + B \rightarrow C$ и $A_2 + B \rightarrow C$, где A_1 — легкий изотоп, A_2 — тяжелый.

Критерием, служащим для оценки кинетических изотопных эффектов, является отношение констант скоростей химической реакции с участием легкого и тяжелого изотопов одного и того же элемента:

$$k = \frac{k_1}{k_2},$$

где k_1 и k_2 — константы скорости химической реакции с участием легкого и тяжелого изотопов одного и того же элемента, соответственно. Отличие k от 1 указывает на наличие изотопного эффекта.

Впервые кинетический изотопный эффект был обнаружен при электролизе воды: скорость разложения легкой воды в несколько раз превышала скорость разложения тяжелой воды. Данный эффект положен в основу промышленного производства тяжелой воды электролитическим методом.

5.1. Классификация кинетических изотопных эффектов

Кинетические изотопные эффекты можно классифицировать различными способами, исходя из следующих принципов:

1) участия изотопного атома в связи, разрываемой при химической реакции (первичные и вторичные изотопные кинетические эффекты);

2) количества молекул, принимающих участие в химической реакции (межмолекулярные и внутримолекулярные изотопные кинетические эффекты).

Первичные изотопные кинетические эффекты наблюдаются в том случае, когда определяющая скорость реакции стадия реакции связана с разрывом или образованием химической связи в молекуле с участием данного изотопа.

Например, $Y-A-X_1+B \rightarrow AY+BX_1$ и $Y-A-X_2+B \rightarrow AY+BX_2$.

Вторичные изотопные кинетические эффекты наблюдаются, когда в стадии, определяющей скорость реакции, исследуемый изотоп не принимает участия.

Например, $Y-A-X_1+B \rightarrow AX_1+BY$ и $Y-A-X_2+B \rightarrow AX_2+BY$.

Вторичные изотопные эффекты выражены примерно в 10 раз слабее, чем первичные.

Если в реакции участвуют несколько молекул, то наблюдаются *межмолекулярные кинетические изотопные эффекты*, которые проявляются в различии скорости одной и той же химической реакции с изотопными молекулами. Межмолекулярные изотопные эффекты также могут быть первичными и вторичными.

Например, первичный межмолекулярный изотопный эффект:



вторичный межмолекулярный изотопный эффект:



Внутримолекулярные кинетические изотопные эффекты проявляются в различии скоростей реакций, протекающих с участием функциональных групп одной и той же молекулы, имеющих различный изотопный состав. Внутримолекулярные изотопные эффекты бывают первичными и вторичными.

Различают *нормальный* и *обратный* кинетические изотопные эффекты.

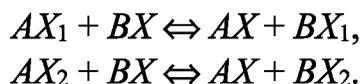
Нормальный изотопный кинетический эффект наблюдается в том случае, если скорость химических реакций с участием легких изотопных молекул превышает скорость реакций с участием тяжелых изотопных молекул. В этом случае константа скорости химической реакции с участием легкого изотопа больше константы скорости реакции с участием тяжелого изотопа, т. е. $k_1 > k_2$, отношение $k_1/k_2 > 1$.

Обратный изотопный кинетический эффект наблюдается, когда скорость реакций с участием тяжелых молекул превышает скорость реакций с легкими молекулами, т. е. $k_1 < k_2$, отношение $k_1/k_2 < 1$.

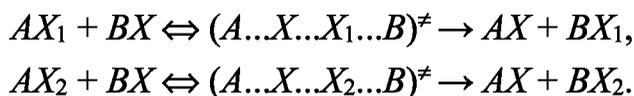
Изотопный кинетический эффект растворителя проявляется в зависимости скорости химической реакции от природы растворителя. Например, скорость одной и той же реакции в легкой и тяжелой воде различается. Отношение скорости реакции в легкой воде к скорости реакции в тяжелой воде ($v(\text{H}_2\text{O})/v(\text{D}_2\text{O})$) является количественным выражением изотопного эффекта растворителя. Например, скорость переноса электрона между ионами Fe (II) и Fe (III) в среде H_2O в 2 раза выше, чем в среде D_2O .

5.2. Теория кинетических изотопных эффектов

Рассмотрим реакции между одним и тем же реагентом BX и изотопными молекулами AX_1 и AX_2 :



С точки зрения теории активированного комплекса, протекание химических реакций осуществляется через промежуточную стадию, соответствующую образованию активированного комплекса с последующей его диссоциацией, приводящей к образованию продуктов реакции:



Основное уравнение теории активированного комплекса (уравнение Эйринга) связывает константу скорости химической реакции с константой равновесия образования активированного комплекса:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} K_p^\ddagger,$$

где k_B — константа Больцмана; h — постоянная Планка; K_p^\ddagger — константа равновесия реакции образования активированного комплекса.

Константу равновесия реакции образования активированного комплекса можно выразить через полные статистические суммы участвующих веществ:

$$K_p^\ddagger = \frac{k_B T \cdot Q[A\dots X\dots X_1\dots B]^\ddagger}{h \cdot Q[AX_1]Q[BX]} e^{\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right)}. \quad (77)$$

где $Q[A\dots X\dots X_1\dots B]^\ddagger$ — полная статистическая сумма по состояниям активированного комплекса; $Q[AX_1]$ и $Q[BX]$ — суммы по состояниям реагентов; E_0^\ddagger — энергия активации реакции образования комплекса, которая представляет собой разность между энергиями нулевых колебаний активированного комплекса и реагентов.

Полные статистические суммы представляют собой произведение сомножителей, соответствующих отдельным видам движения молекул: поступательному, электронному, вращательному и колебательному. Поскольку изотопный эффект скорости химической реакции определяется отношением констант скоростей, верно выражение

$$\frac{k_1'}{k_2} = \frac{k_B T h K_{p1}^\ddagger}{h k_B T K_{p2}^\ddagger} = \frac{K_{p1}^\ddagger}{K_{p2}^\ddagger}. \quad (78)$$

Таким образом, величина кинетического изотопного эффекта определяется отношением констант равновесия реакций образования активированных комплексов.

Выявим параметры, от которых зависят константы образования активированных комплексов. Заменяем в выражении (78) $K_{p_1}^\ddagger$ и $K_{p_2}^\ddagger$ полными статистическими суммами активированных комплексов и реагентов:

$$\begin{aligned} \frac{k_1'}{k_2} &= \frac{K_{p_1}^\ddagger}{K_{p_2}^\ddagger} = \frac{Q[A\dots X\dots X_1\dots B]^\ddagger Q[AX_2]Q[BX]}{Q[AX_1]Q[BX]Q[A\dots X\dots X_2\dots B]^\ddagger} = \\ &= \frac{Q[A\dots X\dots X_1\dots B]^\ddagger Q[AX_2]}{Q[A\dots X\dots X_2\dots B]^\ddagger Q[AX_1]} \end{aligned} \quad (79)$$

Выражение для изотопного эффекта скорости химической реакции, полученное после замены полных статистических сумм частными статистическими суммами и преобразований, выглядит следующим образом:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{u_1^0}{u_2^0} \prod_i \frac{u_{i_1}^0}{u_{i_2}^0} \exp\left(\frac{u_{i_2}^0 - u_{i_1}^0}{2}\right) \frac{1 - \exp(u_{i_2}^0)}{1 - \exp(u_{i_1}^0)} \prod_i \left[\frac{u_{i_2}^0}{u_{i_1}^0} \frac{1 - \exp(u_{i_1}^0)}{1 - \exp(u_{i_2}^0)} \exp\left(\frac{u_{i_1}^0 - u_{i_2}^0}{2}\right) \right], \quad (80)$$

где $u_i = h\nu_i/kT$; u_i^0 — функции, связанные с нулевыми колебательными частотами изотопных активированных комплексов; u_{i_1} и u_{i_2} — функции, связанные с нулевыми колебательными частотами изотопных молекул AX_2 и AX_1 .

В выражении (80) можно выделить 2 части: первая относится к колебаниям активированных изотопных комплексов, вторая часть относится к колебаниям изотопных молекул AX_1 и AX_2 . Число степеней свободы колебательного движения реагентов равно $3n - 6$, а для активированного комплекса $3n - 7$, так как одна колебательная степень свободы заменена на поступательное движение (колебание, которое приводит к распаду комплекса, не учитывается в колебательной сумме). Исключением является линейный активированный комплекс, для которого число степеней свободы равно $(3n - 6)$.

Выявим зависимость кинетических изотопных эффектов от масс изотопов. Поскольку колебательные частоты молекул связаны с приведенными массами молекул, то выражение (80) можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned} \frac{k_1}{k_2} &= \frac{\sigma_1 \sigma_2^\ddagger}{\sigma_2 \sigma_1^\ddagger} \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} \left[1 + \sum_i \varphi\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)^\ddagger - \sum_i \varphi\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right] = \\ &= \frac{\sigma_1 \sigma_2^\ddagger}{\sigma_2 \sigma_1^\ddagger} \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} [1 + \Delta\varepsilon_0^\ddagger - \Delta\varepsilon_0], \end{aligned} \quad (81)$$

где σ — числа симметрии (порядок оси симметрии) реагирующих молекул и активированных комплексов; μ — приведенная масса атомов, образующих ту связь в активированном комплексе, разрыв которой определяет скорость реакции.

Из выражения (81) следует, что *кинетические межмолекулярные изотопные эффекты определяются изменениями колебательных частот при переходе от реагентов к связанному переходному состоянию, т. е. изменением энергии активации реакций с участием легких и тяжелых молекул.*

На рисунке 38 показаны нулевые колебательные энергии молекул, содержащих изотопы дейтерия и протия, а также нулевые колебательные энергии соответствующих активированных комплексов.

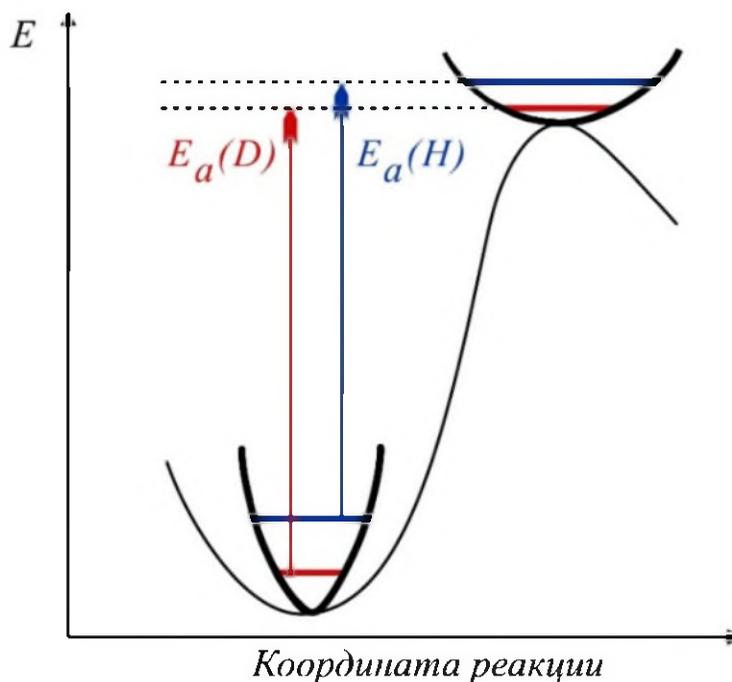


Рис. 38

Нормальный кинетический изотопный эффект

Тяжелый изотоп в соединениях обычно связан прочнее по сравнению с легким изотопом. Следовательно, активированный комплекс, включающий тяжелый изотоп, связан прочнее, чем активированный комплекс с легким изотопом. Это приводит к тому, что энергия нулевых колебаний тяжелого активированного комплекса меньше соответствующей энергии для легкого комплекса. В результате, энергия активации химической реакции с участием тяжелого изотопа оказывается выше энергии активации реакции с участием легкого изотопа. По этой причине реакции с участием легких изотопов, как правило, протекают быстрее. Степень выраженности кинетического изотопного эффекта определяется разностью энергий активации реакций с участием изотопных молекул: $\Delta\epsilon_0^\ddagger - \Delta\epsilon_0$.

Анализ выражения (81) приводит к следующим выводам:

- 1) *величина первичного межмолекулярного кинетического изотопного эффекта зависит от температуры.* При повышении температуры данный кинетический изотопный эффект исчезает;
- 2) *величина первичного межмолекулярного кинетического изотопного эффекта зависит от масс изотопов.* Увеличение масс приводит к уменьшению величины эффекта. В наибольшей степени кинетические изотопные эффекты выражены для легких элементов.

В таблице 5 представлены результаты вычислений максимальных значений первичных межмолекулярных кинетических изотопных эффектов при 25°C для изотопов с различными массами.

Максимальные кинетические изотопные эффекты при 25°C

Изо-топы	H/D	H/T	¹⁰ B/ ¹¹ B	¹² C/ ¹³ C	¹² C/ ¹⁴ C	¹⁴ N/ ¹⁵ N	³¹ P/ ³² P	⁴⁰ Ca/ ⁴⁵ Ca	¹²⁷ I/ ¹³¹ I
$\frac{k_1}{k_2}$	18	60	1,03	1,25	1,50	1,14	1,02	1,08	1,02

Для оценки внутримолекулярных изотопных эффектов можно получить простое выражение. Поскольку при внутримолекулярных реакциях реагирующие молекулы одинаковы, то изотопный эффект может быть обусловлен только разрывом связей в активированном комплексе. Следовательно:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{v_2^\ddagger}{v_1^\ddagger} = \sqrt{\frac{\mu_{M_1^\ddagger}}{\mu_{M_2^\ddagger}}},$$

где μ — приведенная масса активированного комплекса, которая вычисляется из масс изотопного атома и остатка активированного комплекса, участвующих в образовании связи, разрыв которой определяет скорость реакции. В отличие от межмолекулярных изотопных эффектов, величина внутримолекулярных изотопных эффектов не зависит от температуры.

§ 6. Термодинамические изотопные эффекты

Термодинамические изотопные эффекты проявляются в различном распределении изотопов одного и того же химического элемента между различными фазами или химическими формами, находящимися в состоянии термодинамического равновесия. Например, если рассматривать распределение изотопов ¹⁴N и ¹⁵N между газообразным аммиаком и водным раствором NH₄OH, то окажется, что газовая фаза обогащена легким изотопом азота, а жидкая — тяжелым. Результатом является отличие константы равновесия от 1:



$$K_p = 1,035.$$

6.1. Изотопный эффект давления пара

Изотопный эффект давления пара проявляется в том, что изотопный состав двух фаз — жидкой и газообразной, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, различается. Жидкая фаза обычно обогащается тяжелым изотопом, газообразная — легким. Различия изотопного состава обусловлены различной летучестью изотопных молекул. Величина изотопного эффекта давления пара выражается как $\ln \frac{p_1}{p_2}$, где p_1 — давление пара легкого изотопа; p_2 — давление пара тяжелого изотопа.

Различают нормальный и обратный изотопные эффекты давления пара. Нормальный изотопный эффект наблюдается в тех случаях, когда легкая изотопная молекула обладает большей летучестью по сравнению с тяжелой молекулой. В этом случае $\ln p_1/p_2 > 0$. Например: $p(^{20}\text{Ne}) > p(^{22}\text{Ne})$; $p(\text{B}^{35}\text{Cl}_3) > p(\text{B}^{37}\text{Cl}_3)$.

Обратный изотопный эффект давления пара наблюдается, если большей летучестью обладает тяжелая молекула, поэтому $\ln p_1/p_2 < 0$.

Например, $p(^{11}\text{BF}_3) > p(^{10}\text{BF}_3)$, $p(^{11}\text{BCl}_3) > p(^{10}\text{BCl}_3)$.

Направление изотопного эффекта, т. е. изотопного обогащения данной фазы, зависит от температуры и может меняться при изменении температуры.

Например, $p(\text{H}_2\text{O}) > p(\text{D}_2\text{O})$ при $t < 220^\circ\text{C}$; $p(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{D}_2\text{O})$ при $t = 220^\circ\text{C}$; $p(\text{H}_2\text{O}) < p(\text{D}_2\text{O})$ при $t > 220^\circ\text{C}$. Температура, при которой давления паров изотопных молекул одинаковы, называется температурой обращения.

Рассмотрим факторы, определяющие изотопный эффект давления пара. Процесс перераспределения изотопов между жидкой и газообразной фазами может быть описан следующим уравнением:

$$X_{1\text{ж}} + X_{2\text{п}} = X_{2\text{ж}} + X_{1\text{п}},$$

где X_1 и X_2 обозначают легкую и тяжелую изотопные молекулы соответственно.

Выражение для константы равновесия имеет вид

$$K_p = \frac{Q[X_{2\text{ж}}]Q[X_{1\text{п}}]}{Q[X_{1\text{ж}}]Q[X_{2\text{п}}]} = \frac{Q_{\text{ж}}}{Q_{\text{п}}},$$

где Q — полные статистические суммы по состояниям реагентов.

При вычислении полных статистических сумм иногда разделяют виды движения молекул на 2 группы. Первую группу так называемых *внешних движений* составляют поступательное и вращательное движения молекул. Эти виды движения характеризуются низкими частотами и низкими энергиями. Обозначим частоты поступательного и вращательного движений $\nu_{\text{п+в}}$. Ко второй группе так называемых *внутренних движений* относят колебательное движение атомов в молекулах. Колебания характеризуются высокой частотой и, соответственно, высокой энергией. Обозначим частоту колебательного движения $\nu_{\text{к}}$.

С учетом различных видов движений выражение для $\ln K_p$ можно представить следующим образом:

$$\ln K_p \approx \ln \alpha = \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{1}{24} \left(\frac{hc}{kT} \right)^2 \left[\sum_{\text{п+в}} (\nu_{1\text{п+в}}^2 - \nu_{2\text{п+в}}^2) \right] - \frac{1}{2} \frac{hc}{kT} \sum_{\text{к}} (\Delta \nu_1 - \Delta \nu_2), \quad (82)$$

где $\Delta \nu_1 = \nu_{1\text{п}} - \nu_{1\text{ж}}$, $\Delta \nu_2 = \nu_{2\text{п}} - \nu_{2\text{ж}}$.

Из уравнения (82) следует, что в величину изотопного эффекта давления пара вносят вклад различные виды движения молекулы. Поступательное и вращательное движения, входящие в первое слагаемое, всегда будут работать в направлении нормального изотопного эффекта, так как в этом случае частоты для легкой молекулы всегда больше, чем для тяжелой $\nu_1 > \nu_2$. Следовательно, для моноатомных веществ, обладающих только поступательным движением, всегда будет наблюдаться нормальный изотопный эффект давления пара. Например, аргон, гелий, неон и т. д. Второе слагаемое отражает вклад колебательного движения в величину изотопного эффекта. Это слагаемое работает в направлении обратного изотопного эффекта, поскольку при переходе молекулы из газообразной фазы в жидкую колебательные частоты сдвигаются в область более низких значений, поэтому выражение в скобках $(\Delta \nu_1 - \Delta \nu_2)$ положительное. Таким образом,

наблюдаемый изотопный эффект давления пара представляет собой аддитивную величину. Слагаемыми являются величины нормального изотопного эффекта от поступательного и вращательного движений молекул и обратного изотопного эффекта от колебательного движения атомов в молекулах. Если разность слагаемых в уравнении (82) положительна, то наблюдается нормальный изотопный эффект, если отрицательна — то обратный.

Изотопный эффект давления пара имеет температурную зависимость. Чтобы ее выявить, обозначим первое и второе слагаемые в уравнении (82) буквами A и B :

$$A = \frac{1}{24} \left(\frac{hc}{k} \right)^2 \left[\sum_{\Pi+B} (v_{1\Pi+B}^2 - v_{2\Pi+B}^2) \right],$$

$$B = \frac{1}{2} \frac{hc}{k} \sum_k (\Delta v_1 - \Delta v_2).$$

Тогда уравнение (82) примет вид

$$\ln K_p = \frac{A}{T^2} - \frac{B}{T}. \quad (83)$$

Уравнение (83) представляет температурную зависимость нормального и обратного изотопных эффектов давления пара. Наблюдаются следующие тенденции:

- нормальный изотопный эффект уменьшается пропорционально T^{-2} ;
- обратный изотопный эффект уменьшается пропорционально T^{-1} .

6.2. Изотопные эффекты других фазовых равновесий

6.2.1. Изотопный эффект в системе лед — вода

Тяжелые изотопы обогащают твердую фазу в различной степени. Причина заключается в более прочном связывании тяжелого изотопа в твердой фазе. Эффект уменьшается с увеличением массы изотопов. Явление изучено в системах $H_2O - D_2O$, $H_2^{16}O - H_2^{18}O$. Обогащение тяжелой водой составляло 2,1%, обогащение изотопом ^{18}O — 0,30%.

Изотопный эффект в системе лед — вода наблюдался при измерениях температуры тройной точки (состояния системы, при котором твердая, жидкая и газообразная фазы находятся в равновесии). Данные представлены в таблице 6.

Таблица 6

Температуры тройной точки для изотопных систем

Система	Температура тройной точки, °C
D_2O	3,82
$H_2^{18}O$	0,38
$H_2^{16}O$	0,01

6.2.2. Изотопный эффект растворимости газов в воде

Изотопные молекулы газов, содержащие тяжелый изотоп, лучше растворяются в воде по сравнению с молекулами, содержащими легкий изотоп. Напри-

мер, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ и $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ лучше растворяются в воде по сравнению с легкими молекулами ($^{14}\text{N}_2$ и $^{16}\text{O}_2$). Величина эффекта зависит от массы молекул и температуры. Увеличение этих параметров приводит к уменьшению изотопного эффекта. Например, различия в растворимости водорода и дейтерия в воде при 5°C составили 8,6%. Для изотопных молекул азота эффект составляет 0,085%, а для кислорода — 0,080%. При повышении температуры до 27°C изотопные эффекты для молекул азота и кислорода составили 0,055%.

Различают нормальный и обратный изотопные эффекты растворимости газов. При нормальном эффекте тяжелые молекулы растворяются лучше, при обратном — хуже. Обратный изотопный эффект растворимости газов, т. е. лучшая растворимость более легкого газа по сравнению с тяжелым, наблюдался только в одном случае. Было обнаружено, что при 0°C $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ на 0,012% менее растворим по сравнению с $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$. При этом изотопы кислорода показывали нормальный изотопный эффект: более тяжелые молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ на 0,08% более растворимы по сравнению с $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$. Изотопный эффект растворимости газов в воде может быть интерпретирован в рамках той же теоретической модели, что и изотопный эффект давления пара.

6.2.3. Изотопный эффект растворимости неорганических солей в легкой и тяжелой воде

Неорганические соли растворяются в тяжелой воде заметно меньше, чем в легкой. Различия могут достигать 30%. Например, при 20°C NaCl на 6,7% менее растворим в D_2O , чем в H_2O . KCl на 9,8% менее растворим в тяжелой воде по сравнению с легкой. Исключением являются соли лития LiF и LiCl, которые имеют большую растворимость в тяжелой воде. Для LiF эффект составляет 13% при 25°C , для LiCl эффект меньше — всего 2% при 25°C .

6.2.4. Изотопный эффект растворимости воды в органических растворителях

Тяжелая вода растворяется в различных органических растворителях в меньшей степени по сравнению с легкой водой. Изотопный эффект определяют из следующего выражения:

$$\frac{(N_H - N_D)}{N_H} 100,$$

где N_H и N_D — растворимости, выраженные в мольных долях.

В таблице 7 показаны примеры различия растворимостей легкой и тяжелой воды в различных растворителях.

Таблица 7

Растворимость легкой и тяжелой воды в различных растворителях

Растворитель	Изотопный эффект
Триэтиламин $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	30
CS_2	21
Бензол	17
Хлороформ	15
Диэтиловый эфир	7

6.2.5. Изотопный эффект смешиваемости жидкостей

Замещение водорода дейтерием приводит к расширению области частичной смешиваемости жидкостей. При этом верхняя критическая температура раствора увеличивается. Нижняя критическая температура раствора уменьшается. На границы смешиваемости оказывает влияние положение замещаемого атома водорода в соединении. Например, в бинарной смеси метанол — циклогексан замещение атомов водорода в составе групп –ОН в метаноле на дейтерий приводит к увеличению интервала смешиваемости. Напротив, замещение атомов водорода в группах CH_3 , с $-\text{C}_6\text{H}_{12}$ на дейтерий приводит к уменьшению интервала смешиваемости.

6.2.6. Изотопный эффект адсорбции газов

Различия изотерм адсорбции изотопных молекул газов известны давно и используются для изотопного разделения и изотопного анализа. Например, газообразный дейтерий в 40 раз лучше сорбируется на силикагеле при 20 К. Повышение температуры уменьшает эффект. Другим примером является адсорбционное поведение CH_4 – CD_4 на поверхности активированного угля. При температуре 153 К время удерживания легкого метана (CH_4) больше, чем тяжелого метана (CD_4). При температуре 130 К оба соединения удерживаются в равной степени. Наконец, при температурах менее 130 К легкий метан удерживается хуже, чем тяжелый. Теоретическое объяснение изотопным эффектам в газовой хроматографии такое же, что и для давления пара. Изотопные эффекты наблюдаются не только в газовой хроматографии, но и в газо-жидкостной хроматографии.

6.2.7. Изотопные эффекты в ионообменной хроматографии

Изотопные эффекты в ионообменной и экстракционной хроматографии изучались с целью исследования возможности разделения изотопов ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$. Изотопный эффект заключается в том, что более легкий изотоп обогащает фазу ионообменной смолы. Причина заключается в различном химическом состоянии изотопных ионов в растворе и на ионообменнике. Коэффициент фракционирования α очень мал и обычно не превышает 1,005. Наибольшее значение α , равное 1,053, было достигнуто при разделении изотопов лития на ионообменниках с функциональными группами монобензо-15-краун-5.

§ 7. Изотопные эффекты водорода и его соединений

Различия в структуре изотопных молекул проявляют себя в различии физических и физико-химических свойств изотопных соединений. У изотопных соединений могут различаться следующие характеристики: плотность, сжимаемость, дипольные моменты, поверхностное натяжение, скорости диффузии, температуры плавления и кипения и т. д. В наибольшей степени эти различия выражены у соединений водорода. Данные представлены в таблицах 8, 9 и 10.

Таблица 8

Физические свойства молекулярного водорода

Свойство	H ₂	HD	D ₂	T ₂
Температура кипения, К	20,39	22,13	23,67	25,04
Температура плавления, К	13,95	16,60	18,65	
Теплота плавления, ккал/моль	28,0	37,0	47,0	
Температура тройной точки, К	13,96	16,60	18,73	20,62
Давление в тройной точке, мм рт. ст.	54,0	92,8	128,6	162,0
Плотность в жидком состоянии	0,08		0,170	0,182
ΔH^0 при 25°C, ккал/моль	0	0,15	0	0
ΔG^0 при 25°C, ккал/моль	0	-0,36	0	0
Энтропия S^0 , кал/моль град	31,23	34,39	34,62	39,39

Таблица 9

Термодинамические свойства легкой и тяжелой воды при 25°C

Свойство	H ₂ O		D ₂ O	
	газ	ж	газ	ж
ΔH , ккал/моль	-57,80	-68,32	-59,25	-70,40
ΔG , ккал/моль	-54,63	-56,68	-55,74	-58,29
C_p , Дж/г·моль		75,27		84,35
C_v , Дж/г·моль		74,48		83,7

Таблица 10

Физические свойства легкой (H₂O) и тяжелой (D₂O) воды

Свойство	H ₂ O	D ₂ O
Температура плавления, °С	0,00	3,81
Тройная точка, °С	0,01	3,82
Температура максимальной плотности (критическая температура), °С	3,984	11,185
Температура кипения, °С	100,00	101,42
Плотность при 25°C, г/см ³	0,997048	1,104468
Максимальная плотность	1,000	1,106
Давление пара при 20°C, кПа	2,3370	1,9997
Дипольный момент в растворе бензола при 25°C, См	$5,87 \cdot 10^{-30}$	$5,94 \cdot 10^{-30}$
Диэлектрическая постоянная при 25°C	78,304	77,937
Индекс рефракции, n_D при 25°C	1,33250	1,32796
Вязкость при 25°C, Пуаз	$8,904 \cdot 10^{-4}$	$1,095 \cdot 10^{-3}$
Поверхностное натяжение при 25°C, Н/м	0,07197	0,07193
Сжимаемость при 25°C, ТПа ⁻¹	447,0	459,5
Криоскопическая постоянная	1,859	2,050
Константа диссоциации при 20°C	$5,11 \cdot 10^{-15}$	$1,49 \cdot 10^{-15}$
pH	7	7,43
Стандартный электродный потенциал H ₂ /H при 25°C	0,0000	-0,0035
Подвижность H ₃ O ⁺ /H ₂ O при 18°C, Ом ⁻¹	315,2	213,7
Подвижность OH ⁻ /H ₂ O при 25°C, Ом ⁻¹	197,6	119,0

К изотопным эффектам соединений водорода относят изотопный эффект молярного объема. Он проявляется в том, что молярные объемы бензола, толуола, циклогексана и метилциклогексана, содержащих протий, на 0,3% больше молярных объемов аналогичных дейтерированных соединений. Данный эффект объясняется тем, что связи С–Н на 0,005 Å длиннее связей С–D. Поскольку связи С–D короче, они являются более прочными по сравнению со связями С–Н.

Если рассматривать водородные связи в полярных молекулах, то связи O··H являются более прочными по сравнению со связями O··D.

§ 8. Изотопные эффекты II рода

Изотопы в значительной степени различаются спинами и магнитными моментами ядер. Различие этих характеристик приводит к изотопным эффектам, не связанным с массой.

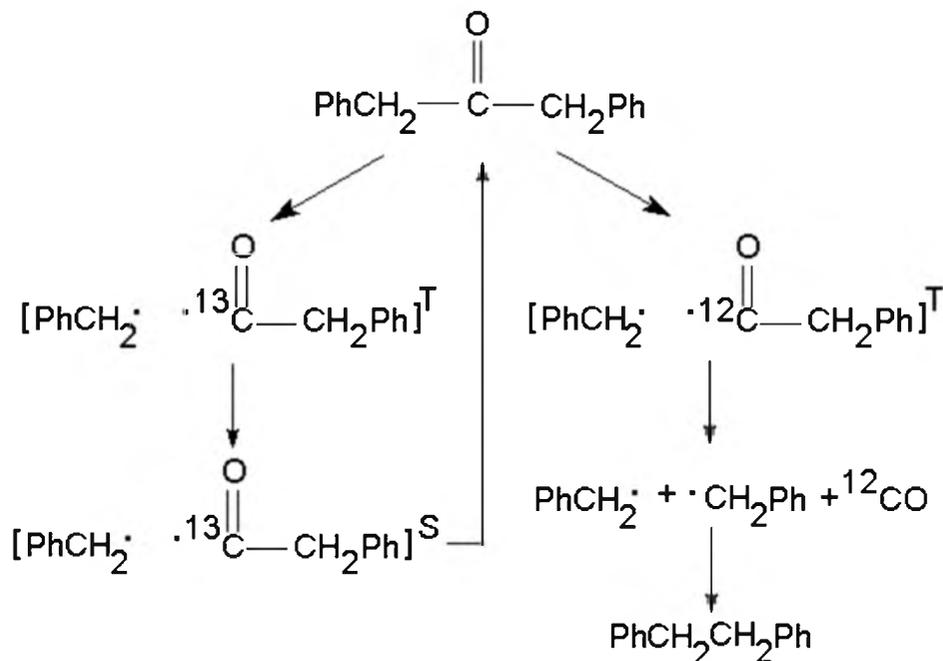
8.1. Изотопный эффект сверхтекучести и сверхпроводимости

Эти изотопные эффекты обнаружены у гелия. Жидкий гелий с массовым числом 4 при температуре 2,18 К (λ -точка) претерпевает аллотропическое превращение фазы He I в фазу He II. Разновидность He I ведет себя подобно всем нормальным жидкостям. Разновидность He II обладает свойством сверхтекучести и сверхпроводимости. Сверхтекучесть проявляется в резком падении вязкости жидкости при определенных условиях. Например, скорость истечения He II через очень тонкие капиллярные трубки не зависит от давления, под которым находится жидкость, и мало изменяется при изменении длины трубок. Если в сосуд, содержащий He II, погрузить до определенного уровня пустую стеклянную пробирку, то последняя заполняется до того же уровня, как если бы стекло было проницаемым для жидкости. Жидкость перетекает по стенкам пробирки, покрывая их очень тонкой невидимой пленкой. Если конец пробирки, содержащей He II, нагреть, то жидкость перемещается в направлении, противоположном распространению тепла. Это так называемый термомеханический, или фонтанный, эффект. Объяснение данным фактам дается в теории Лондона — Тисса. Атомы ^4He имеют спин, равный 0, и подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна. При температуре ниже точки λ большая часть атомов ^4He находится в вырожденном состоянии, которому отвечает модификация He II. Вырожденное состояние проявляется в том, что движение атомов происходит практически без обмена энергией и без внутреннего трения. Результатом такого движения является сверхтекучесть. Атомы ^3He имеют спин 1/2 и при температуре ниже точки λ ведут себя как обычные жидкости.

8.2. Магнитный изотопный эффект

Суть магнитного изотопного эффекта заключается во влиянии спина ядра на химическую реакционную способность радикалов. Это приводит к различию в скоростях превращений радикалов, содержащих магнитные ($J \neq 0$) и немагнит-

ные ($J=0$) ядра. Магнитный изотопный эффект был обнаружен в 1976 г. А. Л. Бучаченко при изучении реакции фотолиза дибензилкетона $\text{PhCH}_2(\text{CO})\text{CH}_2\text{Ph}$, меченного по карбонильной группе $\text{C}=\text{O}$ изотопом ^{13}C [17]. Ядро ^{13}C обладает магнитным моментом, а ядро ^{12}C не имеет магнитного момента, так как его спин равен 0. Магнитный изотопный эффект схематически представлен ниже.



Дибензилкетон, первоначально находящийся в основном состоянии, облучают световыми квантами. Под действием света молекула дибензилкетона переходит в возбужденное состояние, при котором спины неспаренных электронов, параллельны друг другу. Такое состояние называется триплетным. Далее возбужденная молекула распадается на пару радикалов: ацильный $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{CO}$ и бензильный $\text{Ph}-\text{CH}_2$. Спины неспаренных электронов у этих радикалов параллельны друг другу, поэтому пара радикалов называется триплетной. Дальнейшее поведение этих радикалов зависит от наличия или отсутствия магнитного момента у ядра углерода. Если в состав триплетной пары радикалов входит ацильный радикал, меченный изотопом ^{13}C , то такой радикал быстро переходит из триплетного в синглетное состояние. Такой переход обусловлен сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с магнитным моментом ядра ^{13}C . Соответственно, пара бензильного и ацильного радикалов становится синглетной, т. е. спины неспаренных электронов антипараллельны. Синглетные пары радикалов быстро рекомбинируют, так как энергия активации реакции близка к нулю. В результате рекомбинации образуется исходная молекула, содержащая только ядра изотопа ^{13}C . Радикальные пары, в составе которых имеются немагнитные ядра ^{12}C , переходят из триплетного в синглетное состояние медленно, поскольку сверхтонкое взаимодействие отсутствует. Эти пары распадаются с образованием продуктов реакции — дибензила $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$ и монооксида углерода ^{12}CO . Можно сказать, что происходит сортировка ядер по их магнитным моментам. Магнитные и немагнитные ядра накапливаются в разных продуктах. Магнитный

изотоп ^{13}C накапливается в регенерированном кетоне, а немагнитный ^{12}C обогащает продукты реакции. Магнитный изотопный эффект может быть использован для отделения ^{13}C от ^{12}C , а также для отделения магнитного ^{17}O от немагнитных изотопов ^{16}O и ^{18}O .

§ 9. Биохимические и биологические изотопные эффекты

Биохимические и биологические изотопные эффекты проявляются в различной чувствительности живых организмов к различным изотопам данного элемента. О биологических изотопных эффектах заговорили после открытия дейтерия и тяжелой воды. Молекулы тяжелой воды были впервые обнаружены в природной воде Гарольдом Юри⁶⁰ в 1932 г., за что ученый был удостоен Нобелевской премии по химии в 1934 г. А уже в 1933 г. Гилберт Льюис⁶¹ выделил чистую тяжелую воду. Вскоре возник интерес к биологическим свойствам тяжелой воды. Первый биологический эксперимент с тяжелой водой был проведен в 1933 г. в лаборатории Юри, где один из его ассистентов поместил несколько капель тяжелой воды на язык и сообщил, что вкус этой воды не отличается от обычного. В другом эксперименте известный химик Льюис ввел 1 г тяжелой воды в организм мыши.

В настоящее время влияние тяжелой воды на различные живые организмы широко исследовано. Эксперименты с водорослями показали, что водоросли способны жить даже в чистой тяжелой воде. Для того чтобы они адаптировались к новым условиям, концентрацию тяжелой воды следует увеличивать постепенно. Если же адаптированные водоросли снова поместить в обычную воду, то она воспринимается как токсичная среда и водоросли погибают. Водоросли могут расти в любом количестве тяжелой воды и полностью «дейтерироваться».

Некоторые виды дрожжей могут расти в тяжелой воде при условии добавления серосодержащего витамина тиамин. Это означает, что присутствие дейтерия препятствует способности дрожжей к биосинтезу тиамин. Есть виды дрожжей, которые хорошо растут в среде, содержащей тяжелую воду, но при этом теряют способность к синтезу своего характеристического черного пигмента и становятся белыми.

Простые организмы могут адаптироваться к жизни в тяжелой воде. Например, рыбы и беспозвоночные погибают при 90% дейтерировании воды в теле.

⁶⁰ Гарольд Клейтон Юри (29 апреля 1893 г., Уолкертон, Индиана, США — 5 января 1981 г., Ла-Холья, Калифорния, США) — американский физик и химик, один из первых исследователей изотопов, первооткрыватель дейтерия, лауреат Нобелевской премии по химии 1934 г.

⁶¹ Гилберт Ньютон Льюис (23 октября 1875 г., Уэймут, Массачусетс, США — 23 марта 1946 г., Беркли, Калифорния, США) — американский физик и химик. Предложил новую формулировку третьего начала термодинамики, разработал электронную теорию химической связи, объяснил ионную и гомеоплярную связи, разработал методы расчёта свободных энергий химических реакций, ввел термин «фотон» для обозначения мельчайшей единицы излучения, получил тяжелую воду.

Организмы млекопитающих препятствуют дейтерированию. Эксперименты, выполненные на мышах, показали, что если поить животных водой, содержащей 30% D_2O , то дейтерируется около 25% жидкостей организма. Продолжительность жизни не изменяется, но страдает репродуктивная функция. Более высокие концентрации дейтерия в питьевой воде приводят к быстрой гибели животного. Например, млекопитающие, которые пили тяжёлую воду в течение недели, погибали при дейтерировании 50% жидкостей организма. Порогом токсичности по дейтерию для млекопитающих считается содержание в организме на уровне 15–20%.

Критическая концентрация дейтерия для человека оценивается около 10%. Человек массой 70 кг без вреда здоровью может выпить 4,8 л тяжелой воды однократно или пить по 1,2 литра в день в течение 4 дней. Следовательно, тяжелая вода не может рассматриваться как токсичное вещество. Это заключение является важным, поскольку стабильные изотопы, например, тяжелая вода, широко используются в клинических исследованиях и при диагностике.

Поскольку замещение протия на дейтерий приводит к уменьшению скоростей реакций, то возникает вопрос — возможно ли замедлить рост опухолей, заменив водород на дейтерий? Эксперименты на мышах показали, что дейтерирование организма на 40% приводит к уменьшению роста опухоли. Однако начинает сказываться токсическое действие дейтерия.

Из вышесказанного можно заключить, что замещение водорода дейтерием в живых организмах влияет на биологическую активность. В пользу данного предположения говорят следующие факты:

- 1) значительная часть живых организмов состоит из воды. При этом физико-химические свойства H_2O и D_2O различаются (см. табл. 10);
- 2) скорости химических реакций, связанные с разрывом связи C–H, примерно в 6 раз выше, чем скорости реакций, включающих разрыв связи C–D;
- 3) дейтериевые связи ($OD\cdots O$, $ND\cdots O$) прочнее, чем водородные связи ($OH\cdots O$, $NH\cdots O$);
- 4) замещение водорода дейтерием должно сильно влиять на скорость энзиматических реакций и трехмерную структуру естественных макромолекул.

Глава V

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ

§ 1. Классификация методов разделения изотопов

Большинство методов разделения изотопов основано на изотопных эффектах I рода. Методы разделения изотопов можно разделить на 4 группы:

1) *молекулярно-кинетические методы* основаны на различии средних скоростей теплового движения молекул с разными массами. К этой группе относятся газовая диффузия, термодиффузия, масс-диффузия, центробежный метод (центрифугирование газов), аэродинамическая сепарация;

2) *физико-химические методы* основаны на различии физико-химических свойств изотопных соединений. К ним относятся методы изотопного обмена, ректификации, дистилляции, химическое обогащение, электролиз;

3) *электромагнитные и плазменные методы* основаны на различии в поведении изотопов в электрических и магнитных полях. В эту группу входят методы масс-сепарации, ионно-циклотронного резонансного нагрева, плазменного центрифугирования, разделение изотопов в высокочастотном разряде и т. д.;

4) *оптические методы* основаны на селективном возбуждении (или ионизации) с помощью лазерного излучения атомов определенного изотопа с последующим переводением их в другое химическое состояние. Разделение химических форм осуществляют химическими или физическими методами.

§ 2. Основные характеристики процесса разделения изотопов

Разделение изотопов осуществляется в специальных устройствах — разделительных установках. В любой разделительной установке исходная смесь делится на 2 фракции, одна из которых обогащена концентрируемым изотопом, а другая обеднена. Эффективность работы разделительной установки определяется её производительностью (G) и коэффициентом разделения (α).

Коэффициент разделения бинарной смеси равен

$$\alpha = \frac{C' / (1 - C')}{C'' / (1 - C'')},$$

где C' и $1 - C'$ — доли лёгкого и тяжёлого изотопов во фракции, обогащённой лёгким изотопом; C'' и $1 - C''$ — доли лёгкого и тяжёлого изотопов в тяжёлой фракции.

Различают теоретический, т. е. максимально возможный коэффициент разделения (обозначается α_0), который достигается в идеальных условиях, и практический (обозначается α), достигаемый в реальных условиях. Например, при разделении изотопов урана-238 и урана-235 методом газовой диффузии максимальный коэффициент разделения при однократном акте равен 1,0043.

В тех случаях когда коэффициенты разделения очень малы (например, 1,0043), для характеристики процесса разделения используют коэффициент обогащения ϵ :

$$\epsilon = (\alpha - 1).$$

Например, при газодиффузионном разделении смеси изотопов урана коэффициент обогащения равен 0,0043 или 0,43%.

Поскольку при однократном акте разделения (или обогащения) достигаемый эффект небольшой, то обычно процесс разделения многократно повторяют (каскадируют). Число ступеней разделения (N) определяется коэффициентом разделения α и заданной степенью обогащения смеси (q). Например, чтобы достичь 5% обогащения изотопом ^{235}U природной смеси изотопов урана (для целей атомной энергетики) методом газовой диффузии, необходимо более 1000 ступеней разделения. Достижение 90% степени обогащения, требуемой для военных целей, требует нескольких тысяч ступеней разделения.

При выборе метода разделения смеси изотопов стараются найти оптимальное соотношение между коэффициентом обогащения и производительностью установки. Как правило, значительное повышение коэффициента обогащения приводит к уменьшению производительности, поэтому методы, обеспечивающие большие коэффициенты обогащения или разделения, не всегда оказываются экономически выгодными.

§ 3. Методы разделения изотопов

3.1. Масс-сепарация

Метод электромагнитного разделения основан на сортировке частиц в зависимости от удельного заряда в постоянном магнитном поле. Установки для электромагнитного разделения называются *каллотронами* и представляют собой огромные масс-спектрометры. Ионы разделяемых веществ движутся в сильном магнитном поле по криволинейной траектории с радиусами, пропорциональными их массам. Далее они накапливаются в приемниках. Достоинства метода заключаются в возможности разделять любые комбинации изотопов и очень высокой степени разделения. Для получения степени обогащения выше 80% из вещества с исходным содержанием желаемого изотопа менее 1% обычно достаточно двух стадий.

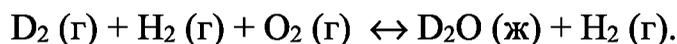
Электромагнитное разделение плохо приспособлено для промышленного производства: большая часть веществ осаждается внутри каллотрона, так что его приходится периодически останавливать на обслуживание. Другие недостатки — большое энергопотребление, сложность и дороговизна технического обслуживания, низкая производительность. Основная сфера применения метода — получение небольших количеств чистых изотопов для лабораторного применения. Первым методом обогащения урана было использование каллотронов. В США в 1943 г. в рамках проекта «Манхэттен» началось строительство Центра национальной безопасности, оснащенного заводом по обогащению урана. 22 тысячи рабочих проводили обогащение на электромагнитных сепара-

торах Y-12. К 1945 г. производительность установки Y-12 достигла 204 г ^{235}U в день со степенью обогащения 80%. На калютроне Y-12 было создано топливо для бомб, применённых в 1945 г. против японских городов Хиросима и Нагасаки. После 1945 г. стал осуществляться переход на обогащение урана методом газовой диффузии.

3.2. Физико-химические методы

3.2.1. Изотопный обмен

В основе метода изотопного обмена лежит изотопный эффект химического равновесия в гетерогенной системе. Этот метод используется для получения тяжелой воды. В основе лежит реакция каталитического изотопного обмена дейтерием:



После установления термодинамического равновесия в данной системе газообразная фаза обогащается легким изотопом водорода, а жидкая — тяжелым. Степень обогащения невелика, поэтому для достижения заметного эффекта процесс обогащения необходимо каскадировать, т. е. повторять многократно. Технически обмен проводится в специальной колонне. Реагенты подаются противотоком, который организован достаточно сложным образом. На дне колонны расположен электролизер, в котором вода разлагается на газообразные водород и кислород. Поскольку исходная вода содержит небольшую примесь тяжелой воды, электролизный водород состоит из молекул легкого и тяжелого изотопов, а также промежуточных молекул HD. Далее водород смешивают с водяным паром, пропускают через слой катализатора и подают смесь обратно в нижнюю часть колонны. В смеси происходит изотопный обмен между газообразным дейтерием и легким водородом, входящим в состав воды. В результате жидкая фаза обогащается дейтерием. Обогащенную жидкую фракцию отправляют на электролизеры следующей ступени каскада и повторяют процесс обогащения. Наконец, имеется третья ступень каскада, в которую направляют обогащенную фракцию от предыдущей ступени. Число электролизеров на каждой последующей ступени каскада уменьшается. Для успешного осуществления процесса необходимы очень активные катализаторы для обменных реакций.

3.2.2. Химическое обогащение

В основе химического обогащения лежит изотопный эффект скорости химической реакции. В промышленном производстве используются реакции с участием двух реагентов, находящихся в различных фазах (газ/жидкость, жидкость/твердое вещество, несмешивающиеся жидкости). Это позволяет легко разделять обогащенный и обедненный потоки. Достоинством метода является небольшой расход энергии. Химическое разделение — это самая энергосберегающая технология получения тяжелой воды.

3.2.3. Дистилляция

В основе дистилляции (перегонки) лежит изотопный эффект скоростей испарения изотопов — легкие изотопы испаряются быстрее, чем тяжелые.

Наибольший эффект достигается для легких элементов. Дистилляция используется для производства тяжелой воды.

3.2.4. Электролиз

В основе электролиза лежит кинетический изотопный эффект. Единственная сфера применения электролиза — производство тяжелой воды и дейтерия. При электролизе воды в основном разлагаются молекулы, содержащие протий. Недостатком метода является расход большого количества энергии. К достоинствам метода относятся простота и высокий коэффициент разделения изотопов.

3.3. Оптические методы

Различают два способа разделения в зависимости от того, в каком состоянии находятся изотопы урана, взаимодействующие с лазерным излучением: в виде атомарного пара (метод AVLIS — Atomic Vapor Laser Isotope Separation) или в виде газообразных молекул UF_6 (метод MLIS — Molecular Laser Isotope Separation).

Технология AVLIS схематически представлена на рисунке 39. Основной принцип заключается в том, что различные изотопы поглощают световые волны, различающиеся длиной и частотой. Настроив сверхмощный импульсный лазер на длину волны конкретного изотопа, избирательно ионизируют атомы этого изотопа. Полученные ионы отделяют от неионизированных атомов различными способами, например, магнитным полем, с помощью химических реакций и т. д.

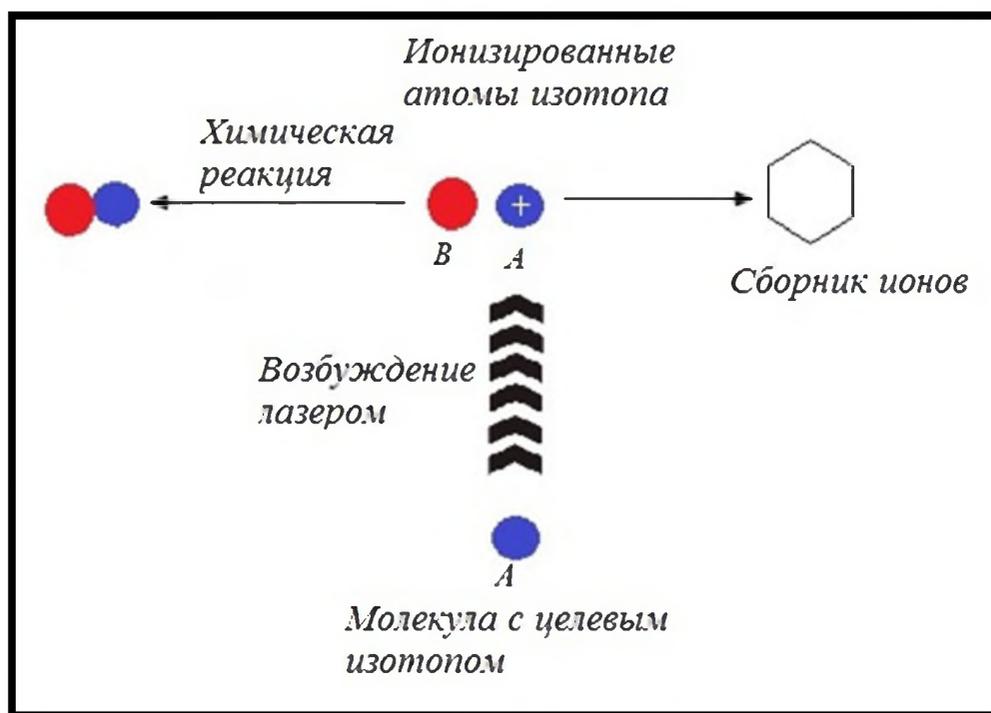


Рис. 39

Принцип технологии AVLIS

Технология имеет высокую эффективность и позволяет получить продукт с любой степенью обогащения. Недостатком технологии является сложность перестройки аппаратуры с одного изотопа на другой. Разделение изотопов

урана методом AVLIS не имеет промышленного значения и отработано на демонстрационной установке. Уран переходит в атомарное газообразное состояние при температуре порядка 2600 К под действием электронно-лучевой бомбардировки. Взаимодействие лазерного излучения с парами ^{235}U приводит к их ионизации. В конце процесса ионы ^{235}U удаляются из пара с помощью электромагнитного поля.

Метод MLIS основан на различиях в колебательных уровнях энергии изотопных молекул, что дает возможность селективно ионизировать конкретные молекулы с помощью лазерного излучения. Однако при попытках практического применения этой технологии для разделения изотопных молекул урана возникли технические трудности. В молекулах UF_6 имеется много колебательных уровней энергии, поэтому для селективной ионизации молекул $^{235}\text{UF}_6$ потребовалось создание специального устройства. Лазер должен генерировать монохроматическое излучение в средней и дальней областях инфракрасного спектра, иметь высокую частоту повторения импульсов (порядка 104 Гц), обладать большой мощностью (несколько сот киловатт) и надежно функционировать в течение нескольких лет. Таким образом, технология оказалась очень дорогостоящей.

На смену AVLIS пришла технология SILEX (Separation of Isotopes by Laser EXcitation), предназначенная для разделения изотопов урана. Общий принцип SILEX во многом схож с принципом AVLIS. Уран облучают лазерным излучением, настроенным на частоту, «видимую» только для изотопа ^{235}U . Ионизированные атомы удерживают электромагнитной ловушкой и осаждают на металлическую пластину. Преимущества технологии SILEX перед AVLIS оценить сложно из-за отсутствия доступа к более подробной информации.

В настоящее время сформировались две основные схемы лазерного разделения изотопов — многоступенчатая и одноступенчатая. В многоступенчатой схеме атомы или молекулы действием резонансного лазерного излучения сначала переводят в возбужденное состояние, а затем с помощью дополнительных воздействий вызывают их ионизацию или диссоциацию. В одноступенчатой схеме изменение свойств атомов или молекул достигается одновременно с переходом из основного состояния в возбужденное.

Достоинствами лазерных методов разделения изотопов являются высокая селективность элементарного акта разделения, низкие затраты энергии, возможность выделения целевого изотопа, бесконтактный способ разделения, универсальность.

3.4. Молекулярно-кинетические методы

В основе молекулярно-кинетических методов лежат механические изотопные эффекты.

3.4.1. Термодиффузия

Метод термодиффузии основан на различных скоростях движения легких и тяжелых изотопных молекул при наличии перепада температур. Молекулы, содержащие тяжелые изотопы, движутся в места с более низкой температурой. Молекулы, содержащие легкие изотопы, движутся в более нагретые места. Таким

образом, газ или жидкость, заключенные в сосуд с неравномерно нагретыми стенками, обогащаются тяжелым компонентом у холодной стенки и более легким компонентом у горячей стенки. Возникший градиент концентраций вызывает обычную диффузию, которая стремится уменьшить эффект. Изменение изотопного состава, вызванное термодиффузией, невелико. Например, для смеси газообразных ^{35}HCl и ^{37}HCl при разности температур 500°C содержание легкой компоненты у горячей стенки примерно на 0,1% больше, чем у холодной. Достоинством метода является простота. К недостаткам относятся большие затраты энергии для создания и поддержания нагрева, а также низкая степень обогащения.

Жидкостная термодиффузия была первой промышленной технологией, использованной для обогащения природного сырья урана. Впервые жидкостная термодиффузия использовалась в 1945 г. в Ок-Ридже (США) в рамках Манхэттенского проекта. Предельная степень обогащения ^{235}U составила ~1%.

3.4.2. Аэродинамическая сепарация

Этот способ можно рассматривать как вариант центрифугирования, но вместо закручивания газа в центрифуге завихрение происходит на выходе из специальной форсунки, в которую газ подается под большим давлением (рис. 40). Технология использовалась в ЮАР и Германии.

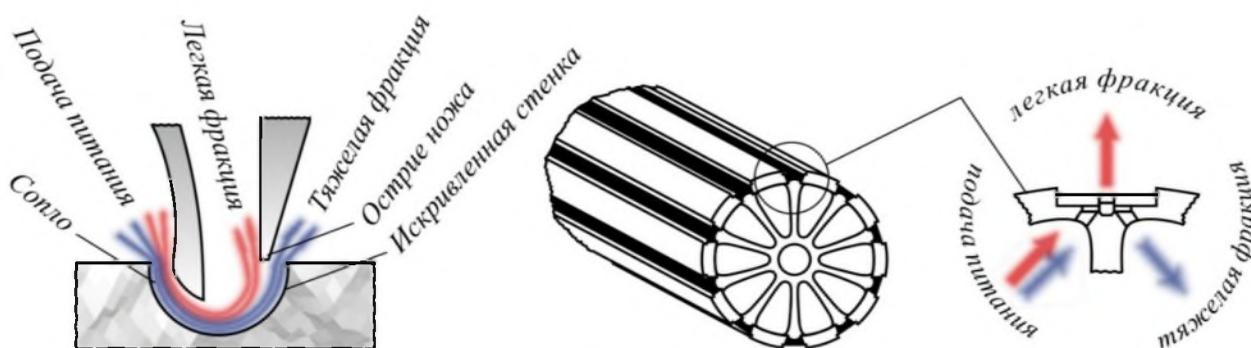


Рис. 40

Принцип метода аэродинамической сепарации изотопов урана

3.4.3. Газовая диффузия

В основе метода лежит механический изотопный эффект движения молекул газов: легкие молекулы движутся быстрее по сравнению с тяжелыми. Метод использует законы молекулярной диффузии газовых смесей.

Рассмотрим понятие молекулярной диффузии простого газа. Небольшое отверстие в тонкой стенке можно рассматривать как самую простую модель пористого фильтра. В более сложной модели пористый фильтр выглядит как система узких длинных каналов. Течение газа в таких порах можно считать аналогичным течению через длинный круглый капилляр. Если давление газа очень мало, то столкновениями молекул друг с другом можно пренебречь и считать, что молекулы сталкиваются только со стенками капилляра. При ударе о стенку молекула на короткое время захватывается ее поверхностью (адсорбируется) и затем продолжает свое движение в случайном направлении, которое не связано

с первоначальным направлением движения молекулы до столкновения. Такое отражение называется *диффузным*. В промежутке между ударами о стенку каждая молекула движется свободно, независимо от наличия других молекул. Рассмотренное хаотическое движение молекул в канале аналогично движению молекул в процессе обычной диффузии в газовой смеси. Разница в том, что средний свободный пробег молекулы определяется столкновениями ее с поверхностью твердой стенки (а не с другими молекулами), т. е. геометрией канала.

Для осуществления в капилляре молекулярной диффузии необходимо создание специальных условий: диаметр капилляра (d) должен быть значительно меньше средней длины свободного пробега молекул при данном входном давлении $p - l_p$:

$$d \ll l_p. \quad (84)$$

Из неравенства (84) вытекает важное следствие: чем выше входное давление газа, т. е. чем меньше величина свободного пробега молекул газа, тем меньше должен быть диаметр пор.

Зависимость молекулярной диффузии от молекулярной массы была обнаружена еще в XIX в. При пропускании смеси газов через пористые материалы было обнаружено, что молекулы легких газов проходят через пористую мембрану быстрее, чем молекулы тяжелых газов. Например, с помощью метода газовой диффузии Рамзай открыл гелий земного происхождения. Для этого он многократно пропускал через глиняную трубку образец газа, извлеченного из уранового минерала клевеита.

В основе законов молекулярной диффузии лежит кинетическая теория газов Максвелла. Молекулы газа находятся в непрерывном движении, их средняя кинетическая энергия зависит только от температуры T . Средняя скорость теплового движения молекул v обратно пропорциональна их массе:

$$v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}},$$

где M — масса молекулы; R — универсальная газовая постоянная.

Если имеются 2 изотопные молекулы с разными массами M_1 и M_2 , то скорость движения легких молекул будет в $\sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$ раз больше скорости движения тяжелых молекул.

Схема разделения изотопов методом газовой диффузии представлена на рис. 41. Газообразное соединение с различным изотопным составом перекачивают из одной камеры в другую через пористую перегородку (фильтр), состоящую из множества капилляров. Между камерами поддерживают градиент давления. Размер капилляров и разность давлений подобраны таким образом, чтобы выполнялось условие (84). Легкие молекулы движутся быстрее, чем тяжелые, и поэтому ударяются о стенки капилляров чаще. В результате, легкая компонента «обгоняет» более тяжелую. Таким образом, концентрация легкой компоненты на выходе из пористого фильтра оказывается выше, чем на входе.

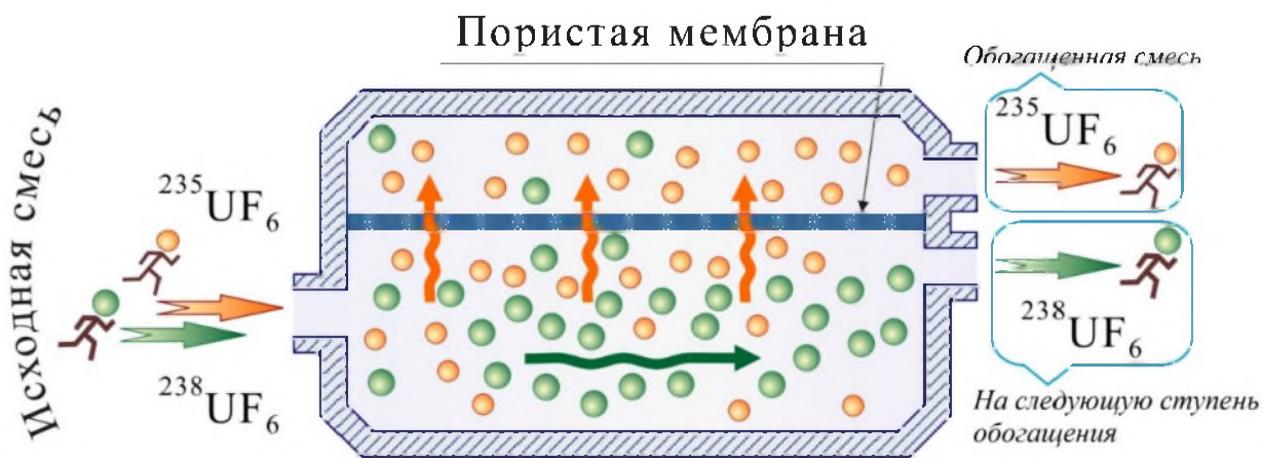


Рис. 41

Схема разделения изотопов ^{235}U и ^{238}U методом газовой диффузии

3.4.4. Центрифугирование газов

Разделение газов методом центрифугирования основано на разнице молекулярных весов компонентов смеси. При быстром вращении центрифуги и поступлении разделяемой смеси по оси цилиндра компонент, имеющий более высокий молекулярный вес, концентрируется на периферии цилиндра, а более легкий — вблизи его оси. При максимальном движении потока легкого компонента вблизи центра аппарата в одном направлении и более тяжелого потока у периферии в другом в потоках возникает продольная разница концентраций.

§ 4. Разделение изотопов урана методом газовой диффузии

4.1. Гексафторид урана и его свойства

Название метода «газовая диффузия» указывает на то, что разделению подвергаются вещества, находящиеся в газообразном состоянии. Поэтому, прежде чем приступить к разделению, необходимо синтезировать соответствующие газообразные соединения. Среди многочисленных соединений урана наиболее подходящим для промышленного использования оказался UF_6 .

UF_6 представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, которое возгоняется при температуре $56,5^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении. Тройная точка соответствует $64,02^\circ\text{C}$ и давлению 1134 мм рт. ст. ($\sim 1,5$ атм). Таким образом, гексафторид урана не существует в виде жидкой фазы, за исключением тех случаев, когда он находится под давлением выше атмосферного. Гексафторид урана обладает высокой летучестью. Например, при комнатной температуре давление паров UF_6 составляет 120 мм рт. ст., поэтому с этим веществом можно обращаться как с газом.

Гексафторид урана получают из оксида урана U_3O_8 . Оксид восстанавливают безводным аммиаком до UO_2 . Затем его обрабатывают плавиковой кислотой и получают UF_4 . На последнем этапе на UF_4 действуют чистым фтором. UF_6 получается в виде твердого продукта.

Твердофазное состояние гексафторида урана при комнатной температуре является благоприятным обстоятельством и позволяет доставлять UF₆ на обогатительные заводы в обычных контейнерах (рис. 42).



Рис. 42

Контейнер с гексафторидом урана.

Фотография с официального сайта Госкорпорации Росатом
<http://www.rosatom.ru>

В гексафториде урана атомы фтора могут частично или полностью обмениваться на другие электроотрицательные группы, но при этом сохраняется шестивалентное состояние урана.

Например, при гидролизе гексафторида урана образуется оксид-фторид урана:



Оксид-фторид урана при комнатной температуре находится в твердом состоянии, что также является благоприятным фактором, поскольку, в случае трещины в контейнере, содержащем UF₆, не происходит утечки вещества в окружающую среду. Недостатком этого соединения являются его высокая окислительная способность, в результате которой UF₆ является химически агрессивным соединением.

4.2. Устройство газодиффузионной установки

Газодиффузионная установка представляет собой каскад отдельных ступеней (камер), соединенных между собой трубопроводами. Каждая ступень имеет делитель (пористую мембрану), один или два компрессора (насоса) с мощными

электродвигателями, системы охлаждения и регулирования потоков. Схема установки представлена на рисунке 43.

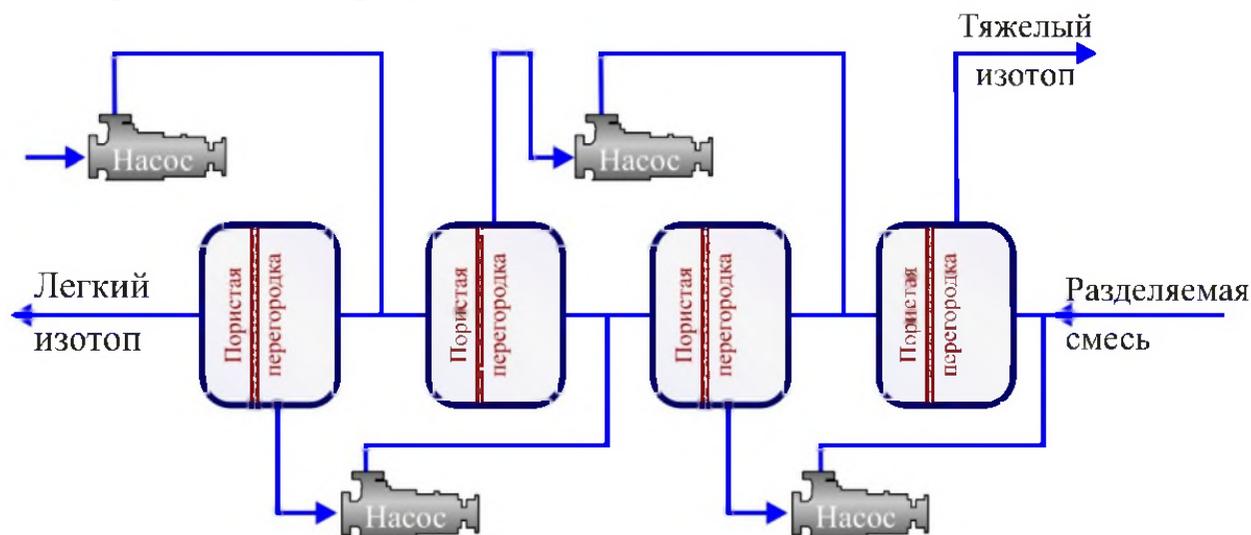


Рис. 43

Схема промышленной газодиффузионной установки

На общий вход системы поступает поток газа при «высоком» давлении p (на самом деле входное давление ниже атмосферного). Поток газа продвигается вдоль каналов и частично проникает через пористые стенки. На выходе поддерживается низкое давление p' ($p > p'$). Газ, прошедший через фильтры под действием разности давлений, обогащается легким изотопом и выводится, образуя поток легкой фракции. Поток газа, который не прошел через фильтры, постепенно обедняется легким изотопом и образует поток тяжелой фракции. Газ, обогащенный легким изотопом урана, подается на следующую ступень разделения. Процесс продолжается до тех пор, пока не будет достигнута требуемая степень обогащения. Для целей атомной энергетики достаточно обогащения изотопом ^{235}U на уровне 3–5%, для военных целей достигают обогащения до 90% и выше. Например, чтобы повысить содержание ^{235}U до 99%, необходимо повторить операцию разделения 4000 раз.

Ключевым элементом газодиффузионной установки являются фильтры. В современной конструкции фильтры изготавливают в виде трубок, которые помещают в цилиндрический бак (рис. 44).

Рабочей частью фильтра является делящий слой, в котором находятся поры. В связи с этим, важнейшими характеристиками фильтра являются диаметр пор и степень пористости. В современных фильтрах диаметр пор достигает 10 нм, при этом важно, чтобы все поры фильтра имели одинаковый диаметр. Кроме того, количество пор, приходящихся на 1 см² поверхности фильтра, должно быть не менее 10⁹. Общая площадь пор на одной ступени газодиффузионного завода достигает нескольких гектаров.

В настоящее время в качестве делящего слоя применяются два типа пористых перегородок: перегородки пленочного типа и керамические перегородки. В перегородках пленочного типа микропоры получают путем выщелачивания

некоторых составляющих диспергированного сплава либо путем электролитического травления тонкой алюминиевой фольги. В керамических перегородках микропоры создаются в процессе спекания порошков оксида алюминия или никеля.



Рис. 44

Сборка трубчатых фильтров

Фильтры должны удовлетворять целому ряду жестких требований. Прежде всего, фильтры должны быть коррозионностойкими и механически прочными. Для придания механической прочности фильтру его заключают в оболочку из никеля, которая изготавливается в виде трубки диаметром 15 мм, длиной 550 мм и толщиной стенки 0,15 мм.

Второй ключевой элемент газодиффузионной технологии — это компрессор, способный давать необходимую степень сжатия гексафторида урана. При сжатии газ нагревается, поэтому перед входом в делитель его необходимо охлаждать на каждой ступени каскада до рабочей температуры процесса, которая превышает комнатную температуру. Следовательно, каждая ступень оснащена холодильником. Для работы компрессора требуются мощные электродвигатели.

Давление внутри газодиффузионных машин ниже атмосферного, поэтому необходима система уплотнения, обеспечивающая высокую герметичность. На современных заводах достигнута очень высокая степень герметичности. Например, если откачать все объемы завода до глубокого вакуума и загерметизировать, то для повышения давления до 0,5 атм должны пройти сотни лет.

Газодиффузионный метод разделения изотопов урана имеет ряд недостатков. Во-первых, это очень большое число ступеней разделения. Типичный газодиффузионный каскад, производящий уран для ядерной энергетики, т. е. обогащенный до 5% по ^{235}U , содержит более 1000 ступеней, поскольку обогащение на каждой ступени незначительно. На рисунке 45 показана небольшая часть разделительных установок.



Рис. 45

Блок газодиффузионных машин на Уральском электрохимическом комбинате.
 Фотография с официального сайта Госкорпорации Росатом
<http://www.rosatom.ru>

Второй недостаток связан с огромным потреблением энергии, так как разделение на фильтре происходит в условиях далеких от равновесных. Например, на газодиффузионных заводах США удельное потребление энергии первоначально составляло 3000 кВт·ч/кг единиц работы разделения (ЕРР), после модернизации оно было снижено до 2500 кВт·ч/кг ЕРР. На наиболее современном газодиффузионном заводе ЕВРОДИФ во Франции удельное потребление электроэнергии составляет 2400 кВт·ч/кг ЕРР. Дальнейшее снижение этого показателя является проблематичным. Рядом с газодиффузионными заводами обычно строят электростанции, предназначенные для энергообеспечения завода.

4.3. Количественные характеристики процесса разделения

Теоретический коэффициент разделения при газовой диффузии вычисляется по формуле

$$\alpha_0 = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}},$$

где M_1 и M_2 — массы молекул газообразных соединений.

Для газообразных соединений урана $^{238}\text{UF}_6$ ($M_2 = 352$ г/моль) и $^{235}\text{UF}_6$ (349 г/моль):

$$\alpha_0 = \sqrt{\frac{352}{349}} = 1,0043.$$

Это теоретический предел, достигаемый при однократном пропускании смеси газов через пористый фильтр в условиях, когда в камере-сборнике поддерживается абсолютный вакуум.

Максимальный коэффициент обогащения для смеси гексафторидов урана равен

$$\varepsilon = \alpha_0 - 1 = 1,0043 - 1 = 0,0043.$$

Максимальный коэффициент обогащения, достигаемый на одной ступени, очень мал (реальный еще ниже), поэтому, чтобы добиться значительного обогащения урана, процесс разделения необходимо многократно повторять в каскаде.

4.4. История развития метода газовой диффузии

Газовая диффузия через пористую среду была применена для разделения компонент газовой смеси Рамзаем. Он открыл гелий земного происхождения путем многократного пропускания через глиняную трубку образца газа, извлечённого из уранового минерала клевеита.

Самые первые попытки разделения изотопов газовой диффузией через пористую трубку предпринял в 1913 г. Астон фактически ещё до открытия изотопов. В 1920 г. было достигнуто небольшое обогащение изотопов неона и хлора. В 1932 г. Герц⁶² на каскаде из 24 ступеней получил неон с обогащением 75% по ²²Ne, что намного выше его природного содержания (10%). Вслед за тем каскад из 50 ступеней был применён для практически полного разделения изотопов неона и смеси водорода с дейтерием. На каскаде из 34 ступеней было произведено обогащение метана изотопом ¹³C до 16%.

В связи с развитием ядерной энергетики и созданием ядерного оружия в середине XX столетия очень остро встала проблема получения урана, обогащенного делящимся изотопом ²³⁵U. Были изучены многие физические методы разделения изотопов урана, но в итоге остановились на методе газовой диффузии, поскольку в то время именно он мог быть реализован технически. Первый газодиффузионный завод был запущен в 1945 г. в США в Ок-Ридже, штат Теннесси. Впоследствии были построены газодиффузионные заводы в Падуке и Портсмуте (рис. 46). Строительство газодиффузионного завода в Портсмуте началось в 1952 г. и завершилось в 1956 г. Исходно объект имел военное назначение, с 60-х гг. XX в. завод подключился к коммерческой программе по производству низкообогащенного урана. На этом заводе дообогащали до уровня 4–5% уран с обогащением менее 3%, поступающий с газодиффузионного завода в Падуке.

В СССР первый газодиффузионный завод начал функционировать в 1949 г. в южноуральском поселке Верхне-Нейвинск (в настоящее время город Новоуральск). Оборудование, установленное на газодиффузионных заводах, подвергалось очень сильной коррозии, в результате чего происходили большие потери гексафторида урана. Вследствие этого производительность и требуемая степень обогащения не достигались. С 1949 по 1964 г. в СССР было пущено еще три газодиффузионных завода по обогащению урана:

- в Томске-7 на Сибирском химическом комбинате;
- в Ангарске на Электролизном химическом комбинате;
- в Красноярске-45 на Электрохимическом комбинате.

⁶² Густав Людвиг Герц (22 июля 1887 г., Гамбург, Германия — 30 октября 1975 г., Восточный Берлин) — немецкий физик, лауреат Нобелевской премии по физике 1925 г. Племянник физика Генриха Герца. Участник работ по созданию ядерного оружия в СССР.



Рис. 46

Газодиффузионный завод в Портсмуте (США).
Фотография с информационного портала «Атомная энергия 2.0»
<http://www.atomic-energy.ru/>

С 1992 г. промышленная эксплуатация газодиффузионных заводов в РФ полностью прекращена.

Во Франции (Трикастен) в 1982 г. построен газодиффузионный завод «Евродиф» мощностью 10,8 млн ЕРР/год. Для снабжения завода электроэнергией рядом с ним сооружена АЭС мощностью 3720 МВт с четырьмя реакторами мощностью 930 МВт. Также в комплекс завода входит большой цех гальванопокрытий, предназначенный для нанесения антикоррозионных никелевых покрытий на все поверхности оборудования, контактирующие с гексафторидом урана. Завод производит низкообогащенный уран, позволяющий обеспечить годовым запасом топлива АЭС мощностью 75–80 млн кВт.

§ 5. Разделение изотопов урана методом центрифугирования

5.1. Устройство газовой центрифуги

Принципиальным отличием метода центрифугирования газов от других молекулярно-кинетических методов, в частности, газовой диффузии, является то, что первичный эффект разделения реализуется в условиях термодинамического равновесия. На рисунке 47 представлено устройство газовой центрифуги.

Главной частью центрифуги является ротор, который вращается со скоростью 1,5 тыс. оборотов в секунду. Основным требованием к ротору является высокая прочность, так как ротор должен непрерывно работать на такой скорости в течение многих лет. Первоначально роторы центрифуг изготавливали из алюминия или высокопрочной стали. Однако при таких высоких скоростях вращения даже лучшие сплавы «ползут». Альтернативным вариантом является изготовление ротора центрифуги из легких композиционных материалов — углерод-

ных волокон. Углеродные волокна являются одними из самых прочных и жестких волокон, к тому же они не обладают ползучестью. Возможен промежуточный вариант изготовления ротора центрифуги — комбинация металлической трубы-основы и высокопрочного армированного пластика.

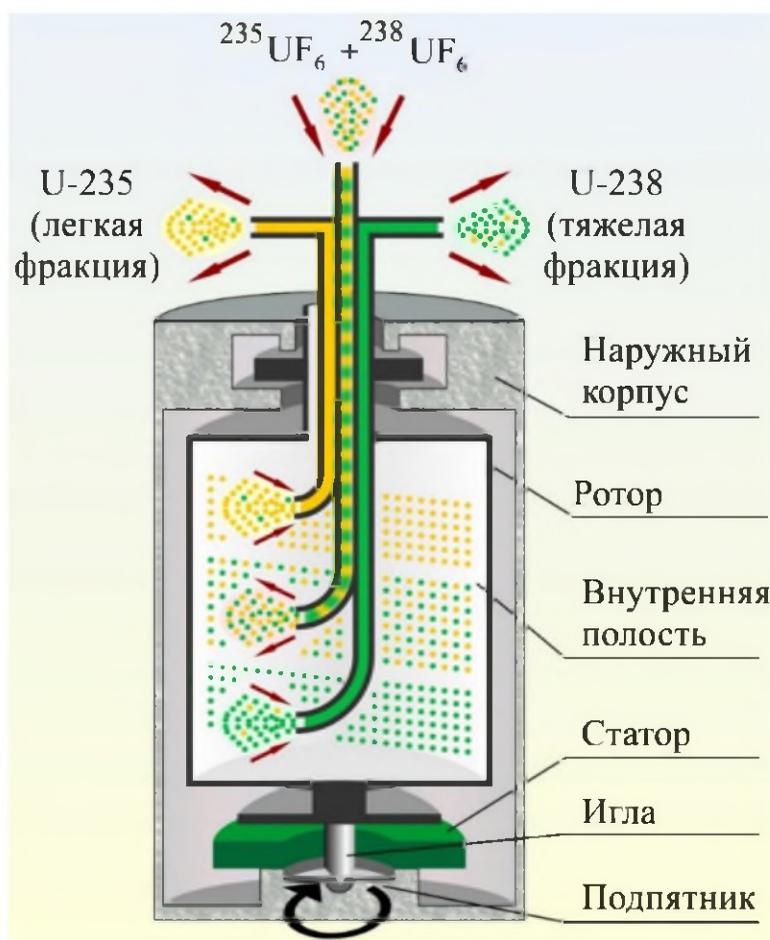


Рис. 47

Схема устройства газовой центрифуги

Различают 2 вида газовых центрифуг — докритические и надкритические. В докритических газовых центрифугах отношение длины ротора к его диаметру равно 4–5, в надкритических центрифугах более 10. Роторы надкритических центрифуг представляют собой трубу длиной порядка 10–15 м, изготовленную из жестких секций, соединенных гибкими элементами — сильфонами. Надкритические центрифуги имеют преимущество перед докритическими, поскольку надкритические центрифуги позволяют добиться большего коэффициента разделения изотопов и обладают большей производительностью. Однако при этих достоинствах надкритические центрифуги обладают повышенной аварийностью по сравнению с докритическими.

5.2. Количественные характеристики процесса разделения

Выражение для разделительной характеристики газовой центрифуги было получено П. Дираком:

$$\alpha_0 = e^{-\left[\frac{(M_2 - M_1) \omega^2 r^2}{2RT} \right]},$$

где ($M_2 - M_1$) — разность масс изотопов; ω — угловая скорость вращения; r — радиус ротора; T — температура; R — универсальная газовая постоянная.

Из уравнения Дирака следует, что разделительная способность газовой центрифуги зависит от следующих факторов:

1) геометрических характеристик центрифуги, определяемых радиусом ротора: чем больше ротор, тем лучше происходит разделение изотопов;

2) угловой скорости вращения;

3) абсолютной разности молекулярных масс компонентов. Это очень важный фактор, поскольку для большинства других методов, в том числе и метода газовой диффузии, коэффициент разделения зависит от отношения молекулярных масс компонентов. Как было показано в п. 4.3, отношение масс $^{238}\text{UF}_6/^{235}\text{UF}_6$ равно 1,0043, тогда как разность масс равна 3. Следовательно, в газовой центрифуге разделительный эффект для изотопов урана в 3 раза выше, чем при газодиффузионном разделении. КПД газовых центрифуг, в зависимости от скорости вращения, может превышать 60%.

5.3. История развития метода центрифугирования газов

В 1919 году Линдемман и Астон предложили использовать для разделения изотопов центробежное поле. В течение последующих лет несколько групп ученых провели испытания примитивных газовых центрифуг. Однако эти эксперименты оказались безуспешными, так как при вращении корпус центрифуги нагревался и выделившееся тепло передавалось разделяемой газовой смеси. В результате возникали конвективные потоки газов, которые перемешивали легкую и тяжелую фракции и тем самым полностью подавляли эффект разделения.

Другая проблема заключалась в необходимости преодоления большого количества резонансных изгибных колебаний, возникающих при вращении ротора и способных разрушить его. Аналогичные проблемы, связанные с прохождением резонансных частот, возникают при выходе на требуемую скорость вращения валов паровых турбин, лопаток и др.

В 1934 г. Д. Бимс⁶³ сконструировал центрифугу испарительного типа. Ротор центрифуги был помещен в вакуум с целью уменьшения его нагрева. Такое техническое решение оказалось удачным, и в 1936 г. Бимс разделил изотопы хлора. Также Бимсу с сотрудниками удалось преодолеть проблему прохождения резонансных частот и сконструировать надкритическую центрифугу. Ротор центрифуги, изготовленный из алюминиевого сплава, имел диаметр 18,7 см и длину 345 см. Круговая скорость вращения составляла 215 м/с. Также Бимсом с сотрудниками была сконструирована докритическая центрифуга диаметром 18,3 см и длиной 105 см.

В августе 1943 г. в США была предпринята попытка разделения гексафторида урана на докритической центрифуге. Испытания продолжались немногим более трех месяцев и завершились аварией. В связи с этим с 40-х гг. XX в. обогащение урана в США стало осуществляться методом газовой диффузии.

⁶³ Джесси Уокерфилд Бимс (25 декабря 1898 г., Бель-Плейн, Канзас, США — 23 июля 1977 г., Шарлотсвилл, Виргиния, США) — американский физик, участник Манхэттенского проекта.

Помимо технических решений ученые Англии и США внесли большой вклад в развитие теории разделения изотопов в газовых центрифугах. Теоретические работы были связаны с оценкой характеристик машин, а также с изучением внутренних потоков газа, что позволяло улучшить конструкцию центрифуг и оптимизировать процесс разделения. Работы по оценке характеристик машин были выполнены английскими физиками Фрэнсом Саймоном, Рудольфом Пайерлсом, Карлом Фуксом и Николасом Курти, разработавшими общую теорию разделения изотопов. Исходя из этой теории Поль Дирак вывел формулу для вычисления разделительной характеристики газовой центрифуг.

В 1938 г. Гарольд Юри (США) предложил умножать разделительный эффект центрифуги за счет противоточного конвективного течения газов, которое сносит тяжелую фракцию в один конец ротора, а легкую фракцию — в другой. В результате возникает дополнительное увеличение радиального градиента концентраций. Клайд Коуэн (США) с сотрудниками разработали теорию противоточной газовой центрифуги.

В Европе лидирующее позиции в конструировании центрифуг занимала Германия. Профессор В. Грот с коллегами начал разработку высокоскоростной газовой центрифуги, предназначенной для разделения изотопов урана. Противоточное течение газов в центрифуге возбуждалось градиентом температуры между верхним и нижним торцами ротора. Однако в связи с началом Второй мировой войны работа не была завершена.

К окончанию войны США первым удалось получить обогащенный уран методом газовой диффузии и создать атомные бомбы. СССР также занялся созданием собственного ядерного оружия. Советскую ядерную программу возглавлял Л. П. Берия. К проведению работ были привлечены видные немецкие ученые: профессор Манфред фон Арденне⁶⁴, Густав Герц, профессор Петер Тиссен⁶⁵, доктор Штеудель — сотрудник фирмы AEG, доктор Макс Штеенбек⁶⁶. В 1945 г. специалистов вывезли из Германии и отправили сначала в лагерь пленных под Москвой, а затем в Сухуми, где на базе бывшего пансионата был создан Сухумский физико-технический институт (СФТИ). В общей сложности в этом институте работали более 100 немецких ученых. Перед ними была поставлена задача создания атомной бомбы. Однако наибольшую проблему на тот

⁶⁴ Барон **Манфред фон Арденне** (20 января 1907 г., Гамбург, Германия — 26 мая 1997 г., Дрезден, Германия) — физик, исследователь и изобретатель, автор 600 патентов. Участник работ по созданию ядерного оружия в нацистской Германии в 1939–1945 гг. (последнее воинское звание — штандартенфюрер SS) и в СССР после 1945 г. Лауреат Сталинской премии (1947 и 1953 гг.) и Национальной премии ГДР (1958 и 1965 гг.).

⁶⁵ **Петер Адольф Тиссен** (6 апреля 1899 г., Швайц, Германия — 5 марта 1990 г., Берлин, Германия) — немецкий химик, участник программы по созданию ядерного оружия в СССР. Лауреат Сталинской премии 1951 и 1956 гг.

⁶⁶ **Макс Штеенбек** (21 марта 1904 г., Киль, Германия — 15 декабря 1981 г., Берлин, ГДР) — немецкий физик. автор трудов по электрическому разряду в газах, полупроводникам, разделению изотопов, физике плазмы, магнитной гидродинамике, астрофизике, ядерной энергетике. Участник программы по созданию ядерного оружия в СССР.

момент представляло получение урана, обогащенного изотопом ^{235}U более чем на 90%.

Работы велись одновременно в двух направлениях и заключались в создании технологии обогащения урана методами газовой диффузии (Г. Герц) и газового центрифугирования (М. Штеенбек). Первоначально предполагалось использовать для разделения изотопов урана высокопроизводительную надкритическую центрифугу, вращающуюся со скоростью 1200–1400 оборотов в секунду. Для того чтобы избежать разрушения центрифуги при выходе на рабочую скорость, Штеенбек предложил оригинальное решение — поместить ротор на гибкие опоры (точнее, ротор стал опираться на стальную иглу). Таким образом, вращение стало осуществляться вокруг физической, а не геометрической оси. Игла, удерживающая ротор, опиралась на подпятник из сверхтвердого сплава, погруженный в масляную ванну, с целью уменьшения трения. Снаружи ротор был защищен вакуумируемым корпусом. Вертикальное удерживание конструкции осуществлялось с помощью специальной магнитной подвески, расположенной в верхней части ротора. Раскручивание ротора до рабочей скорости также производилось посредством магнитного поля.

Со стороны СССР участие в работе принимали И. К. Кикоин⁶⁷, Л. А. Арцимович⁶⁸, Ю. Б. Харитон⁶⁹. Конструктор В. И. Сергеев разработал уникальную систему отборников легкой и тяжелой фракций с использованием трубок Пито⁷⁰, которая позволяла непрерывно отбирать продукт.

После шести лет работы немецким ученым удалось научиться управлять поведением длинного ротора при любой резонансной частоте. Осенью 1952 г. группу М. Штеенбека перевели из Сухуми в Ленинград на ОКБ Кировского завода для создания промышленного образца газовой центрифуги. Ученые продемонстрировали успешную работу агрегата, состоящего из шести центрифуг. Каждая центрифуга имела длину 3 м и диаметр 58 мм, рабочая скорость вращения достигала 1200–1400 оборотов в секунду. Центрифуги обладали высокой эффективностью и высоким коэффициентом обогащения. Однако вероятность аварий не была исключена, поэтому конечный выбор был сделан в пользу менее

⁶⁷ **Исаак Константинович (Кушелевич) Кикóин** (15 (28) марта 1908 г., Малые Жагоры, Шавельский уезд, Ковенская губерния, Литва — 28 декабря 1984 г., Москва, СССР) — советский физик-экспериментатор, академик, дважды Герой Социалистического Труда, лауреат Ленинской премии.

⁶⁸ **Лев Андреевич Арцимович** (25 февраля 1909 г., Москва, Российская империя — 1 марта 1973 г., Москва, СССР) — советский физик, академик АН СССР, Герой Социалистического Труда. Труды по атомной и ядерной физике. Под руководством Арцимовича впервые в СССР разработан электромагнитный метод разделения изотопов.

⁶⁹ **Юлий Борисович Харитон** (27 февраля 1904 г., Санкт-Петербург, Российская империя — 19 декабря 1996 г., г. Саров, СНГ) — советский и российский физик-теоретик и физикохимик. Один из руководителей советского проекта атомной бомбы. Лауреат Ленинской и трех Сталинских премий, трижды Герой Социалистического Труда.

⁷⁰ **Трубка Пито́** — прибор для измерения полного напора текущей жидкости или газа. Представляет собой Г-образную трубку. Названа по имени ее изобретателя (1732) французского инженера-гидравлика Анри Пито (1695–1771).

аварийных докритических центрифуг длиной 50 см, диаметром 100 мм и скоростью вращения 2000 оборотов в секунду. Короткие центрифуги предполагалось располагать каскадами по принципу, используемому при газодиффузионном методе обогащения.

В 1953 г. группу М. Штеенбека отстранили от работ и отправили на 3 года в Киев, после чего в 1956 г. репатриировали в Германию. В том же году в СССР была запущен первый завод, оснащенный докритическими газовыми центрифугами.

Следует отметить, что ранее, в 1949 г., в СССР уже начало функционировать первое промышленное предприятие по разделению изотопов урана методом газовой диффузии — Уральский электрохимический комбинат. Однако из-за коррозии оборудования не удавалось достичь высокой степени обогащения урана.

В 1950-е гг. США решили возобновить программу по обогащению урана с помощью газовых центрифуг. В 1957 г. они предложили одному из репатриированных участников советского проекта Г. Циппе⁷¹ работу в Университете штата Вирджиния. Г. Циппе после возвращения из СССР в Европу запатентовал газовую центрифугу. В 1960 г. в США начались работы по сооружению каскада центрифуг по аналогии с каскадами советских центрифуг. Первоначально роторы размером 76 мм изготавливали из алюминия, затем перешли к более прочным материалам — запрессованному в стекловолокно алюминию и композитам. Размеры роторов стали больше и достигли длины 600 мм. В течение 25 лет США потратили более 3 млрд долларов на создание самых мощных в мире центрифуг. В США были построены 3 обогатительных завода, оснащенные тысячами 10- или 15-метровых центрифуг (по различным данным), изготовленных из стекловолокна. Однако по ряду причин придать коммерческий вид конструкциям не удалось, и в 1985 г. программа США была законсервирована, возможно, из-за высокого процента аварий. В качестве альтернативы газовой диффузии было принято решение развивать технологию лазерного обогащения урана.

В СССР постепенно отказались от газодиффузионного метода обогащения урана и все 4 газодиффузионных завода репрофилировали в газоцентрифужные. На тех же площадях разместили тысячи центрифуг. На рисунке 48 представлены фотографии одного из цехов Уральского электрохимического комбината. Центрифуги сгруппированы в агрегаты, включающие по 20 устройств в каждом. Агрегаты располагают в цехах в несколько ярусов друг над другом. Таким образом удалось максимально заполнить большие цеха, оставшиеся после газодиффузионных заводов. Разделительная мощность при переходе к центробежной технологии возросла в 2–3 раза, а расход электроэнергии уменьшился в 10 раз. В настоящее время заводы оснащены центрифугами 10 поколения, причем каждое новое поколение центрифуг на 20–30% производительнее предыдущего.

⁷¹ Гернот Циппе (13 ноября 1917 г., Варнсдорф, Австро-Венгрия — 7 мая 2008 г., Вена, Австрия) — австрийский инженер-механик, один из создателей современной газовой центрифуги для обогащения изотопов урана.

Следует отметить, что многоярусное расположение центрифуг препятствует их усовершенствованию в сторону удлинения ротора, т. е. переходу к надкритическим центрифугам.

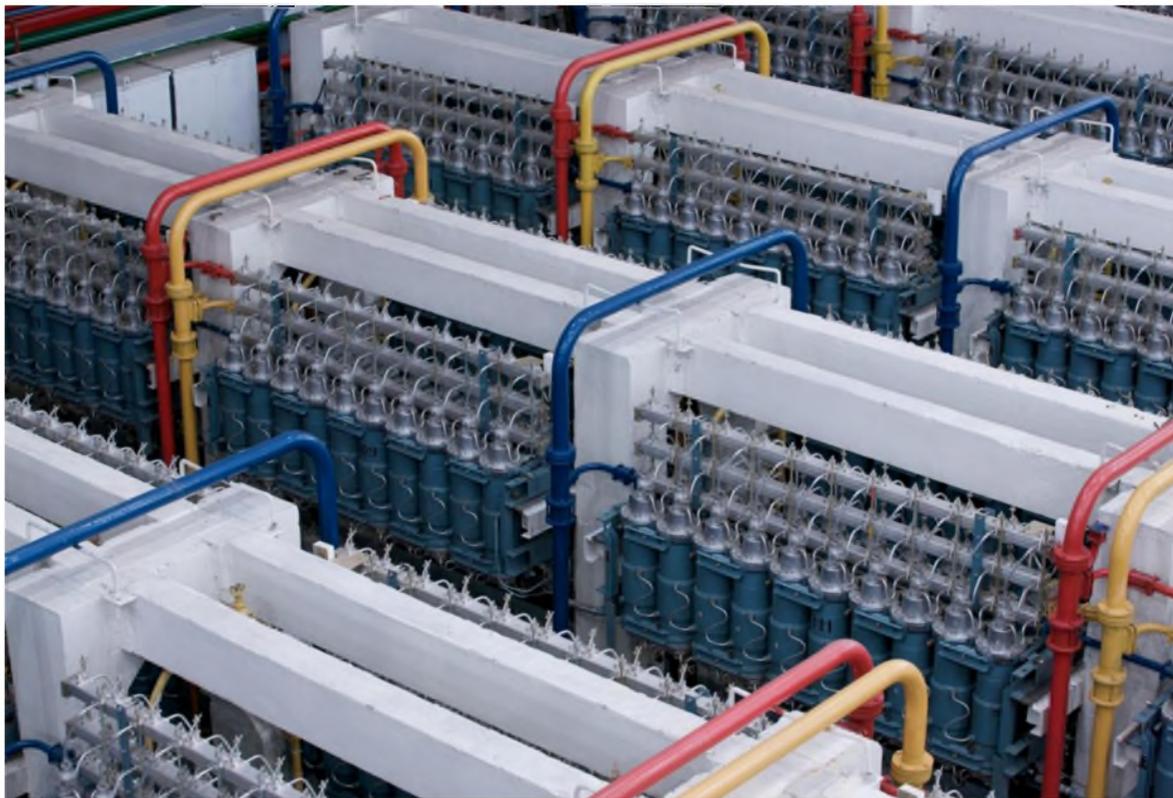


Рис. 48

Газовые центрифуги Уральского электрохимического комбината.
Фотографии с официального сайта Госкорпорации Росатом
<http://www.rosatom.ru>

5.4. Современное состояние мировой промышленности по обогащению урана

В мировом производстве обогащенного урана подавляющая часть приходится на четыре компании: TENEX⁷² (РФ), (40% мировых мощностей), англо-голландско-немецкую URENCO (35%), французскую AREVA (15%), китайскую CNNC (8%). Остальное приходится на Японию, Иран, Пакистан и Бразилию.

В РФ обогащение урана осуществляется на четырех предприятиях Топливной компании Росатома «ТВЭЛ»:

- 1) АО «Ангарский электролизный химический комбинат» (г. Ангарск, Иркутская область);
- 2) АО «ПО «Электрохимический завод» (г. Зеленогорск, Красноярский край);
- 3) АО «Уральский электрохимический комбинат» (Новоуральск, Свердловская область);
- 4) АО «Сибирский химический комбинат» (Северск, Томская область).

Уральский электрохимический комбинат (УЭХК), построенный в 1949 г., является первым в СССР промышленным предприятием по разделению изотопов урана. Изначально для обогащения использовался метод газовой диффузии. В 1954 г. на предприятии начато производство низкообогащенного урана для обеспечения потребностей атомной энергетики страны. В 1957 г. были проведены испытания опытных образцов газовых центрифуг, новых технологических схем, систем аварийной защиты и др. В 1962 г. состоялся пуск первой очереди первого в мире завода по обогащению урана с использованием газовых центрифуг. В 1973 г. предприятие вышло на международный рынок, осуществляя поставки обогащенного урана практически во все страны, имеющие атомную энергетику. В 1988 г. в разделительном производстве комбината завершили полную замену газодиффузионного оборудования на центрифужное. Потребление электроэнергии сократилось в 10 раз, а производственные мощности обогащения возросли в 2–3 раза. В настоящее время АО «УЭХК» эксплуатирует пятое, шестое, седьмое, восьмое и девятое поколения центрифуг, которые по производительности во много раз превосходят первые модели. Их надежность обеспечивается не только оптимальной конструкцией, но и многократно резервированным электропитанием, высоким уровнем систем аварийной защиты, технологической дисциплины и квалификации персонала.

Сибирский химический комбинат (СХК) (другие названия Комбинат 816, п/я 129, п/я 153, п/я В-2994) начали строить в 1951 г. В 1953 г. была введена в эксплуатацию первая очередь завода разделения изотопов (завод «Т», объект 1, ныне — ЗРИ) и завода Гидроэнергоснабжения (завод «В», объект 20, ныне — ЗГЭС). Основной задачей комбината на протяжении многих лет было получение для оборонных целей и атомной энергетики обогащенного ²³⁵U и ²³⁹Pu, изготовление компонентов ядерных зарядов и т. п. Первая партия низкообогащенного

⁷² АО «Техснабэкспорт» — внешнеторговая компания госкорпорации «Росатом». Поставщик урановой продукции начальной стадии ядерного топливного цикла, производимой предприятиями госкорпорации. На внешнем рынке действует под торговой маркой TENEX.

урана была получена 7 августа 1953 г. на заводе разделения изотопов. Уран оружейной кондиции получили в 1955 г. Поселок, выросший рядом со строящимся комбинатом, в 1954 г. получил статус города и назван Северск, в открытой переписке значилось «Томск-7». В 1990 г. гриф секретности был снят и городу вернулось название Северск. В 1955 г. был пущен в работу промышленный ядерный реактор И-1, работавший только для производства военной продукции, т. е. наработки ^{239}Pu . В 1958 г. запустили в эксплуатацию двухцелевой реактор ЭИ-2, а в сентябре того же года от тепловой энергии этого реактора заработала Сибирская атомная электростанция, первая промышленная АЭС в Советском Союзе. В 1961 г. были введены в строй радиохимический завод (завод «Б», объект 15, ныне — РХЗ) и химико-металлургический завод (завод «М», объект 25, ныне — ХМЗ), а также ядерный реактор АДЭ-3. В 1963 г., впервые в СССР, на РХЗ началось глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов низкой и средней активности. В 1973 г. на комбинате внедрили центробежную технологию на ультраскоростных центрифугах.

Основными видами продукции СХК являются гексафторид урана, обогащённого изотопом ^{235}U до 5%, гексафторид урана для обогащения, а также связанные с их производством услуги по обогащению, конверсии и очистке (аффинажу) урановых материалов любых марок. Реализация продукции АО «СХК» осуществляется как на внутреннем, так и на внешнем рынках.

Ангарский электролизный химический комбинат (АЭХК) построен в городе Ангарске Иркутской области в 1955–1956 гг. В 1957 г. был произведён пуск первой очереди корпуса диффузионного завода. В работу были включены 308 диффузионных машин. В 1957–1963 гг. были построены и сданы в эксплуатацию основные промышленные объекты АЭХК: сублиматный завод и завод по обогащению урана. В 1985–1995 гг. состоялся переход с диффузионного метода обогащения урана на газоцентрифужный. При этом значительно увеличилась производительность, уменьшилось удельное энергопотребление и, как следствие, существенно улучшилась экологическая обстановка в регионе. В 1995–1997 гг. введены в эксплуатацию установки перелива обогащённого урана в жидком состоянии «Челнок А 1» и «Челнок А 2», обеспечившие возможность отгрузки продукции в международные контейнеры.

Международный консорциум URENCO создан в 1971 г. В него вошли ФРГ, Англия и Нидерланды. Изначально, в 1970-х гг. использовались технологии подкритических центрифуг, запатентованные немецкими учеными, репатрированными из СССР после участия в ядерной программе. Затем совместно с американскими специалистами были выполнены работы по созданию надежных надкритических роторов. В настоящее время консорциум владеет собственной технологией. Ротор центрифуг URENCO представляет собой сверхлегкую тонкостенную трубку, изготовленную из современных материалов. Ротор размещен на подшипнике и вращается с высокой скоростью в вакууме почти без трения. Компания URENCO производит только низкообогащенный уран на заводах, размещенных в Германии (недалеко от голландско-германской границы в Северном Рейне-Вестфалии), Нидерландах (г. Альмело), Великобритании (Капенхерсте, недалеко

от Честера на северо-западе Англии) и США (юго-восточная часть Нью-Мексико). Завод URENCO USA начал свою деятельность в 2010 г. Это первое в истории США промышленное предприятие по обогащению урана центрифужным методом. На заводах URENCO сменилось 6 поколений центрифуг. Компания успешно расширяется и увеличивает свои производственные мощности примерно на 1 млн ЕРР/год. К концу 2009 г. суммарная мощность компании составляла 12,2 млн ЕРР/год, а в конце 2017 г. достигла величины 18,8 млн ЕРР/год.

Компания AREVA осуществляет производство ЕРР на газодиффузионном заводе Georges Besse I (GB-I) во Франции, открытом в 1979 г. В 2004 г. завод планировали закрыть (т. е. срок эксплуатации 25 лет), но затем решили продлить срок службы завода еще на 12 лет, т. е. до 37 лет. Вопрос закрытия газодиффузионного завода остается открытым. В качестве замены газодиффузионному заводу в 2006 г. начато сооружение завода GB II. В 2009 г. было проведено тестирование первого каскада центрифуг. Ожидается, что суммарная мощность GB-II может составить 11 млн ЕРР/год.

Одновременно AREVA реализует строительство обогатительного завода на территории США по технологии URENCO. В 2009 г. компания пересмотрела в сторону двукратного увеличения обогатительного завода на территории США с 3 до 6 млн ЕРР/год. Министерство энергетики США в 2010 г. предоставило AREVA займ в размере 2 млрд долл. под госгарантии на строительство завода. Ожидается, что к 2022 г. предприятие выйдет на полную мощность.

USEC является еще одной компанией, которая использует газодиффузионную технологию для обогащения урана. Это один из крупнейших в мире поставщиков обогащенного урана. Оценочная мощность обогатительного завода составляет от 5,5 до 6,5 млн ЕРР/год. В 2010 г. USEC построила собственное газодиффузионное предприятие в США — завод «Американская центрифуга», расположенный в штате Огайо. В состав первой очереди завода должны были входить 96 каскадов по 120 центрифуг модели AC 100 (длиной более 12 м) в каждом. Завод некоторое время работал в тестовом режиме, после чего был остановлен, а оборудование демонтировано. На рисунке 49 представлен опытный каскад американских центрифуг.

В Бразилии разработкой центрифуг занимается государственная компания Nuclear Industries of Brazil (INB), которая предполагает удовлетворять реакторные потребности энергоблоков Angra I и Angra II. Планировалось, что суммарная мощность первой фазы обогатительного завода составит 125 тыс. ЕРР. Однако финансовые сложности отложили строительство обогатительного завода на неопределенный срок.

В Китае производством обогащенного урана занимается корпорация CNNC, которая использует 2 разделительных предприятия, построенных российской стороной. Предприятия оснащены центрифугами 6-го поколения. Суммарная мощность заводов составляет 1 млн ЕРР/год. В 2018 г. Китай завершил крупномасштабный демонстрационный проект по созданию нового поколения центрифуг. Новые центрифуги разработаны специалистами CNNC и будут использоваться на заводе Hanzhun в провинции Шэньси.

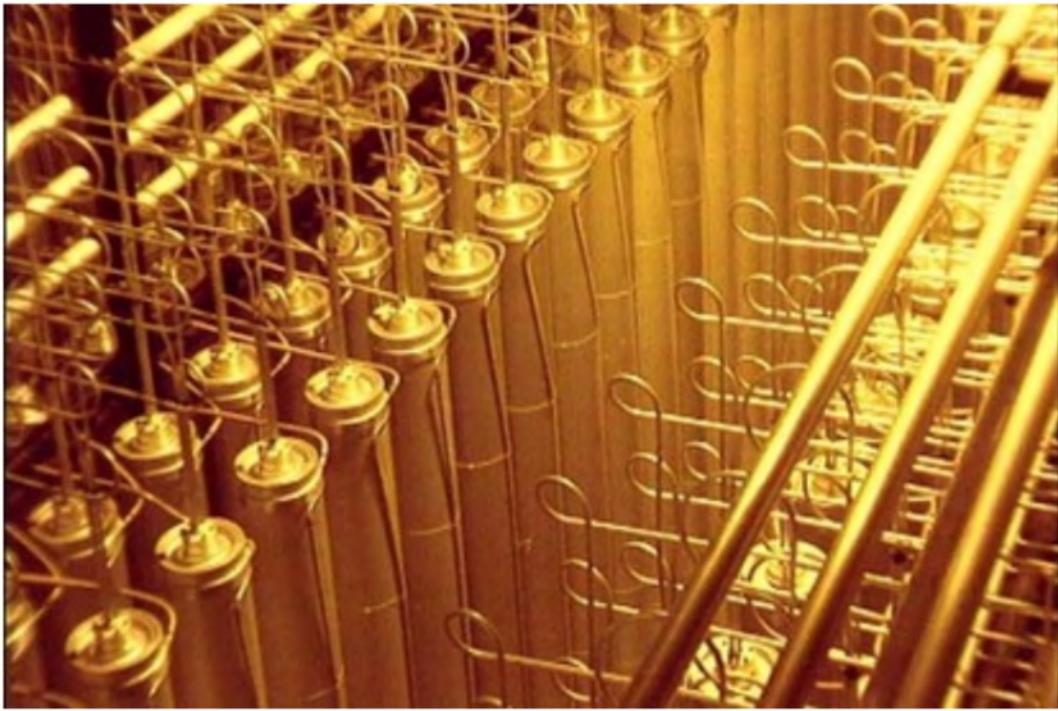


Рис. 49

Надкритические газовые центрифуги США.
Фотография с Информационного портала «Атомная энергия 2.0»
<http://www.atomic-energy.ru/>

В Японии создана компания JNFL, которая с 1992 г. производит обогащение урана на заводе, оснащенном газовыми центрифугами. Мощность завода оценивается на уровне 100–150 тыс. ЕРР. Себестоимость продукции остается высокой, что не позволяет конкурировать с продукцией других компаний.

Глава VI

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН

§ 1. Представление об изотопном обмене

Изотопный обмен — это самопроизвольное перераспределение стабильных или радиоактивных изотопов химического элемента между различными химическими формами (молекулами, ионами), фазами системы или внутри молекул. Изотопный обмен присутствует в любой системе, включающей различные изотопы, но легче обнаружить перераспределение радиоактивных изотопов.

Различают межмолекулярные и внутримолекулярные реакции изотопного обмена. Рассмотрим несколько примеров.

1. Если привести в соприкосновение металлическую ртуть, меченую радиоактивным изотопом ^{203}Hg , с парами обычной ртути, то активность жидкой ртути со временем будет уменьшаться. При этом первоначально неактивный пар станет радиоактивным из-за появления в нем атомов ^{203}Hg . Процесс будет продолжаться до тех пор, пока удельные активности жидкой ртути и пара не сравняются. Изотопный обмен, происходящий в этом случае, может быть представлен следующим уравнением:



2. Если к радиоактивному раствору $^{59}\text{FeCl}_3$ добавить нерадиоактивный раствор соли FeCl_2 и через некоторое время разделить валентные формы каким-либо способом (например, экстракцией), то обе валентные формы окажутся радиоактивными. В системе одновременно протекают 2 процесса:

а) окисленная форма $^{59}\text{FeCl}_3$ восстанавливается до двухвалентного состояния, что приводит к появлению в системе радиоактивного $^{59}\text{FeCl}_2$;

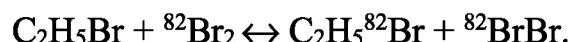
б) восстановленная стабильная форма FeCl_2 окисляется до трехвалентного состояния, в результате чего образуется стабильный FeCl_3 .

Суммарный процесс выглядит следующим образом:



Общее количество различных форм железа в системе удваивается. Появление новых форм приводит к разбавлению исходной радиоактивной формы $^{59}\text{FeCl}_3$ стабильным FeCl_3 . И наоборот, исходно стабильная форма FeCl_2 разбавляется радиоактивным $^{59}\text{FeCl}_2$. При достаточно длительном контакте удельные активности обеих валентных форм станут одинаковы.

3. Если привести в контакт бромистый этил $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и радиоактивный $^{82}\text{Br}_2$, то произойдет следующая реакция изотопного обмена:



4. Значительное место в реакциях изотопного обмена занимают изотопы водорода:



Внутримолекулярные реакции изотопного обмена, происходящие с участием многоатомных соединений, приводят к образованию меченых соединений,

т. е. соединений, которые одновременно содержат стабильные и радиоактивные атомы одного химического элемента. При изотопном обмене элементный состав каждого вещества сохраняется, изменяется только его изотопный состав.

§ 2. Классификация процессов изотопного обмена

Различают гомогенные и гетерогенные процессы изотопного обмена. К гомогенным процессам относятся реакции изотопного обмена между соединениями, находящимися в одной фазе. К гетерогенным процессам относятся реакции между соединениями, находящимися в разных фазах.

Реакции гетерогенного изотопного обмена делятся на 2 типа:

1) реакции с участием одинаковых молекул, например $^{131}\text{I}_{2\text{г}} + \text{I}_{2\text{тв}} \leftrightarrow \leftrightarrow ^{131}\text{I}_{2\text{тв}} + \text{I}_{2\text{г}}$, $^{203}\text{Hg}_{\text{ж}} + \text{Hg}_{\text{г}} \leftrightarrow ^{203}\text{Hg}_{\text{г}} + \text{Hg}_{\text{ж}}$;

2) реакции с участием различных молекул, например $^{90}\text{SrCO}_{3\text{тв}} + \text{SrCl}_{2\text{ж}} \leftrightarrow \leftrightarrow \text{SrCO}_{3\text{тв}} + ^{90}\text{SrCl}_{2\text{ж}}$.

Гомогенный изотопный обмен может осуществляться по разным механизмам, большая часть которых полностью соответствует механизмам обычных химических реакций. Реакции гомогенного изотопного обмена могут быть одно-, двух-, трех- и более стадийными. Реакции гомогенного изотопного обмена можно разделить на две группы. К первой из них относятся реакции, осуществляемые путем перехода электронов (так называемый электронный механизм), ко второй — реакции, протекающие за счет перехода ионов, атомов, группы атомов или даже целых молекул. Во второй группе принято выделять в специальные подгруппы реакции, протекание которых связано с диссоциацией молекул или ионов (диссоциативный механизм) или, напротив, с образованием ассоциатов (ассоциативный механизм). По диссоциативному механизму протекает изотопный обмен в системе $^{90}\text{SrCO}_{3\text{тв}} + \text{SrCl}_{2\text{ж}}$. Примером изотопного обмена по ассоциативному механизму является система $^{131}\text{I}_{2\text{г}} + \text{I}_{2\text{тв}}$.

§ 3. Характеристики изотопного обмена

Изотопный обмен можно рассматривать как обычную химическую реакцию, в которой исходные вещества и продукты различаются только изотопным составом:



В большинстве случаев изотопный обмен не сопровождается переносом массы в каком-либо направлении и поэтому не связан с химическими изменениями. Исключением являются изотопы водорода, массы которых различаются в 2–3 раза. В связи с этим, для реакций обмена с участием изотопов водорода пренебрегать переносом массы нельзя. Соответственно, характеристики процесса изотопного обмена с участием изотопов водорода будут существенно отличаться от характеристик процесса изотопного обмена с участием тяжелых ионов.

Изотопный обмен имеет ряд особенностей.

1. Изотопный обмен — это обратимый процесс, при котором в системе одновременно протекают две реакции — прямая и обратная — и который характе-

ризуется константой равновесия. Скорость прямой реакции в системе (85) определяется выражением $V_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}}[AX][BX^*]$, а скорость обратной реакции — выражением $V_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}}[AX^*][BX]$. При полном протекании обмена (равнораспределении) скорости прямой и обратной реакций равны между собой, т. е. $V_{\text{пр.}} = V_{\text{обр.}}$, поскольку концентрации меченых и стабильных соединений становятся равными.

Выражение для константы равновесия реакции изотопного обмена имеет вид

$$K_p = \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}} = \frac{[AX^*][BX]}{[AX][BX^*]}.$$

Константа равновесия реакции изотопного обмена может быть равна 1 или отличаться от 1. В случае отличия K_p от 1 говорят об изотопном эффекте.

2. При изотопном обмене отсутствует тепловой эффект, т. е. $\Delta H \approx 0$. Причина отсутствия теплового эффекта связана с близостью нулевых энергий колебательного движения молекул, обменивающихся изотопами. Исключение составляют изотопы водорода, для которых $\Delta H \neq 0$, так как нулевые энергии колебательного движения заметно различаются.

3. Энергии активации прямой и обратной реакций изотопного обмена равны ($E_{\text{акт. пр.}} = E_{\text{акт. обр.}}$). Равенство энергий активации прямой и обратной реакций вытекает из отсутствия теплового эффекта реакции изотопного обмена. Тепловой эффект любой обратимой реакции равен разности энергий активации прямой и обратной реакций, т. е. $\Delta H = E_{\text{акт. обр.}} - E_{\text{акт. пр.}}$. Если $\Delta H \approx 0$, то $E_{\text{акт. пр.}} = E_{\text{акт. обр.}}$. Исключением являются изотопы водорода, для которых $E_{\text{акт. пр.}} \neq E_{\text{акт. обр.}}$.

4. Изотопный обмен относится к термическим реакциям, т. е. к таким процессам, при которых необходимая энергия активации системы достигается за счет теплового возбуждения.

5. Константа равновесия реакций изотопного обмена не зависит от температуры (за исключением изотопов водорода). Температурную зависимость константы равновесия дает уравнение Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT}.$$

Поскольку при изотопном обмене $\Delta H = 0$, то $\frac{d \ln K_p}{dT} = 0$.

§ 4. Причины протекания изотопного обмена

Реакции изотопного обмена занимают особое положение среди других химических реакций, поскольку они не сопровождаются физическими эффектами (изменением объема или давления системы), химическими эффектами (отсутствует массоперенос) и протекают с нулевым тепловым эффектом. Поскольку процесс изотопного обмена осуществляется самопроизвольно, он должен быть выгоден термодинамически, т. е. сопровождаться уменьшением термодинамических потенциалов системы, таких как свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца.

Рассмотрим изменение свободной энергии Гиббса в системе, где протекает изотопный обмен. Предположим, что до начала изотопного обмена свободная энергия системы была G_1 :

$$G_1 = H_1 - TS_1.$$

При равномерном распределении свободная энергия системы стала G_2 :

$$G_2 = H_2 - TS_2.$$

Изменение свободной энергии в результате обмена равно:

$$\begin{aligned} G_2 - G_1 &= H_2 - H_1 - TS_2 + TS_1, \\ \Delta G &= \Delta H - T(S_2 - S_1) = \Delta H - T\Delta S. \end{aligned}$$

Поскольку $\Delta H \approx 0$, то $\Delta G = -T\Delta S$. Для самопроизвольного процесса $\Delta G < 0$, поэтому $T\Delta S > 0$. Учитывая, что изотопный обмен протекает при постоянной температуре ($T = \text{const}$), приходим к выражению $\Delta S > 0$, т. е. движущей силой изотопного обмена является увеличение энтропии системы.

Увеличение энтропии приводит к уменьшению свободной энергии системы, в которой осуществляется изотопный обмен. Равновесному состоянию системы, т. е. состоянию, достигаемому при равномерном распределении изотопов между различными фазами или формами, отвечает максимально возможная величина энтропии системы.

Изотопный обмен может быть описан с точки зрения статистической термодинамики. В этом случае состоянию равномерного распределения изотопов в системе соответствует наибольшее число микросостояний, посредством которых может быть реализовано данное макросостояние системы. Число микросостояний, определяющих данное макросостояние, связано с энтропией соотношением Больцмана:

$$S = k_B \ln W,$$

где k_B — постоянная Больцмана; W — число микросостояний для данного макросостояния.

Рассмотрим систему $A^* + B \leftrightarrow A + B^*$ и вычислим для нее энтропию при равномерном и неравномерном распределении изотопов. Будем считать, что общее число изотопных атомов в системе, в которое входят как стабильные, так и радиоактивные атомы, равно $(a + x)$. Число атомов (стабильных и радиоактивных), принимающих участие в обмене, обозначим $(a^* + x^*)$. Следует отметить, что величина $(a + x)$ постоянная, тогда как $(a^* + x^*)$ постепенно возрастает и достигает предельного значения при равномерном распределении изотопов. Задача вычисления S сводится к определению значений W при различных вариантах распределения $(a^* + x^*)$ атомов среди их общего числа $(a + x)$. Иначе говоря, нужно вычислить число способов, которыми можно распределить $(a^* + x^*)$ среди $(a + x)$. Из комбинаторики известно, что число всевозможных сочетаний $C_{a+x}^{a^*+x^*}$ из $(a^* + x^*)$ по $(a + x)$ равно

$$C_{a+x}^{a^*+x^*} = W = \frac{(a+x)!}{(a^*+x^*)!((a+x)-(a^*+x^*))!}. \quad (86)$$

Приближенные значения факториалов можно вычислить по формуле Стирлинга⁷³:

$$\ln(n!) \approx \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi). \quad (87)$$

Чтобы воспользоваться формулой Стирлинга, прологарифмируем выражение (86):

$$\ln W = \ln((a+x)!) - \ln((a^*+x^*)!) - \ln((a+x) - (a^*+x^*)!). \quad (88)$$

В соответствии с (87) преобразуем каждое слагаемое:

$$\ln((a+x)!) \approx \left(a+x + \frac{1}{2}\right) \ln(a+x) - (a+x) + \frac{1}{2} \ln(2\pi); \quad (89)$$

$$\ln((a^*+x^*)!) \approx \left(a^*+x^* + \frac{1}{2}\right) \ln(a^*+x^*) - (a^*+x^*) + \frac{1}{2} \ln(2\pi) \quad (90)$$

и

$$\begin{aligned} & \ln((a+x) - (a^*+x^*)!) \approx \\ & \approx \left((a+x) - (a^*+x^*) + \frac{1}{2}\right) \ln((a+x) - (a^*+x^*)) - ((a+x) - (a^*+x^*)) + \frac{1}{2} \ln(2\pi). \end{aligned} \quad (91)$$

Рассмотрим конкретный пример. Предположим, что в рассматриваемой системе A и B — стабильные изотопы, а A^* и B^* — радиоактивные. В начальный момент времени число атомов A и B равно 100 000, а число A^* и B^* — 10 000, т. е. $(a+x) = 110\,000$. Равнораспределению изотопов соответствует состояние, при котором число стабильных атомов в обеих формах будет равно 50 000, а число радиоактивных атомов будет равно 5 000, т. е. $(a^*+x^*)_{\infty} = 55\,000$. Пользуясь выражениями (89–91), вычислим значения энтропии системы при различной степени обмена. Результаты вычислений представлены в таблице 11 и на рисунке 50.

Таблица 11

Энтропия системы при различной степени изотопного обмена

Общее число атомов $(a+x)$	Число атомов, принявших участие в обмене (a^*+x^*)	Степень обмена, $\frac{a^*+x^*}{a+x}$	W	$S \cdot 10^{23}$, Дж/моль·К
110 000	22 000	0,40	55040	15,075
	25 000	0,45	58952	15,170
	30 000	0,55	64451	15,293
	35 000	0,64	68800	15,384
	40 000	0,73	72099	15,448
	45 000	0,82	74414	15,492
	50 000	0,91	75787	15,517
	55 000	1,0	76242	15,525

⁷³ Джеймс Стирлинг (май 1692 г., Стирлингшир, Великобритания — 5 декабря 1770 г., Эдинбург, Великобритания) — шотландский математик, член Лондонского королевского общества.

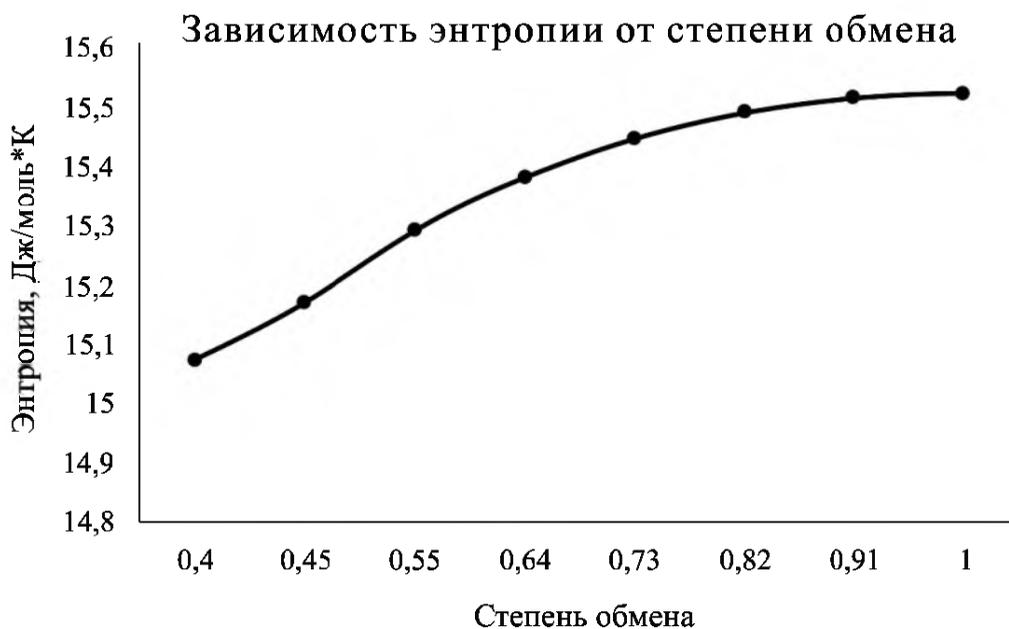


Рис. 50

Зависимость энтропии системы от степени изотопного обмена

Вычисления показали, что изотопный обмен сопровождается возрастанием энтропии до максимального значения, величина которого зависит от характеристик конкретной системы.

§ 5. Кинетика изотопного обмена в гомогенной системе

5.1. Зависимость степени обмена от времени

Рассмотрим систему, не содержащую изотопные атомы:



Несмотря на отсутствие изотопов, в системе одновременно происходят несколько обменных процессов:

1) молекулы AX сталкиваются друг с другом и обмениваются анионами X по реакции $AX + AX \rightleftharpoons AX + AX$;

2) молекулы BX сталкиваются друг с другом и обмениваются анионами X по реакции $BX + BX \rightleftharpoons BX + BX$;

3) молекулы AX и BX обмениваются анионами X по реакции $AX + BX \rightleftharpoons AX + BX$.

Аналогично протекают 3 идентичных обменных процесса с участием продуктов реакции. Особенность всех процессов заключается в том, что все соударения молекул равноценны. Полная скорость реакции обмена (R) в системе из неизотопных молекул включает в себя все шесть обменных процессов и может быть выражена следующим уравнением:

$$R = R_{\text{пр.}} = R_{\text{обр.}} = k[AX][BX], \quad (92)$$

где $[AX]$ и $[BX]$ — полные концентрации реагирующих веществ.

Теперь рассмотрим систему, содержащую изотопные молекулы:



Вещество AX присутствует в макроколичестве, а BX^* — в микроколичестве. В отличие от предыдущего примера, в этой системе не все соударения молекул равноценны. Соударения исходных молекул ($AX + AX$, $BX^* + BX^*$) и продуктов реакции ($AX^* + AX^*$, $BX + BX$) не приводят к изотопному обмену. Следует отметить, что из-за низкой концентрации BX^* взаимодействия между молекулами $BX^* + BX^*$ и $AX^* + AX^*$ крайне редки, поэтому они не вносят существенного вклада в общий процесс.

Особое место занимают соударения $AX + BX^*$ и $AX^* + BX$, результатом которых является изотопный обмен. Прямая реакция $AX + BX^* \rightarrow AX^* + BX$ приводит к появлению в системе формы AX^* , а обратная реакция $AX^* + BX \rightarrow AX + BX^*$ вызывают разрушение этой формы. В начале процесса изотопного обмена скорость прямой реакции превышает скорость обратной реакции, затем скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной реакции возрастает. При достижении равнораспределения изотопов скорости прямой и обратной реакций становятся равными.

Запишем выражения для скоростей прямой и обратной реакций:

$$v_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}}[AX][BX^*]; \quad (94)$$

$$v_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}}[AX^*][BX]. \quad (95)$$

Изменение концентрации соединения AX^* во времени $\left(\frac{\partial[AX^*]}{\partial t}\right)$ определяется разностью скоростей прямой и обратной реакций:

$$\frac{\partial[AX^*]}{\partial t} = v_{\text{пр.}} - v_{\text{обр.}} = k_{\text{пр.}}[AX][BX^*] - k_{\text{обр.}}[AX^*][BX]. \quad (96)$$

Поскольку изотопы обладают одинаковыми химическими свойствами, определить концентрацию каждого из компонентов системы — AX^* , BX , AX и BX^* в любой момент времени невозможно. В связи с этим используют удельные концентрации соответствующих соединений, равные $\frac{[AX^*]}{[AX^* + AX]}$, $\frac{[BX^*]}{[BX + BX^*]}$ и т. д. Также следует учитывать, что процесс изотопного обмена осуществляется «на фоне» других обменных реакций, не приводящих к обмену изотопами. С учетом вышесказанного уравнение (96) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{\partial[AX^*]}{\partial t} = R \left(\left[\frac{AX}{AX + AX^*} \right] \left[\frac{BX^*}{BX + BX^*} \right] - \left[\frac{AX^*}{AX + AX^*} \right] \left[\frac{BX}{BX + BX^*} \right] \right), \quad (97)$$

где R — полная скорость обмена, включающая всевозможные соударения.

Введем обозначения концентраций соединений:

- $[AX^*]$ — x ;
- $[AX^* + AX]$ — a ;
- $[AX]$ — $(a - x)$;
- $[BX + BX^*]$ — b ;
- $[BX^*]$ — y ;
- $[BX]$ — $(b - y)$;

- $[AX^*]$ при равнораспределении изотопов — x_∞ ;
- $[BX^*]$ при равнораспределении изотопов — y_∞ .

Подставим введенные обозначения в уравнение (97):

$$\frac{\partial [AX^*]}{\partial t} = \frac{\partial x}{\partial t} = R \left(\frac{a-x}{a} \cdot \frac{y}{b} - \frac{x}{a} \cdot \frac{b-y}{b} \right). \quad (98)$$

Преобразуем полученное выражение:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = R \left(\frac{a-x}{a} \cdot \frac{y}{b} - \frac{x}{a} \cdot \frac{b-y}{b} \right) = R \left(\frac{ay - xy - bx + xy}{ab} \right) = R \left(\frac{ay - bx}{ab} \right) = R \left(\frac{y}{b} - \frac{x}{a} \right). \quad (99)$$

В уравнении (99) величины a и b являются постоянными, так как обозначают общие концентрации соответствующих соединений, а величины x и y — переменные. Найдем связь между величинами x и y и исключим y из уравнения (99). При равнораспределении изотопов скорость реакции обмена становится равной 0, т. е. $\frac{\partial x}{\partial t} = 0$. Поскольку общая скорость обмена R никогда не равна 0,

то $\frac{\partial x}{\partial t} = 0$ при $\left(\frac{y}{b} - \frac{x}{a} \right) = 0$. Следовательно, при равнораспределении изотопов

$$\frac{y_\infty}{b} = \frac{x_\infty}{a}.$$

Отсюда

$$y_\infty = \frac{bx_\infty}{a}. \quad (100)$$

Изотопный обмен протекает в закрытой системе, следовательно, концентрации форм $[AX^* + AX]$ и $[BX + BX^*]$ остаются постоянными, т. е.

$$x + y = x_\infty + y_\infty. \quad (101)$$

Преобразуем выражение (101) с учетом (100):

$$y = x_\infty + y_\infty - x = x_\infty + \frac{bx_\infty}{a} - x. \quad (102)$$

Подставим (102) в (99) и выполним преобразования:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} &= R \left(\frac{y}{b} - \frac{x}{a} \right) = R \left(\frac{x_\infty + \frac{bx_\infty}{a} - x}{b} - \frac{x}{a} \right) = R \left(\frac{x_\infty}{b} + \frac{x_\infty}{a} - \frac{x}{b} - \frac{x}{a} \right) = R \left(\frac{x_\infty - x}{b} + \frac{x_\infty - x}{a} \right) = \\ &= R \left(\frac{a(x_\infty - x) + b(x_\infty - x)}{ab} \right) = R \frac{(a+b)}{ab} (x_\infty - x). \end{aligned}$$

Окончательный вид дифференциального уравнения:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = R \frac{(a+b)}{ab} (x_\infty - x). \quad (103)$$

Решение уравнения (103) включает разделение переменных и интегрирование:

$$\int \frac{\partial x}{(x_\infty - x)} = \int \frac{R(a+b)}{ab} dt. \quad (104)$$

Левая часть уравнения (104) представляет собой интеграл вида $\int \frac{\partial x}{ax+b} = \frac{1}{a} \ln(ax+b)$, где $a = -1$. После интегрирования обеих частей (104) получим выражение

$$-\ln(x_{\infty} - x) = \frac{R(a+b)}{ab}t + C. \quad (105)$$

Постоянную интегрирования C находим из начальных условий: при $t = 0$, $x = 0$. Получаем: $C = -\ln x_{\infty}$. Подставляем C в (105) и выполняем преобразования:

$$\begin{aligned} -\ln(x_{\infty} - x) &= \frac{R(a+b)}{ab}t - \ln x_{\infty}; \\ \ln x_{\infty} - \ln(x_{\infty} - x) &= \frac{R(a+b)}{ab}t; \\ \ln \frac{x_{\infty}}{(x_{\infty} - x)} &= \frac{R(a+b)}{ab}t; \\ -\ln \frac{(x_{\infty} - x)}{x_{\infty}} &= \frac{R(a+b)}{ab}t; \\ -\ln \left(1 - \frac{x}{x_{\infty}} \right) &= \frac{R(a+b)}{ab}t; \end{aligned} \quad (106)$$

$$x = x_{\infty} \left(1 - e^{-\frac{R(a+b)t}{ab}} \right). \quad (107)$$

Выражение (107) описывает экспоненциальную кривую, вид которой представлен на рисунке 51.

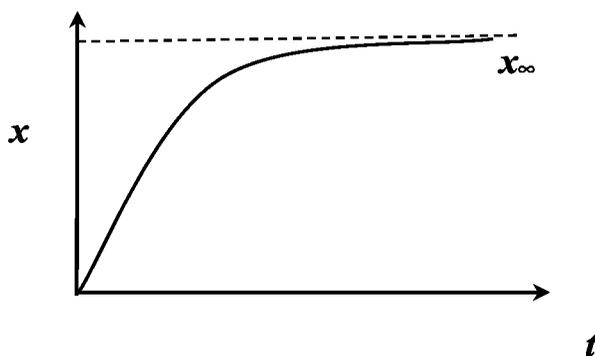


Рис. 51

Изменение концентрации соединения AX^* в зависимости от времени

С увеличением времени наблюдения кривая асимптотически приближается к x_{∞} . Аналогичная зависимость характерна для изменения энтропии при изотопном обмене (рис. 50).

Отношение текущей концентрации AX^* $x(t)$ к концентрации, достигаемой при равнораспределении x_{∞} , показывает долю молекул, которые приняли участие в изотопном обмене. Отношение $\frac{x(t)}{x_{\infty}}$ называют *степенью обмена* и обозначают буквой F . Соответственно, выражение $\left(1 - \frac{x}{x_{\infty}} \right)$ показывает долю молекул,

которые еще не приняли участие в изотопном обмене. На практике удобно работать с линейной зависимостью, описываемой выражением (106). Заменяя в этом выражении отношение $\frac{x}{x_{\infty}}$ степенью обмена F , получим

$$-\ln(1-F) = \frac{R(a+b)}{ab}t. \quad (108)$$

Зависимость $-\ln(1-F) = f(t)$ представлена на рисунке 52.

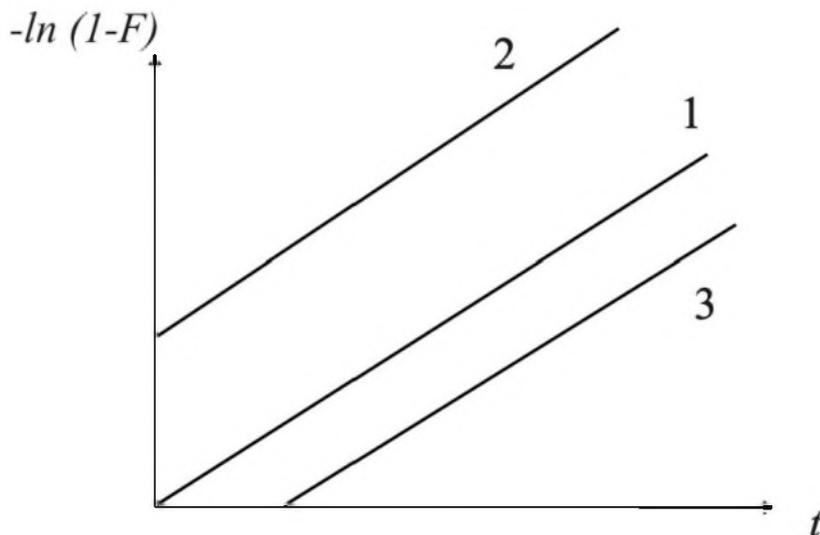


Рис. 52

Зависимость $-\ln(1-F)$ от времени

Возможны различные варианты расположения прямой относительно начала координат:

1) график проходит через начало координат (прямая 1 на рис. 52). В этом случае изотопный обмен ничем не затруднен. Это случай так называемого идеального изотопного обмена;

2) прямая сдвинута вверх по оси y (прямая 2 на рис. 52). Возможными причинами такого сдвига являются каталитический обмен или протекание обмена по различным механизмам, идущим с разными скоростями. Например, при обмене в системе $\text{PCl}_5 + \text{Cl}_2^*$ три атома хлора, расположенные в экваториальной плоскости молекулы PCl_5 , обмениваются очень быстро, а атомы хлора, расположенные в аксиальной плоскости молекулы, — медленно;

3) прямая сдвинута по оси x (прямая 3 на рис. 52). В этом случае начало обмена замедлено.

5.2. Время полуобмена

При описании изотопного обмена удобно использовать параметр, называемый *временем полуобмена* ($\tau_{1/2}$). Это промежуток времени, необходимый для достижения 50%-ного равновесного распределения изотопов. При $t = \tau_{1/2}$ $F = 0,5$. Уравнение (108) при этих условиях преобразуется к виду

$$-\ln 0,5 = \frac{R(a+b)}{ab}\tau_{1/2},$$

откуда

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2ab}{R(a+b)}. \quad (109)$$

Следует отметить, что время полуобмена, так же как полная скорость обмена R — переменная величина, поскольку $\tau_{1/2}$ и R зависят от концентраций реагирующих веществ.

5.3. Порядок реакции изотопного обмена

Реакциям изотопного обмена обычно соответствует либо первый, либо второй порядок. Скорость реакции обмена связана с концентрациями реагирующих веществ следующим уравнением:

$$R = ka^\alpha b^\beta,$$

где α и β — порядок реакции по каждому из веществ.

Если порядок реакции равен 1, то возможны два варианта: либо $\alpha = 1$ и $\beta = 0$, либо $\alpha = 0$ и $\beta = 1$. В этом случае $\alpha + \beta = 1$. Если порядок реакции равен 2, то $\alpha = \beta = 1$. Соответственно, $\alpha + \beta = 2$.

При экспериментальном определении порядка реакции концентрацию одного из веществ сохраняют постоянной, а концентрацию другого изменяют и определяют скорость реакции при различных концентрациях.

Например, $b = \text{const}$. Тогда при a_1 скорость реакции равна $R_1 = ka_1^\alpha b^\beta$. При a_2 скорость реакции равна $R_2 = ka_2^\alpha b^\beta$.

Прологарифмируем выражения для R_1 и R_2 :

$$\ln R_1 = \ln k + \alpha \ln a_1 + \beta \ln b;$$

$$\ln R_2 = \ln k + \alpha \ln a_2 + \beta \ln b.$$

Находим разность логарифмов:

$$\ln R_2 - \ln R_1 = \ln k + \alpha \ln a_2 + \beta \ln b - \ln k - \alpha \ln a_1 - \beta \ln b;$$

$$\ln R_2 - \ln R_1 = \alpha \ln a_2 - \alpha \ln a_1 = \alpha (\ln a_2 - \ln a_1).$$

Отсюда

$$\alpha = \frac{\ln R_2 - \ln R_1}{\ln a_2 - \ln a_1} = \frac{\ln R_2 / R_1}{\ln a_2 / a_1}. \quad (110)$$

Из уравнения (110) следует, что порядок реакции можно определить по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\ln R - \ln a$.

Порядок реакции изотопного обмена можно определить по величине времени полуобмена. Для реакции первого порядка $R = ka$ или $R = kb$. Соответственно, время полуобмена равно

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2ab}{R(a+b)} = \frac{\ln 2ab}{ka(a+b)} = \frac{\ln 2b}{k(a+b)}. \quad (111)$$

Для реакции второго порядка $R = kab$ и время полуобмена равно

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2ab}{R(a+b)} = \frac{\ln 2ab}{kab(a+b)} = \frac{\ln 2}{k(a+b)}. \quad (112)$$

Из уравнений (111) и (112) следует, что для реакции первого порядка время полуобмена пропорционально концентрации какого-либо из реагирующих веществ. Для реакции второго порядка время полуобмена обратно пропорционально сумме концентраций реагирующих веществ.

5.4. Константа скорости реакции изотопного обмена

Определение константы скорости реакции возможно после определения порядка реакции. Константу скорости можно определить двумя способами:

- 1) по уравнению $R = ka^{\alpha}b^{\beta}$, при условии, что известны порядок реакции и скорость реакции при заданной концентрации какого-либо реагента;
- 2) с помощью уравнений (111) и (112).

Для реакций первого порядка $k = \frac{\ln 2b}{\tau_{1/2}(a+b)}$ или $k = \frac{\ln 2a}{\tau_{1/2}(a+b)}$, для реакций второго порядка $k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}(a+b)}$.

5.5. Энергия активации изотопного обмена

Энергия активации связана с константой скорости уравнением Аррениуса:

$$k = ze^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где z — предэкспоненциальный множитель.

Для определения энергии активации реакцию проводят при разных температурах и получают зависимость константы скорости реакции от температуры.

Например, при T_1 $k_1 = ze^{-\frac{E_a}{RT_1}}$, при T_2 $k_2 = ze^{-\frac{E_a}{RT_2}}$. После логарифмирования уравнений получим выражения: $\ln k_1 = \ln z - \frac{E_a}{RT_1}$ и $\ln k_2 = \ln z - \frac{E_a}{RT_2}$.

Разность логарифмов равна

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \ln z - \frac{E_a}{RT_2} - \ln z + \frac{E_a}{RT_1}.$$

Отсюда

$$\ln k_2 / k_1 = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

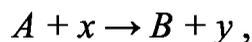
Зависимость $\ln k_2/k_1$ от $1/T$ представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой равен $-\frac{E_a}{R}$.

Глава VII

ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

§1. Ядерные реакции, протекающие в естественных условиях

Ядерная реакция — это процесс взаимодействия атомного ядра с другим ядром, элементарной частицей или фотоном. В результате ядерной реакции образуется одно или несколько новых ядер и элементарные частицы. Схема простейшей ядерной реакции выглядит следующим образом:



где A — ядро-мишень; x — бомбардирующая частица; B — ядро-продукт; y — вылетающая частица.

Сокращенная форма записи ядерной реакции: $A(x, y)B$.

1.1. Ядерные реакции в атмосфере

Атмосфера постоянно подвергается бомбардировке мощными потоками частиц, поступающих из космоса. Различают *первичное и вторичное космическое излучение*. Первичное излучение состоит преимущественно из протонов высоких энергий (90%), на α -частицы приходится 9% и 1% на другие частицы — тяжелые ядра, нейтрино, фотоны. Энергетический спектр первичного космического излучения находится в диапазоне от 1 до 10^{14} МэВ. Известны случаи регистрации частиц с энергиями 10^{19} – 10^{20} МэВ. Происхождение частиц первичного космического излучения связано с солнечными вспышками и вспышками сверхновых звезд. Солнце генерирует частицы с энергиями до 400 МэВ. Частицы с более высокими энергиями имеют звездное происхождение.

Вторичное космическое излучение — это частицы и фотоны, образующиеся при взаимодействии первичного космического излучения с атмосферными газами. Попадая в атмосферу Земли, космические частицы испытывают столкновения с атомами и молекулами газов, входящих в ее состав. В результате происходит расщепление ядер и образование многочисленных вторичных частиц. Этот процесс является каскадным и называется *широким атмосферным ливнем*. Схема атмосферного ливня представлена на рисунке 53.

Впервые атмосферные ливни были открыты в 30-х гг. XX в. академиком Д. Скобельцыным⁷⁴ с помощью камеры Вильсона. Французский физик Пьер Оже⁷⁵ наблюдал атмосферные ливни с помощью детекторов, размещенных в Альпах. Оже определил энергию частицы, вызвавшей ливень: она оказалась равной 10^{15} эВ. В атмосферных ливнях присутствуют практически все известные

⁷⁴ Дмитрий Владимирович Скобельцын (24 ноября 1892 г., г. Санкт-Петербург, Российская империя — 16 ноября 1990 г., г. Санкт-Петербург, СССР) — физик-экспериментатор, специалист в области космических излучений и физики высоких энергий.

⁷⁵ Пьер Виктор Оже (14 мая 1899 г., Париж, Франция — 25 декабря 1993 г., Париж, Франция) — французский физик. Открыл автоионизацию возбужденного атома (эффект Оже), широкие атмосферные ливни в космических лучах.

элементарные частицы. Электроны и позитроны высоких энергий, рожденные в каскадном процессе, могут вызывать черенковское и флуоресцентное свечение атмосферы. Число частиц в ливне зависит от энергии первичной частицы и может достигать миллиарда.

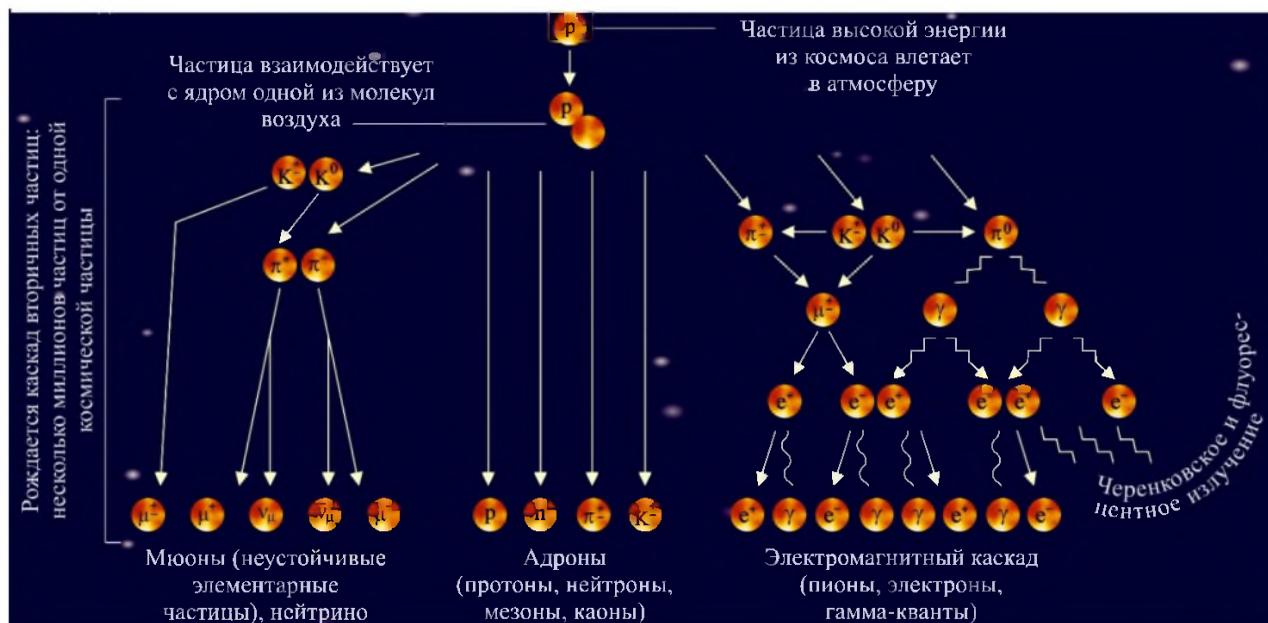


Рис. 53

Схема образования широкого атмосферного ливня и его компоненты

Под действием космического излучения в атмосфере протекают различные ядерные реакции. Некоторые радионуклиды образуются только в атмосфере и поэтому называются космогенными. Например: $n + {}^{14}\text{N} \rightarrow {}^3\text{H} + {}^{12}\text{C}$, $n + {}^{14}\text{N} \rightarrow p + {}^{14}\text{C}$. Некоторые из космогенных радионуклидов поступают в организм человека с пищей и поэтому вносят вклад в дозу облучения человека. Соответствующие данные представлены в таблице 12.

Таблица 12

Космогенные радионуклиды и их годовое поступление в организм человека

Радионуклид	Поступление в организм человека, Бк/год	Годовая эффективная доза, мкЗв
${}^3\text{H}$	250	0,004
${}^7\text{Be}$	50	0,002
${}^{14}\text{C}$	20 000	12
${}^{22}\text{Na}$	50	0,15

1.1.1. Методы датирования с использованием космогенных радионуклидов

Долгоживущие космогенные радионуклиды (${}^{14}\text{C}$, ${}^3\text{H}$, ${}^{10}\text{Be}$) используются в различных методах датирования.

Наиболее широкое применение получил *радиоуглеродный метод датирования*, предложенный в 1949 г. американскими учеными из университета Чикаго. В 1960 г. его основатель У. Либби⁷⁶ получил Нобелевскую премию.

В окружающей среде углерод представлен тремя изотопами: стабильными ^{12}C и ^{13}C , а также радиоактивным ^{14}C . Изотоп ^{14}C постоянно образуется в стратосфере Земли по реакции $^{14}\text{N} (n, p) ^{14}\text{C}$. Далее он окисляется до углекислого газа и вместе с соединениями стабильных изотопов углерода включается в кругооборот углерода в биосфере. Цикл ^{14}C показан на рисунке 54.

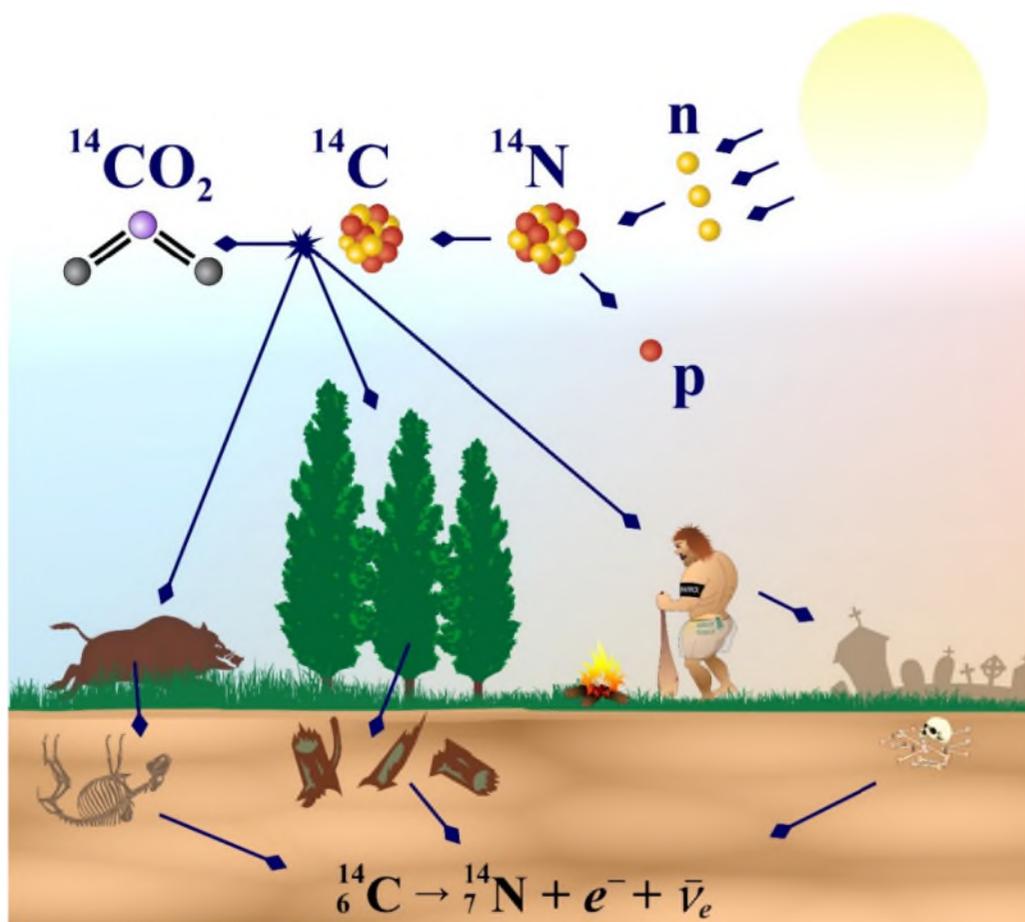


Рис. 54

Цикл радиоуглерода в биосфере Земли

В живых организмах в течение жизни содержание ^{14}C сохраняется постоянным и находится в равновесии с концентрацией данного изотопа в атмосфере. Когда организм отмирает, обмен углеродом (в том числе ^{14}C) с окружающей средой прекращается и содержание радиоактивного изотопа уменьшается в соответствии с его периодом полураспада, равным 5730 годам. Зная исходное содержание ^{14}C в организме (равное содержанию этого изотопа в стандарте, содержащем современный углерод) и определив активность ^{14}C в исследуемом образце,

⁷⁶ Уиллард Франк Либби (17 декабря 1908 г., Гранд-Валли, штат Колорадо, США — 8 сентября 1980 г., Лос-Анджелес, США) — американский физико-химик. Разработал метод радиоуглеродного датирования, принимал участие в разработке газодиффузионного метода обогащения урана.

можно вычислить промежуток времени, прошедший после гибели организма. В качестве международного стандарта ^{14}C используют щавелевую кислоту Национального бюро стандартов США, активность которой по ^{14}C равна 13,56 распадов/мин.

Радиоуглеродный метод датирования основан на ряде допущений:

- 1) постоянство нейтронного потока в атмосфере в течение последних 100 000 лет и, как следствие, постоянство изотопного состава углерода в атмосфере в течение этого времени;
- 2) равномерное распределение изотопов углерода в атмосфере.

Установлено, что не все эти требования соблюдались в течение длительного промежутка времени. Например, существовали вариации потока нейтронов амплитудой 1–3% и продолжительностью от 100 до 1000 лет, а также амплитудой до 8,5% и длительностью от 2000 до 6000 лет. Эти вариации могли быть вызваны изменениями солнечной активности, вспышками сверхновых звезд, а также изменением климата на Земле. Другая причина изменения изотопного состава углерода в атмосфере связана с антропогенной деятельностью. В начале XX в. интенсивное сжигание ископаемого топлива в больших количествах привело к уменьшению концентрации ^{14}C в атмосфере на 2–5%. С 50-х гг. XX в., в связи с испытаниями ядерного и термоядерного оружия, содержание ^{14}C в атмосфере возросло в 2,5 раза (так называемый «бомбовый углерод»). После прекращения испытаний содержание ^{14}C стало уменьшаться и в настоящее время превышает природный уровень на 30%. Все эти факторы учитываются при радиоуглеродном датировании.

Верхний предел датирования радиоуглеродным методом анализа определяется периодом полураспада ^{14}C и чувствительностью метода анализа. В современных лабораториях количество ^{14}C в образцах определяют методом ускорительной масс-спектрометрии, что позволяет получить очень высокую точность. Предельный возраст объектов, определяемый с помощью радиоуглеродного метода, составляет 60 000 лет. Нижний предел метода составляет 80 лет.

В качестве датированных объектов могут быть использованы любые углеродсодержащие предметы — кости, семена, керамика, остатки тканей, зубы, стволы деревьев и др. Общее количество дат для археологических памятников, полученных радиоуглеродным методом, составляет несколько сотен тысяч. Радиоуглеродный метод используется в геохимических исследованиях, в криминалистике и т. д.

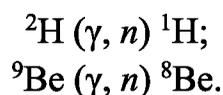
Тритиевый и бериллиевый методы датирования также используют космогенные радионуклиды. Тритий образуется в атмосфере и поступает на поверхность Земли в виде тритиевой воды (НТО). Период полураспада трития 12,3 года, поэтому метод может быть использован для датирования объектов (обычно природных вод) возраст которых не превышает 60–70 лет.

Бериллиевый метод датирования основан на распаде изотопа ^{10}Be , имеющего период полураспада 1,5 млн лет. Верхний предел датирования этим методом ~10 млн лет.

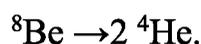
1.2. Ядерные реакции в литосфере

Верхние слои литосферы поглощают космическое излучение, поэтому ядерные реакции под действием космических лучей в литосфере не протекают. В земной коре ядерные реакции происходят под действием излучения естественных радионуклидов (^{238}U , ^{232}Th и продуктов их распада), а также под воздействием вторичных нейтронов, образующихся при ядерных реакциях.

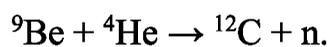
В литосфере протекают следующие ядерные реакции, инициированные γ -квантами:



Изотоп ^8Be неустойчив и практически мгновенно распадается на 2 α -частицы:



Таким образом, эти реакции приводят к появлению в природных условиях нейтронов и α -частиц, которые инициируют другие ядерные реакции. Альфа-частицы вызывают реакции типа (α, n) и (α, p) на ядрах Li, Be, B, N, O, F, Na, Mg и Al. Для осуществления подобных реакций необходимо, чтобы источники α -излучения (ядра ^{238}U , ^{232}Th и продуктов их распада) и ядра-мишени были сосредоточены в одном минерале. Наиболее интенсивно протекает реакция (α, n) на ядрах ^9Be :



Эта реакция является важнейшим источником нейтронов в естественных условиях. Радиоактивные минералы, содержащие ничтожную примесь бериллия, могут представлять собой естественные нейтронные источники. К таким минералам относятся тантало-ниобаты, ортит, торит.

Нейтроны вызывают больше ядерных реакций в литосфере по сравнению с α -частицами, поскольку для нейтронов отсутствует кулоновский барьер и даже при низких энергиях они могут проникать в ядра. Величина нейтронного потока в литосфере зависит от типа горной породы. Например, в сланцах и мраморах она равна 5 нейтронов/см²·сут, в гранитах — 13 нейтронов/см²·сут, в породах бериллиевого месторождения — 1500 нейтронов/см²·сут. В урансодержащих минералах до 90% нейтронов образуется в результате спонтанного деления ядер. При делении одного ядра урана в среднем образуется 2,6 нейтрона. Основным источником нейтронов при спонтанном делении являются ядра ^{238}U , поскольку они имеют меньший период полураспада по отношению к спонтанному делению ($8,7 \cdot 10^{17}$ лет) по сравнению с ядрами ^{235}U ($1,8 \cdot 10^{18}$ лет) и ^{232}Th ($>10^{22}$ лет).

Несмотря на то что в минералах урана постоянно образуются нейтроны, ядерные реакции в литосфере являются редким явлением. Известен лишь один случай протекания ядерной реакции в естественных условиях. В 1972 г. при проверке качества партии природного урана, доставленного на обогатительную фабрику французского города Пьерлате из месторождения Окло, расположенного в Западной Африке (урановый рудник в государстве Габон), было обнаружено, что содержание природного изотопа ^{235}U меньше естественного уровня. Обычные

минералы урана содержат одинаковое количество изотопа ^{235}U , равное 0,7202%, а в образцах из Габона содержание ^{235}U составляло 0,6% и даже 0,3%. Было высказано предположение, что ^{235}U выгорел в связи с протеканием в естественных условиях цепной реакции деления. Действительно, на месторождении Окло обнаружили не менее 500 т урана, обедненного изотопом ^{235}U . Исходя из этого, был сделан вывод о том, что в этой местности работал природный ядерный реактор. Цепная реакция началась около двух миллиардов лет назад и продолжалась от 200 до 600 тыс. лет. Плотность потока нейтронов оценили на уровне 10^{21} нейтронов/см²·с, а мощность реактора — 10 000 МВт/год. В результате работы реактора образовалось около 6 т продуктов деления и 2,5 т плутония. В зернах уранинита, содержащих выгоревший ^{235}U , были обнаружены продукты деления — Zr, Ru, Rh, Ru, Nb, Ag. Впоследствии на других участках месторождения Окло было найдено еще 17 естественных атомных реакторов. Девять из них полностью засыпаны и поэтому недоступны. Зона, в которой работал реактор, выглядит как серо-желтая скала, которая состоит в основном из оксида урана.

В месторождении Окло сложились уникальные природные условия, благодаря которым стало возможно поддержание процесса деления. Схема зоны реактора представлена на рисунке 55. Уранинит входит в состав углеродсодержащего цемента, в некоторых зонах которого концентрация урана достигала 40–50%. Вода выполняла роль замедлителя нейтронов. Под воздействием нейтронных потоков происходило облучение стабильных элементов, поэтому их изотопный состав в зоне реактора отличается от естественного.



Рис. 55

Схема зоны ядерного реактора в Окло

1.3. Ядерные реакции в метеоритах

Во всех космических телах осуществляются ядерные реакции под действием космического излучения. Наиболее интенсивны реакции на поверхности метеоритов, астероидов и планет, не защищенных атмосферой и магнитными полями. Наибольшее количество продуктов ядерных реакций накапливается в метеоритах небольших размеров, которые насквозь пронизываются космическими лучами. По этой причине изотопный состав элементов, из которых состоят мелкие метеориты, значительно отличается от изотопного состава Земли и крупных космических объектов. По количеству изотопов, накопленных в метеорите, определяют его радиационный возраст, т. е. время нахождения в космосе. После падения метеорита на поверхность Земли радиоактивные изотопы, образовавшиеся в результате ядерных реакций, продолжают распадаться с собственными периодами полураспада. По количеству нераспавшихся ядер оценивают земной возраст метеорита, т. е. время его падения на землю.

1.4. Ядерные реакции на звездах

1.4.1. Основные характеристики звезд

Звезды — это эволюционирующие объекты, обладающие определенными свойствами, которые изменяются в процессе звездной эволюции.

К основным характеристикам звезд относятся следующие:

- 1) масса звезды;
- 2) химический состав;
- 3) возраст;
- 4) светимость — количество энергии, излучаемое звездой в единицу времени;
- 5) цвет;
- 6) спектр излучения.

Существуют различные виды классификации звезд. Наибольшее распространение получила диаграмма, предложенная в 1913 г. датским астрономом Эйнаром Герцшпрунгом⁷⁷ и американским астрономом Генри Расселом⁷⁸. Диаграмма построена после изучения спектров более 4000 звезд и представляет собой зависимость светимости звезды, выраженной в единицах светимости Солнца (светимость Солнца принята равной 1), от температуры её поверхности (рис. 56).

⁷⁷ **Эйнар Герцшпрунг** (8 октября 1873 г., Фредериксберг, Дания — 21 октября 1967 г., Роскилле, Дания) — датский астроном. Предложил в 1910 г. независимо от Генри Расселла диаграмму, теперь известную под названием диаграмма Герцшпрунга — Рассела. В честь Герцшпрунга назван кратер на обратной стороне Луны.

⁷⁸ **Генри Норрис Рассел** (25 октября 1877 г., Ойстер-Бэй, штат Нью-Йорк, США — 18 февраля 1957 г., Принстон, Нью-Джерси, США) — американский астрофизик, разработавший одну из первых теорий эволюции звёзд, первым определил содержание химических элементов в атмосфере Солнца, получил оценки содержания химических элементов во Вселенной, занимался исследованием связи между спектрами звезд и их светимостью.

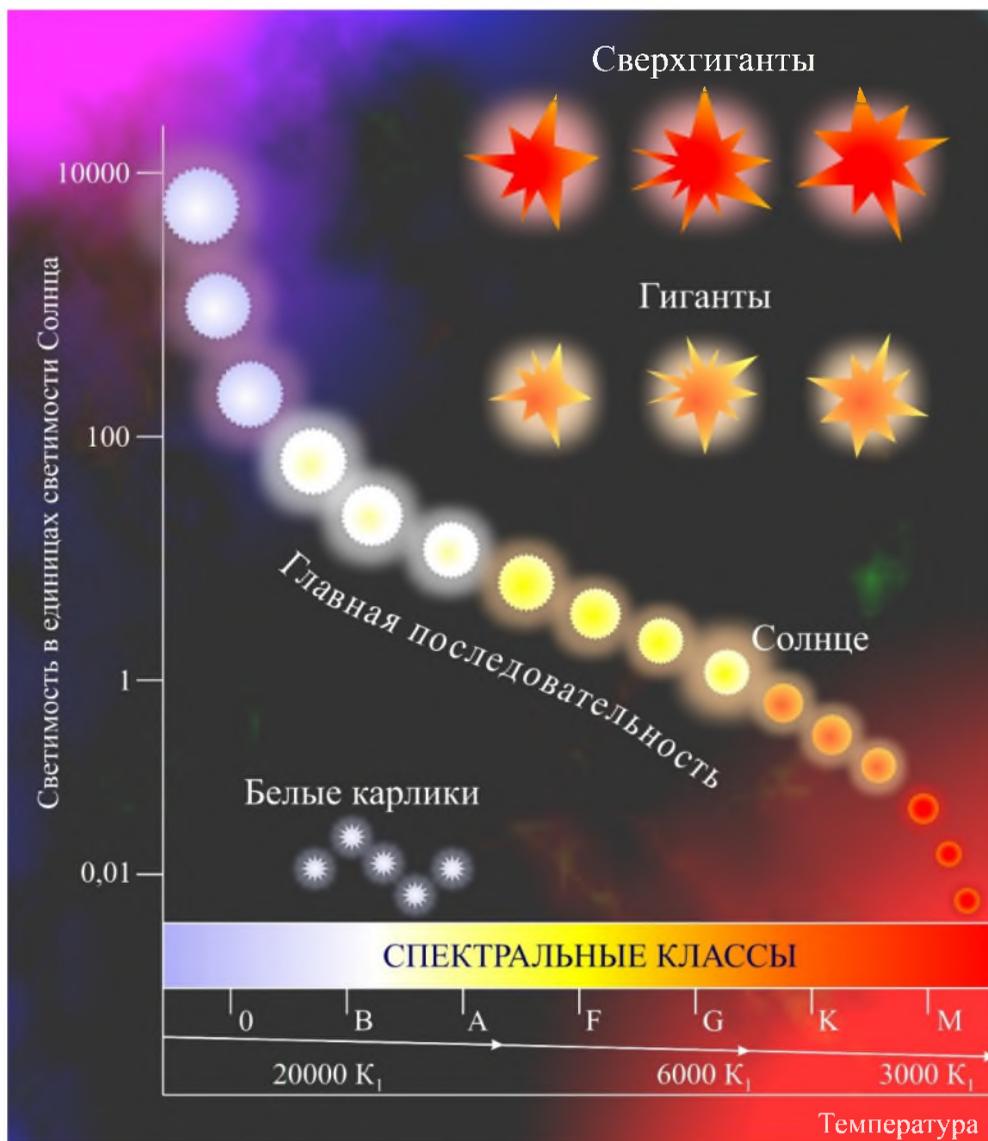


Рис. 56

Диаграмма Герцшпрунга — Рассела

Видимые звезды распределены на диаграмме неравномерно. Выделяют следующие области:

1) *главная последовательность* — это узкая полоса, пересекающая диаграмму по диагонали от правого нижнего угла до левого верхнего угла. В нижнем правом углу находятся холодные звезды с малой светимостью и малыми массами (от 0,08 массы Солнца). Верхний левый угол занимают горячие звезды с высокой светимостью и массами порядка 60–100 солнечных масс. На главной последовательности расположено около 90% звезд, следовательно, это наиболее заселенная часть диаграммы;

2) *области красных гигантов и красных сверхгигантов* расположены над главной последовательностью. На эти участки попадают звезды, у которых радиусы и светимость на несколько порядков превышают аналогичные параметры, характерные для звёзд главной последовательности;

3) *область белых карликов* расположена ниже главной последовательности. Эту область образуют звезды с малыми радиусами и малой светимостью.

При построении диаграммы еще не были изучены ядерные реакции на звездах. Впоследствии выяснилось, что существует взаимосвязь между стадией эволюции звезды и типом ядерных реакций, протекающих на ней. Таким образом, положение звезды на диаграмме зависит не только от ее массы, возраста, химического состава, но также и типа протекающих на звезде ядерных реакций.

Ядерные реакции протекают на звездах постоянно и выполняют следующие функции:

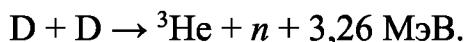
- 1) являются источником лучистой энергии звезд благодаря выделяемой энергии;
- 2) поддерживают длительное существование звезд в виде стационарных равновесных тел;
- 3) приводят к синтезу новых химических элементов.

1.4.2. Рождение звезд

В современной космологической модели эволюция звезд рассматривается следующим образом. Изначально звезды образуются в результате конденсации облака, состоящего из молекул H_2 , D_2 и небольшой примеси He. Считается, что эти элементы образовались на дозвездной стадии эволюции Вселенной в результате Большого взрыва. Однородное распределение вещества в пространстве неустойчиво, поэтому под действием сил тяготения вещество может случайным образом собираться в небольшие сгустки. Далее эти сгустки увеличиваются в размерах из-за гравитационной неустойчивости. Сжатие звездного облака происходит неоднородно — центральная часть сжимается быстро, а периферия остается разреженной. В результате образуется сгусток, состоящий из ядра, окруженного менее плотной оболочкой. Дальнейшая конденсация приводит к увеличению температуры и давления в центре сгустка. Эта стадия соответствует образованию протозвезды. Время образования протозвезды от начала сжатия составляет $\sim 10^6$ лет. На протозвездах ядерные реакции не осуществляются. Светимость таких звезд очень мала, поэтому на диаграмме протозвезды не отображаются.

1.4.3. Горение дейтерия

По мере дальнейшего уплотнения протозвезды наступает этап, когда масса вещества образующейся звезды достигает примерно 0,1 массы Солнца. На этой стадии температура в центре звезды возрастает до 10^6 К и в жизни протозвезды начинается новый этап — реакция термоядерного синтеза. Эта реакция происходит при относительно низкой температуре и сводится к слиянию ядер дейтерия с образованием ядер ^3He :



Содержание дейтерия в веществе протозвезды очень мало и составляет $\sim 10^{-5}$ от содержания протонов. Однако даже этого небольшого количества достаточно для появления в центре протозвезды эффективного источника энергии.

1.4.4. Горение водорода

В процессе горения дейтерия температура в центральной части звезды возрастает на порядок и достигает величины $\sim 10^7$ К. При таких условиях кинетические энергии сталкивающихся ядер оказываются достаточными для преодоления кулоновского отталкивания и запускается новая ядерная реакция — горение водорода.

Процессы горения дейтерия и водорода оказывают влияние на устойчивость звезды как макроскопического объекта. Горение дейтерия сопровождается гравитационным сжатием звезды. Напротив, горение водорода противодействует этому процессу, поскольку гравитационные силы уравниваются силами расширения горячих газов, образующихся при горении. В результате звезда находится в состоянии квазистатического равновесия, при котором энергия, высвобождаемая в термоядерных реакциях, компенсирует потери энергии на излучение с поверхности звезды.

Звезда, на которой происходит реакция горения водорода, приобретает стабильные размеры и светимость, которые не меняются в течение миллиардов лет. Это самая продолжительная стадия в звездной эволюции. Звезды, на которых происходит реакция горения водорода, располагаются на главной последовательности.

Горение водорода осуществляется по двум механизмам:

- 1) протон-протонная цепочка (*pp*-цепочка);
- 2) CNO-цикл.

На Солнце и подобных ему звездах горение водорода осуществляется путем протон-протонной цепочки. Схема реакции представлена на рисунке 57.

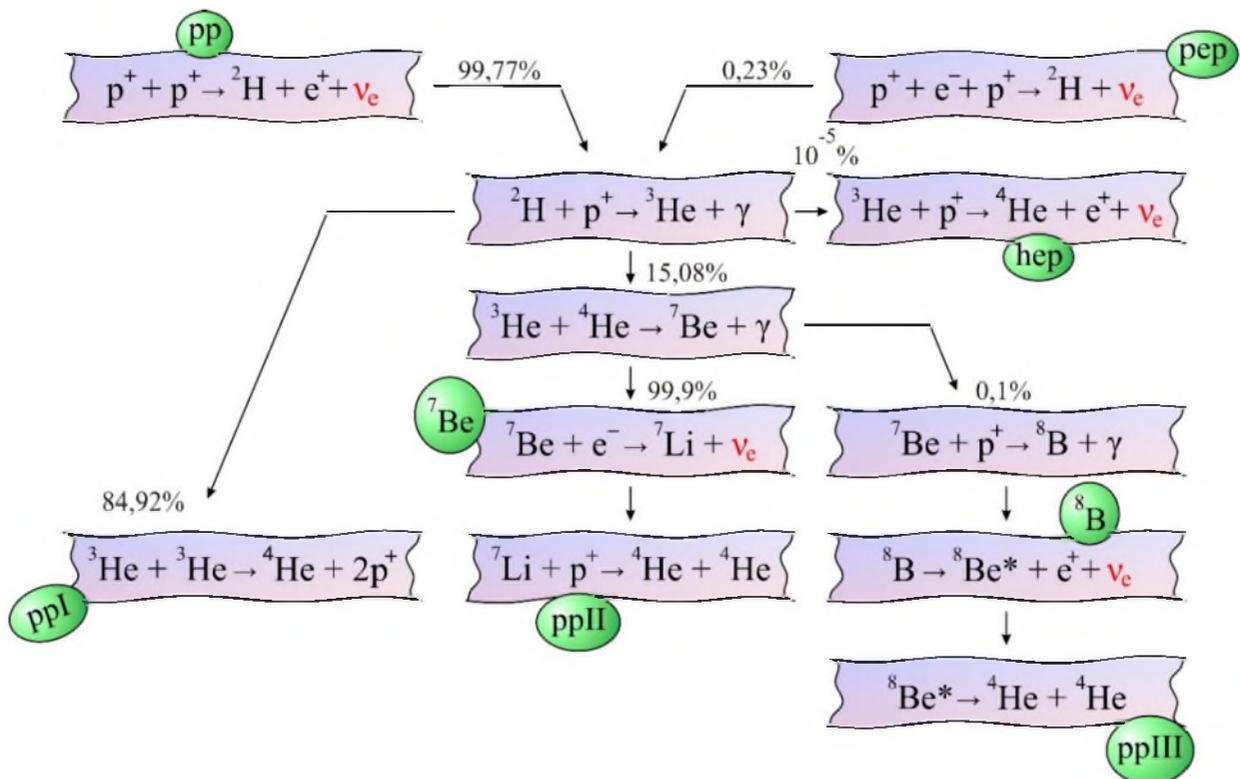


Рис. 57

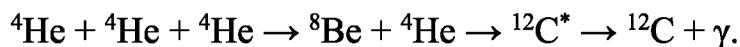
Схема реакции горения водорода по механизму протон-протонной цепочки

pp-цепочка представляет собой разветвленный процесс и осуществляется по трем ветвям с различной вероятностью: ~84,9% превращений идут по ветви I, 15% — по ветви II и лишь 0,1% по ветви III. Промежуточные продукты, которые образуются в результате реакции, не накапливаются в заметных количествах.

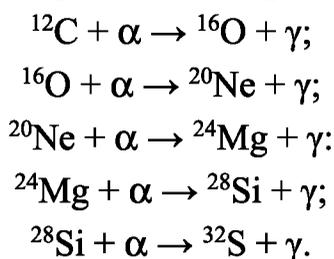
Горение водорода по CNO-циклу происходит на массивных звездах, в составе которых имеются ядра C, N и O, выполняющие роль катализаторов реакции.

1.4.5. Горение гелия

В процессе реакции горения водорода в центре звезды формируется ядро, состоящее из гелия. По мере накопления гелия ядро испытывает гравитационное сжатие, которое сопровождается разогревом центральной части звезды до температуры примерно 10^8 К. При таких условиях кинетическая энергия ядер гелия возрастает и достигает величины, достаточной для преодоления сил кулоновского отталкивания. В результате запускается следующий процесс — горение гелия, которое происходит по механизму тройного α -процесса:

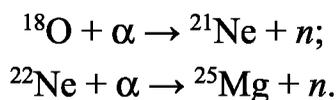


После накопления большой концентрации углерода начинаются другие процессы с участием α -частиц, приводящие к расходованию гелия:



Важной особенностью реакции горения гелия является протекание ядерных реакций, приводящих к образованию свободных нейтронов.

Например:



Процесс горения гелия происходит намного быстрее, чем горение водорода. Соответственно, возрастает интенсивность излучения звезды, которая сопровождается увеличением размера оболочки звезды в сотни раз. Одновременно уменьшается температура внешних слоев звезды. Эти процессы приводят к тому, что звезды, в которых начинается процесс горения гелия, постепенно сходят с главной последовательности и перемещаются в область красных гигантов (рис. 58). По современным представлениям через 5–6 млрд лет Солнце должно превратиться в красный гигант. Радиус Солнца возрастет примерно в 200 раз и его внешняя оболочка достигнет орбиты Меркурия, а затем Венеры.

Реакции горения гелия приводят к образованию в центре звезды плотного ядра, состоящего преимущественно из углерода и кислорода. Гравитационное сжатие приводит к увеличению плотности гелиевого ядра, что, в свою очередь, приводит к повышению температуры в центре ядра.

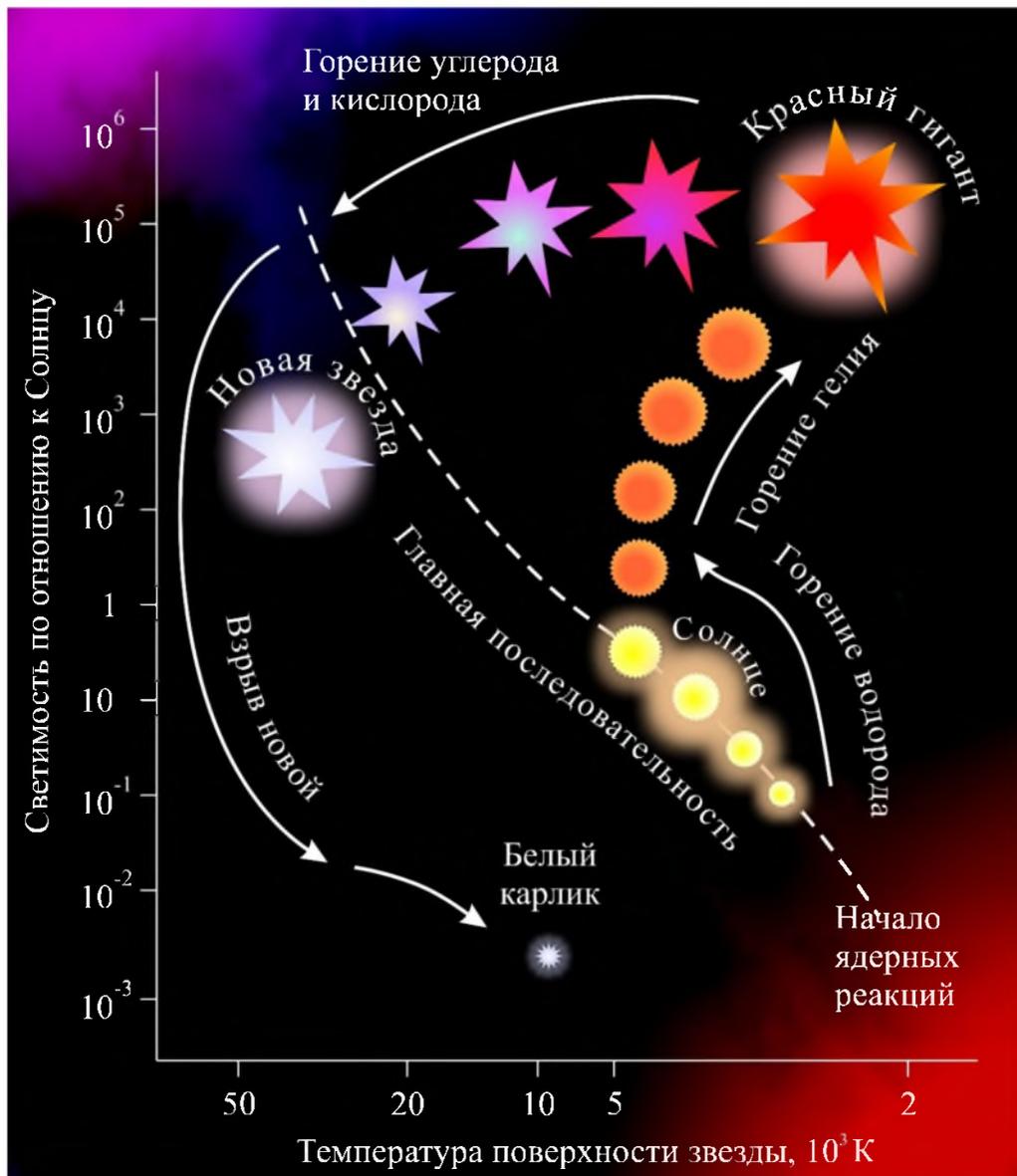


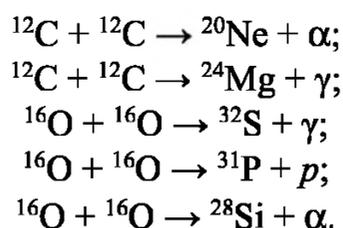
Рис. 58

Схема эволюции звезд

1.4.6. Горение углерода и кислорода

Следующей стадией после горения гелия является горение углерода, которое начинается при повышении температуры ядра звезды до $8 \cdot 10^8$ К. Горение углерода сопровождается увеличением давления и температуры в центре звезды, в результате чего запускается новый процесс — горение кислорода. Переход к реакциям горения кислорода сопровождается резким увеличением нейтринной светимости звезды.

Процессы горения углерода и кислорода можно описать следующими ядерными реакциями:



Горение углерода способствует новой стадии звездной эволюции (рис. 58). Результат этого процесса зависит от массы звезды, в которой он осуществляется. Массивные звезды, массы которых превышают массу Солнца в 10 и более раз, «переживают» стадию горения углерода и кислорода. Для относительно небольших звезд, масса которых не превышает 8 масс Солнца, горение углерода заканчивается взрывом. Возникает так называемая новая звезда, светимость которой возрастает в 10^3 – 10^6 раз, а блеск примерно на 12 звездных величин. Во время взрыва звезда сбрасывает газовую оболочку, а ядро постепенно превращается в белый карлик — звезду, масса которой не превышает 1,5 массы Солнца. Температура поверхности белого карлика уменьшается до 10^4 К, а плотность возрастает до 10^7 г/см³. Считается, что при таких условиях все атомы полностью ионизированы и ядра погружены в море электронов, образующих вырожденный электронный газ. Давление электронного газа препятствует дальнейшему гравитационному сжатию звезды. Излучение белых карликов обеспечивается запасом тепловой энергии.

1.4.7. Горение кремния

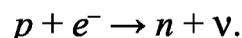
После выгорания углерода и кислорода дальнейшее слияние ядер становится невозможным из-за высокого кулоновского барьера, поэтому на данной стадии эволюции звезды преобладают фотоядерные реакции. Высокоэнергетические γ -кванты, образующиеся при реакциях горения углерода, вызывают расщепление некоторой части ядер магния, кремния, алюминия и других элементов. Эти процессы сопровождаются образованием мощных потоков нейтронов, протонов и α -частиц, в которых облучаются уцелевшие ядра перечисленных элементов.

Совокупность реакций захвата и расщепления, протекающих при облучении ядер γ -квантами и другими частицами, называется *E-процессом*. Результатом этого процесса является синтез ядер «железного пика». Эти ядра имеют наивысшую удельную энергию связи нуклона (см. рис. 12), поэтому после их образования ядерные реакции прекращаются. Силам гравитации ничего не препятствует, и железное ядро звезды начинает сжиматься, а газовая оболочка вокруг него приобретает очень большие размеры. Таким образом, горение кремния приводит к образованию неустойчивого объекта, в котором нарушен гидродинамический баланс между ядром и оболочкой. Этот этап в звездной эволюции называется стадией предсверхновой звезды. Следующей стадией является взрыв сверхновой звезды, который примерно в 1000 раз мощнее взрыва новой звезды. Светимость сверхновой звезды возрастает на 4–8 порядков (или на 23 звездных величины), что в 10^9 раз больше светимости Солнца, а блеск увеличивается на 10–20 звездных величин. Газовая оболочка звезды при взрыве срывается, а дальнейшая эволюция ядра зависит от его массы:

1) если масса остатка меньше 1,5 масс Солнца, то образуется углеродно-кислородное ядро. Этот объект продолжает сжиматься до тех пор, пока рост плотности и температуры в центре ядра не приведут к быстрому (взрывному) сгоранию углерода, называемому углеродной вспышкой, и полному разлёту всей

звезды. Этот процесс также наблюдается как взрыв сверхновой, но после него не остаётся никакого остатка;

2) если масса остатка превышает 1,5 массы Солнца, то образуется нейтронная звезда, состоящая только из нейтронов. Нейтронные звезды, так же как и белые карлики, являются мертвыми звездами. Плотности нейтронных звезд имеют порядок 10^{14} – 10^{15} г/см³, что на 7–8 порядков больше плотности белых карликов. Диаметры нейтронных звезд составляют 10–15 км. В отличие от белых карликов, в нейтронных звездах электронный газ не может уравновесить силы сжатия, поэтому электроны вдавливаются в протоны, т. е. происходит реакция, аналогичная К-захвату:



Образование нейтронных звезд сопровождается всплеском нейтринного излучения;

3) если масса остатка превышает 3 массы Солнца, то ядерные силы не могут противостоять гравитационному сжатию, и предполагается, что может возникнуть релятивистский объект — чёрная дыра. Эти объекты имеют колоссальную массу при небольшом объеме, а гравитация их настолько сильна, что даже свет не может преодолеть силы притяжения. Образование чёрных дыр пока не наблюдалось.

1.4.8. Синтез элементов тяжелее железа

Ядра тяжелее железа и вплоть до $A = 270$ образуются путем быстрого последовательного захвата большого количества нейтронов, называемого *r-процессом*. Для протекания процесса необходимы потоки нейтронов плотностью 10^{24} – 10^{30} н/см²·с, которые возникают при вспышках сверхновых звезд. Для успешного осуществления *r*-процесса необходимо, чтобы скорость захвата нейтронов превышала скорость β -распада. Захват нейтронов протекает по реакции (n, γ), после чего образующиеся ядра испытывают цепочку β^- -распадов. Новые ядра снова захватывают нейтроны, подвергаются β^- -распаду и т. д.

Медленный захват нейтронов называется *s-процессом*. Этот процесс приводит к синтезу таких элементов, как технеций и стронций.

1.4.9. Происхождение лития, бериллия и бора

Объяснение происхождения ядер лития, бериллия и бора представляет проблему, так как эти элементы не могут образоваться при вышперечисленных реакциях ядерного синтеза. В связи с этим предполагается, что Li, Be и B являются осколочными нуклидами — продуктами ядерных реакций под действием космических лучей.

§ 2. Искусственные ядерные реакции

2.1. Классификация реакций

Ядерные реакции, проводимые в искусственных условиях, применяются в самых разных отраслях науки и технологии:

- в физике ядерные реакции используются для изучения структуры ядер, синтеза новых химических элементов и экзотических ядер⁷⁹;
- в медицине с помощью ядерных реакций синтезируют радиофармпрепараты, применяемые для диагностики и лечения различных заболеваний;
- ядерная энергетика и ядерное оружие основаны на реакции вынужденного деления ядер.

Между ядерными и химическими реакциями имеются существенные различия, представленные в таблице 13.

Таблица 13

Различия между ядерными и химическими реакциями

Ядерные реакции	Химические реакции
Преображению подвергаются отдельные ядра	Преображению подвергаются весовые количества вещества
Изотопный состав вещества изменяется	Изотопный состав вещества сохраняется
Выполняются следующие законы сохранения: 1) суммы энергетических эквивалентов масс ⁸⁰ ; 2) импульса; 3) момента количества движения; 4) заряда; 5) барионного заряда, т. е. числа нуклонов — протонов и нейтронов. Также выполняется ряд других законов сохранения, специфических для ядерной физики и физики элементарных частиц	Выполняется закон сохранения массы вещества
Энергетические эффекты имеют порядок МэВ	Энергетические эффекты имеют порядок эВ
Ядерные реакции осуществляются в интервале времени от 10^{-23} до 10^{-13} с	Длительность химических реакций находится в интервале от долей секунды до нескольких часов или суток

Ядерные реакции классифицируются по следующим признакам:

1) *роду частиц, участвующих в реакции:*

- реакции под действием нейтронов;
- реакции под действием заряженных частиц (p , d , α -частицы);
- реакции под действием γ -квантов;

2) *энергии частиц, участвующих в реакции:*

- реакции при малых энергиях частиц (несколько эВ). Обычно это реакции с участием тепловых нейтронов;

⁷⁹ Экзотическими называют ядра, которые находятся в экстремальном состоянии: ядра с большим угловым моментом вращения («бешено» вращающиеся ядра), ядра с высокой энергией возбуждения («горячие» ядра), сильно деформированные ядра, ядра с аномально высоким числом нейтронов или протонов, сверхтяжёлые ядра.

⁸⁰ При ядерных реакциях закон сохранения масс в обычном виде не всегда выполняется, так как могут образовываться частицы с нулевой массой покоя, например, фотоны.

- реакции при средних энергиях частиц (порядка нескольких единиц МэВ). Такими энергиями обладают γ -кванты и α -частицы естественного происхождения;

- реакции при высоких энергиях частиц (сотни и тысячи МэВ). Частицы с такими энергиями получают в ускорителях;

3) *массе ядер, участвующих в реакции:*

- реакции на лёгких ядрах ($A < 50$);
- реакции на средних ядрах ($50 < A < 100$);
- реакции на тяжёлых ядрах ($A > 100$);

4) *характеру излучаемых частиц:*

- реакции с испусканием нейтронов;
- реакции с испусканием заряженных частиц;
- реакции с испусканием γ -квантов.

2.2. Частицы, участвующие в реакциях, и их источники

Для проведения ядерных реакций используют 3 типа частиц: нейтроны, заряженные частицы (в том числе тяжелые ионы) и фотоны.

Нейтроны получают из следующих источников:

1) *ядерные реакторы* — это устройства, которые создают потоки нейтронов плотностью от 10^{10} до 10^{16} нейтронов/см²·с;

2) *нейтронные генераторы* — это ускорители легких заряженных частиц (p, d, e), которые выбивают нейтроны из мишени-конвертора;

3) *мезонные фабрики* — это мощные ускорители протонов. Ускоренные до высоких энергий (например, 1 ГэВ) протоны направляют на урановую мишень. Каждый протон выбивает из мишени от 30 до 50 нейтронов. Мезонные фабрики позволяют получать пучки нейтронов такой же мощности, что и в ядерных реакторах. Например, Лос-Аламосская мезонная фабрика (США) с накопительным кольцом генерирует пучки нейтронов интенсивностью примерно 10^{16} частиц/см²·с;

4) *ускорители электронов* — это устройства, в которых осуществляются фотонейтронные реакции (g, n). Реакцию инициирует тормозное излучение электронов, падающих на вольфрамовую или урановую мишень. При энергии электронов 30 МэВ на каждые 100 электронов генерируется 1 нейтрон. Наиболее крупным ускорителем электронов, используемым для получения интенсивных импульсных потоков нейтронов (до $3 \cdot 10^{14}$ с⁻¹), является линейный ускоритель ORELA (Ок-Ридж, США) с энергией электронов 140 МэВ;

5) *нейтронные источники* — устройства для проведения ядерных реакций с участием заряженных частиц. Примером является бериллиевый источник, в котором протекает ядерная реакция ${}^9\text{Be}(\alpha, n){}^{12}\text{C}$. Технически источник представляет собой герметичную ампулу, в которую помещена смесь порошка бериллия с ${}^{210}\text{Po}$ (энергия α -частиц 5,3 МэВ) или смесь порошка бериллия с ${}^{226}\text{Ra}$. Нейтроны, образовавшиеся в результате реакции, свободно проходят через стенки ампулы.

Заряженные частицы производят в ионных источниках путем бомбардировки газа электронами с высокой энергией. Далее полученные ионы ускоряют с использованием различных установок.

Ускорители заряженных ионов делят на 2 группы — линейные и циклические. В линейных ускорителях заряженная частица движется по прямолинейной траектории и проходит ряд ускоряющих структур, в каждой из которых создана возрастающая разность потенциалов. При этом каждую ускоряющую структуру частица проходит однократно. В циклических ускорителях частица движется по искривленной траектории и многократно повторяет ее.

Линейные ускорители бывают двух типов: с постоянным электрическим полем (линейный ускоритель Ван дер Граафа) и с переменным электрическим полем. Первым ускорителем, который стал применяться в ядерной физике, был электростатический генератор, изобретенный в 1929 г. профессором Массачусетского университета Робертом Ван дер Граафом⁸¹. Схема ускорителя представлена на рисунке 59.

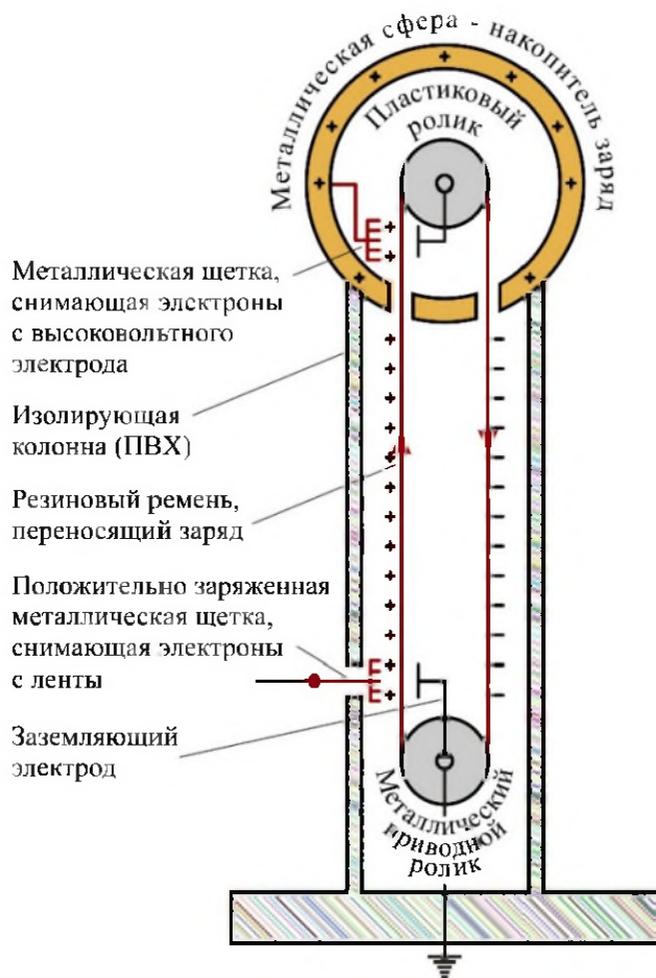


Рис. 59

Схема линейного ускорителя Ван дер Граафа

⁸¹ **Роберт Ван дер Грааф** (20 декабря 1901 г., Тускалуса, штат Алабама, США — 16 января 1967 г., Бостон, США) — американский физик. Предложил принцип действия и построил в 1931 г. высоковольтный электростатический ускоритель. Выдвинул идею тандемного ускорителя и к 1958 г. создал первый тандемный ускоритель отрицательных ионов.

Генератор Ван дер Граафа состоит из диэлектрической (шёлковой или резиновой) ленты, вращающейся на роликах. Верхний ролик диэлектрический, а нижний металлический и соединён с землей. Верхний конец ленты заключён в металлическую сферу. На небольшом расстоянии от ленты сверху и снизу находятся 2 электрода, имеющие форму щёток. Верхний электрод соединён с внутренней поверхностью сферы. Щетки используются для ионизации воздуха. Образующиеся положительные ионы движутся к заземлённому ролику и оседают на ленте. Затем лента переносит заряд внутрь сферы, где он снимается щёткой. Под действием силы Кулона заряды выталкиваются на поверхность сферы, и поле внутри сферы создается только дополнительным зарядом на ленте. Таким образом на внешней поверхности сферы накапливается электрический заряд. Возможность получения высокого напряжения ограничена коронным разрядом, возникающим при ионизации воздуха вокруг сферы. Современные генераторы Ван дер Граафа вместо лент используют цепи, состоящие из чередующихся металлических и пластиковых звеньев, которые называются *пеллетронами*. Усовершенствованные генераторы позволяют получать разность потенциалов до 10 млн вольт.

В линейных ускорителях с переменным электрическим полем частица проходит сквозь ряд цилиндрических трубок, разделенных зазорами (рис. 60).

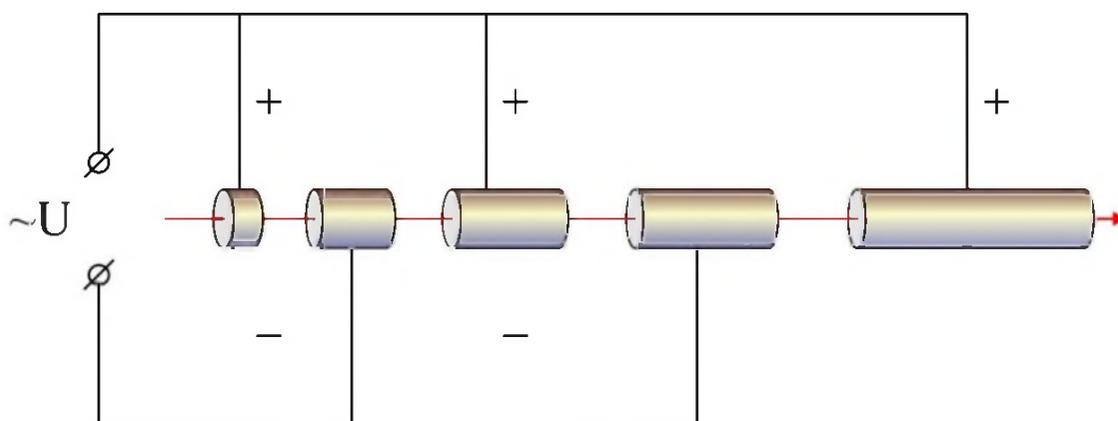


Рис. 60

Схема линейного ускорителя с переменным электрическим полем

В зазорах подается ускоряющее поле высокой частоты с напряжением порядка сотен кВ. Частоту генератора и размеры трубок подбирают таким образом, чтобы сгусток ускоряемых частиц подходил к очередному зазору в тот момент, когда полярность трубок изменяется на противоположную. Повышение энергии частиц достигается путем увеличения длин ускоряющих секций, а следовательно, длины ускорителя. Наибольший по размерам линейный ускоритель был построен в Стэнфорде (США) и работал в период 1989–1998 гг. Он состоял из 80 000 ускоряющих промежутков и имел длину около 3 км. Ускоритель позволял получать электроны и позитроны с энергией 20–50 ГэВ.

Первый циклический ускоритель — *циклотрон* был создан в 1930 г. американским физиком Лоуренсом. Схема циклотрона представлена на рисунке 61. В состав циклотрона входят 2 полых металлических электрода, получивших

название дуанты (из-за схожести с буквой D). Дуанты помещают в постоянное однородное магнитное поле и создают в них разреженную атмосферу порядка 10^{-4} – 10^{-5} мм рт. ст. В зазоре между дуантами прикладывают высокочастотное электрическое поле. Ускоряемые частицы подаются из источника положительно заряженных ионов, расположенного вблизи центра магнита в промежутке между дуантами. Ионы выходят из источника в то время, когда один из электродов имеет отрицательный потенциал. Под действием силы отталкивания электроны ускоряются в промежутке между дуантами и попадают в полость второго электрода. В ней электроны описывают полуокружность постоянного радиуса, так как в полости дуанта поле отсутствует. К моменту выхода электронов из полости направление электрического поля изменяется на противоположное (аналогично действию линейного ускорителя с переменным полем). Ускорение частиц повторяется многократно в тот момент, когда они оказываются в зазоре между дуантами, поскольку частота переменного электрического поля совпадает с частотой обращения частиц внутри циклотрона (циклотронной частотой). При нерелятивистских скоростях частицы попадают в зазор между дуантами всегда через один и тот же промежуток времени. Каждый раз при этом они получают некоторое приращение скорости. Траектория движения частиц образует плоскую раскручивающуюся спираль. На последнем витке спирали включается отклоняющее электрическое поле, выводящее пучок наружу.



А, В - точки подвода высокого переменного напряжения

Рис. 61
Схема устройства циклотрона

Циклотрон может работать в непрерывном режиме ускорения, так как на частицы, движущиеся по виткам спирали с разными радиусами, действует одно ускоряющее поле при условии соблюдения резонанса. Недостатком циклотрона является невозможность получать частицы с релятивистскими энергиями, поскольку в этом случае нарушается синхронность ускорения на разных витках. Циклотроны позволяют получать протоны с энергиями 20–25 МэВ.

Для получения пучков заряженных частиц, ускоренных до релятивистских энергий (от сотен МэВ до десятков ГэВ), используют другой вид циклического ускорителя — *синхротрон*. Схема синхротрона представлена на рисунке 62. В отличие от циклотрона, в синхротроне частицы движутся по замкнутой траектории с постоянным радиусом. Это достигается путем наложения переменного магнитного поля. Частицы удерживаются на фиксированной орбите с помощью кольцевых магнитов с нарастающим полем. Темп нарастания магнитного поля синхронизован с темпом нарастания энергии частиц (отсюда происходит название этого типа ускорителя). При достижении максимальной напряженности магнитного поля ускоренные частицы либо направляются на неподвижную мишень, либо сталкиваются со встречным пучком (коллайдеры). Синхротроны позволяют ускорять как лёгкие заряженные частицы (электроны, позитроны), так и тяжёлые (протоны, антипротоны, ионы).

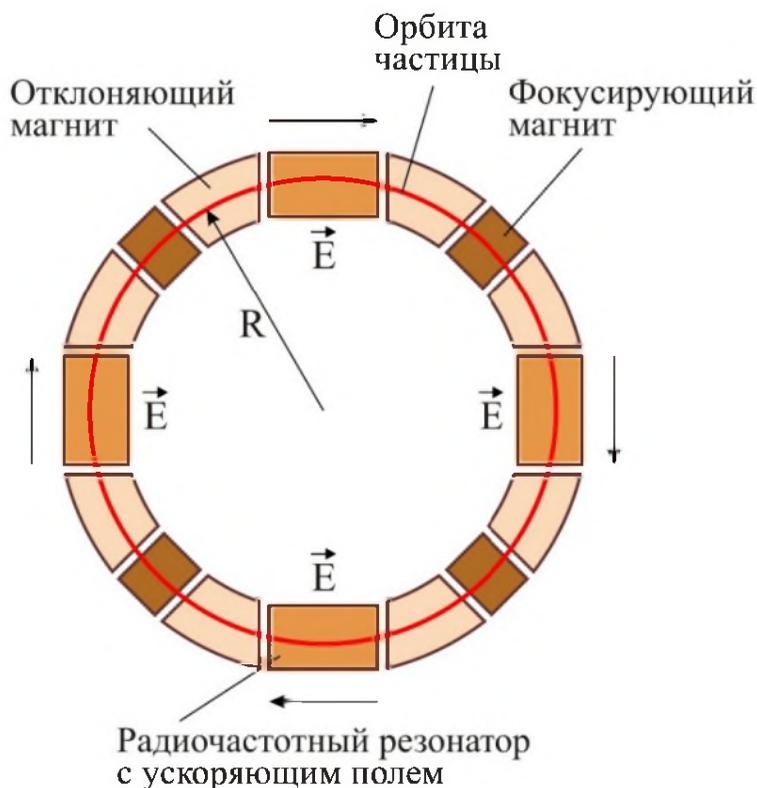


Рис. 62

Схема устройства синхротрона

При ускорении электронов до высоких энергий становятся существенными потери энергии на излучение, связанные с криволинейной траекторией. Такое излучение называют *синхротронным*. Синхротронное излучение имеет следующие особенности:

- широкий непрерывный спектр;
- сильную поляризацию;
- возникает короткими импульсами;
- сильно коллимировано, т. е. его лучи распространяются узким пучком типа света прожектора;
- обладает яркостью на много порядков (в 10^{20} раз) выше, чем излучение рентгеновских трубок.

Уникальные свойства синхротронного излучения нашли применение в физике, химии, биологии, медицине.

В настоящее время самым мощным ускорителем заряженных частиц является Большой адронный коллайдер, расположенный на франко-швейцарской границе в Женеве и принадлежащий концерну CERN — Европейской организации по ядерным исследованиям. Коллайдер ускоряет протоны до энергии 6,5 ТэВ. Чтобы получить эту энергию, необходимо несколько промежуточных ускорительных установок. На первом этапе ионы водорода ускоряют на линейном ускорителе Linac 4 и разделяют их на протоны и электроны. Далее протоны ускоряют на этом же линейном ускорителе до энергии 50 МэВ и направляют в систему из четырех наложенных синхротронных колец, где протоны ускоряются до энергии 1,4 ГэВ. Следующими этапами являются ускорение протонов на протонном синхротроне до 25 ГэВ и протонном суперсинхротроне (представляющем собой кольцевой ускоритель с длиной кольца 6,9 км) до энергии 450 ГэВ. Только после этого пучок протонов поступает в Большой адронный коллайдер.

2.3. Механизмы реакций

Различают 3 механизма ядерных реакций:

- 1) прямые взаимодействия;
- 2) модель составного (компаунд) ядра;
- 3) глубококонечные процессы.

При высоких кинетических энергиях бомбардирующих частиц, превышающих 40 МэВ, ядерные реакции осуществляются по *механизму прямых взаимодействий*. При таких энергиях длина волны де Бройля бомбардирующей частицы сопоставима с длиной волны де Бройля нуклонов в ядре-мишени. Прямые взаимодействия обычно происходят вблизи поверхности ядер-мишеней и поэтому называются периферическими процессами.

Различают 2 вида прямых взаимодействий: без фрагментации падающей частицы и с фрагментацией падающей частицы (реакции Оппенгеймера⁸² — Филлипса).

⁸² Джулиус Роберт Оппенгеймер (22 апреля 1904 г., Нью-Йорк, США — 18 февраля 1967 г., Принстон, Нью-Джерси, США) — американский физик-теоретик. Широко известен как научный руководитель Манхэттенского проекта, в рамках которого в годы Второй мировой войны разрабатывались первые образцы ядерного оружия. Наиболее значительные достижения включают: приближение Борна — Оппенгеймера для молекулярных волновых функций, работы по теории электронов и позитронов, процесс Оппенгеймера — Филлипса в ядерном синтезе и первое предсказание квантового туннелирования.

В первом случае падающая частица испытывает соударение с одним или несколькими нуклонами ядра-мишени. Результатом взаимодействия обычно является выбивание нескольких нуклонов из ядра. Выбитые нуклоны обладают высокими кинетическими энергиями. Возможен вариант, когда падающая частица после соударения с нуклонами покидает ядро с меньшей кинетической энергией.

Реакции Оппенгеймера — Филлипса связаны с изменением нуклонного состава бомбардирующей частицы. Различают 2 вида таких процессов: *реакции стриппинга (срыва)* и *реакции подхвата (pick-up-процесс)*. Эти реакции наблюдались при бомбардировке ядер дейтронами. Механизм реакции стриппинга можно описать следующим образом: дейтрон, приближаясь к ядру, ориентируется таким образом, что его нейтронная часть (для которой отсутствует кулоновский барьер) направлена к ядру, а протонная часть отталкивается от ядра. Энергия связи нейтрона в дейтроне составляет чуть больше 1 МэВ (что намного меньше энергии связи нейтрона в ядрах), поэтому нейтрон легко отщепляется и переносится к ядру мишени, а протон продолжает двигаться дальше. Следует отметить, что реакции стриппинга протекают даже в тех случаях, когда энергии бомбардирующих частиц недостаточны для преодоления кулоновского барьера.

Реакции подхвата — это реакции, обратные стриппингу. Падающая частица, например, протон, подхватывает из ядра один или несколько нуклонов и уносит их.

Если энергия бомбардирующих частиц невелика — несколько МэВ, то ядерные реакции осуществляются по другому механизму — через образование *составного* или *компаунд-ядра*. В отличие от механизма прямых соударений, в данном случае налетающая частица взаимодействует не с отдельным нуклоном или группой нуклонов, а с ядром в целом. Все ядерные реакции, протекающие с участием компаунд-ядер, являются двухстадийными процессами. Первая стадия включает образование возбужденного компаунд-ядра, а вторая стадия — распад компаунд-ядра. Схема процесса выглядит следующим образом: $X + x \rightarrow (X + x)^* \rightarrow y + Y$.

Жидкокапельная и оболочечная модели по-разному объясняют механизм образования компаунд-ядра. Согласно модели жидкой капли, слияние ядра с частицей приводит к немедленной утрате ими своих индивидуальных свойств. С точки зрения оболочечной модели, утрата индивидуальных свойств слившихся ядер происходит постепенно, так как компаунд-ядро образуется при последовательной передаче нуклонов от одного ядра к другому, причем передача нуклонов происходит упорядоченно — путем последовательного срыва ядерных оболочек.

Компаунд-ядра обладают следующими свойствами:

1) компаунд-ядра всегда находятся в возбужденном состоянии, причем энергия возбуждения зависит от вида бомбардирующих частиц. Если бомбардирующими частицами являются нейтроны, то компаунд-ядра имеют наименьшую энергию возбуждения порядка 6–8 МэВ. Если бомбардирующими частицами являются тяжелые ионы, то величина энергии возбуждения возрастает до 20–30 МэВ;

2) возбужденные компаунд-ядра являются долгоживущими. Время жизни ядра до его распада, составляющее примерно 10^{-14} – 10^{-18} с, значительно превышает ядерное время, т. е. время, необходимое для пересечения ядра-мишени падающей частицей, составляющее 10^{-21} – 10^{-17} с. Причина длительного существования компаунд-ядер заключается в случайном распределении кинетической энергии, вносимой падающей частицей, среди большого количества нуклонов. В результате ни один нуклон или группа нуклонов не обладают достаточным запасом энергии, необходимым для того, чтобы покинуть ядро немедленно;

3) компаунд-ядра — это «горячие ядра». Энергия возбуждения связана с массой ядра и с температурой ядра следующим выражением:

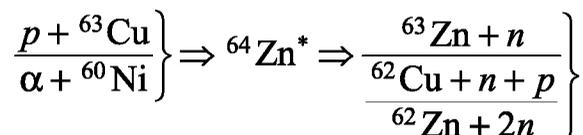
$$E = 0,125A^{2/3}(T^*)^{7/3},$$

где E — энергия возбуждения ядра; A — масса компаунд-ядра; $T^* = k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура ядра.

Например, если энергия возбуждения ядра ^{63}Cu равна 2 МэВ, то температура такого ядра достигает $1,2 \cdot 10^{10}$ К.

Способы распада компаунд-ядер не зависят от того, как они образовались, и могут протекать как в одну, так и в несколько стадий. При одностадийном распаде ядра вся энергия возбуждения концентрируется на одной частице (или группе частиц). В этом случае компаунд-ядро снимает возбуждение за один акт и излучает частицу (или группу частиц) с максимально возможной энергией. Наиболее часто процесс снятия возбуждения осуществляется в несколько стадий. На вылетающей частице концентрируется *часть энергии возбуждения*, и такая частица излучается с кинетической энергией, меньшей полной энергии возбуждения. Ядро после излучения частицы по-прежнему остается в возбужденном состоянии, но с меньшей энергией возбуждения. Далее такое ядро снова излучает какую-либо частицу. Способы распада компаунд-ядра называются каналами ядерной реакции. Распад по каждому каналу осуществляется с разными вероятностями. Наличие различных каналов реакции приводит к многообразию продуктов ядерных реакций.

Например, компаунд-ядро $^{64}\text{Zn}^*$ может образоваться двумя способами и распадается по трем каналам:



Поскольку время жизни составного ядра до его распада значительно больше ядерного времени, компаунд-ядра «забывают» направление падающих частиц. В результате при разрушении компаунд-ядер продукты реакции излучаются по всем направлениям с одинаковой вероятностью.

Следует отметить, что возбужденные состояния компаунд-ядер заметно отличаются от возбужденных состояний обычных ядер. Во-первых, энергия возбуждения компаунд-ядер намного выше, чем для обычных ядер; во-вторых, распад компаунд-ядер осуществляется путем испускания (испарения) частиц, тогда как обычные возбужденные ядра распадаются путем излучения γ -квантов.

Иногда при ядерных реакциях наблюдается образование двойной системы: ядро-мишень — налетающая частица. Такие процессы называют *глубоконеупругими*. При глубоконеупругих процессах силы кулоновского отталкивания уравновешиваются силами ядерного притяжения, в результате чего образуется двойная система. В процессе эволюции этой системы может осуществляться передача части нуклонов от частицы к ядру-мишени. Время жизни двойной ядерной системы на порядок превышает время протекания прямых ядерных реакций.

2.4. Тепловой эффект

Тепловой эффект (Q) ядерной реакции $X + x \rightarrow Y + y$ представляет собой энергетический эквивалент разности масс покоя взаимодействующих частиц и продуктов реакции:

$$Q = \left(\sum \text{масс}_{\text{исх. частиц}} - \sum \text{масс}_{\text{продуктов}} \right) c^2 = (M_X + M_x - M_Y - M_y) c^2. \quad (113)$$

Если ядерная реакция идет с уменьшением массы покоя частиц, т. е. $\Delta m > 0$, то $Q > 0$ и такая реакция экзотермическая. Если реакция идет с увеличением массы покоя частиц, т. е. $\Delta m < 0$, то $Q < 0$ и реакция эндотермическая.

При упругом рассеянии ($X + x = X + x$) тепловой эффект ядерной реакции отсутствует, так как $\Delta m = 0$ и $Q = 0$. При неупругом рассеянии ($X + x = X^* + x$) массы падающей и вылетающей частиц равны $m_x = m_x$, но массы ядер не равны, так как ядро X^* находится в возбужденном состоянии, поэтому $m_{X^*} > m_X$. Следовательно, реакции неупругого рассеяния эндотермические.

2.5. Энергетический порог

Экзотермические ядерные реакции могут осуществляться при любых кинетических энергиях налетающих частиц. Для эндотермических реакций имеется ограничение. Реакция происходит в том случае, если кинетическая энергия бомбардирующих частиц превышает некоторую минимальную величину, называемую *пороговым значением*.

Выявим факторы, от которых зависит величина энергетического порога ядерной реакции. Введем следующие обозначения: m — масса налетающей частицы; v — скорость налетающей частицы; mv — импульс налетающей частицы; $E_{\text{кин. } x}$ — кинетическая энергия налетающей частицы; M — масса ядра-мишени; V — скорость движения компаунд-ядра. В начальный момент времени ядро-мишень неподвижно, поэтому $V_0 = 0$.

При поглощении ядром-мишенью налетающей частицы происходят следующие процессы.

1. Частица соударяется с покоящимся ядром и сообщает импульс образующемуся компаунд-ядру. Согласно закону сохранения импульса, импульсы компаунд-ядра и налетающей частицы равны между собой:

$$(M + m)V = mv.$$

Получим выражение для кинетической энергии компаунд-ядра:

$$\frac{(M + m)^2 V^2}{2} = \frac{m^2 v^2}{2},$$

$$(M + m)E_{\text{кин.ядра}} = mE_{\text{кин.}x},$$

$$E_{\text{кин.ядра}} = \frac{m}{m + M} E_{\text{кин.}x}. \quad (114)$$

Выражение (114) показывает, что кинетическая энергия компаунд-ядра составляет небольшую часть от кинетической энергии налетающей частицы.

2. Компаунд-ядро находится в возбужденном состоянии. Его энергия возбуждения складывается из следующих составляющих:

- оставшейся части кинетической энергии налетающей частицы, равной:

$$E_{\text{возб.ядра}_1} = E_{\text{кин.}x} - \frac{m}{M + m} E_{\text{кин.}x} = E_{\text{кин.}x} \left(1 - \frac{m_x}{m + M}\right) = E_{\text{кин.}x} \left(\frac{M}{m + M}\right);$$

- энергии связи бомбардирующей частицы с ядром:

$$E_{\text{возб.2}} = E_{\text{св.}x}.$$

Полная энергия возбуждения компаунд-ядра равна

$$E_{\text{возб.полн}} = E_{\text{возб.ядра}_1} + E_{\text{возб.ядра}_2} = E_{\text{кин.}x} \left(\frac{M}{m + M}\right) + E_{\text{св.}x}; \quad (115)$$

3. Распад компаунд-ядра. Рассмотрим распад с излучением одной частицы. Частица y покинет компаунд-ядро при условии, что энергия возбуждения ядра превышает энергию связи этой частицы с ядром ($E_{\text{св.}y}$):

$$E_{\text{возб.полное}} \geq E_{\text{св.}y}.$$

Подставим в левую часть неравенства выражение (115):

$$E_{\text{кин.}x} \left(\frac{M}{m + M}\right) + E_{\text{св.}x} \geq E_{\text{св.}y}.$$

В полученном выражении все параметры, кроме $E_{\text{кин.}x}$, являются постоянными величинами, поэтому приведем его к виду

$$E_{\text{кин.}x} \geq \left(\frac{m + M}{M}\right) (E_{\text{св.}y} - E_{\text{св.}x}). \quad (116)$$

Разность энергий связи частиц y и x равна по модулю энергетическому эффекту ядерной реакции, т. е. $(E_{\text{св.}y} - E_{\text{св.}x}) = |Q|$. С учетом этого выражения перепишем неравенство (116) в виде

$$E_{\text{кин.}x} \geq \left(1 + \frac{m}{M}\right) |Q|. \quad (117)$$

Правая часть неравенства (117) представляет собой формулу для вычисления порогового значения кинетической энергии бомбардирующей частицы:

$$П = \left(1 + \frac{m}{M}\right) |Q|. \quad (118)$$

Из формулы (118) следует, что пороговое значение кинетической энергии частицы зависит от соотношения масс налетающей частицы и ядра-мишени, а также от величины теплового эффекта эндотермической реакции. Чем больше энергии необходимо затратить на проведение эндотермической реакции, тем выше пороговое значение энергии падающих частиц.

2.6. Кулоновский барьер

Для любых ядерных реакций с участием положительно заряженных частиц имеется кулоновский барьер со стороны положительно заряженного ядра, который приходится преодолевать не только налетающим частицам, но и выходящим из ядра. Получим формулу, позволяющую оценить высоту кулоновского барьера. Между падающей частицей x с зарядом $Z_x e$ и ядром-мишенью X с зарядом $Z_X e$, расположенными на расстоянии r , действует сила кулоновского отталкивания, равная (в системе СИ):

$$E_{\text{кул. } Xx} = \frac{Z_x e Z_X e}{4\pi\epsilon_0 r^2}. \quad (119)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная.

Во время ядерной реакции заряженная частица x перемещается с бесконечно большого расстояния к ядру-мишени. При этом заряженная частица совершает работу по преодолению сил кулоновского отталкивания. Работу W_{Xx} по перемещению частицы к ядру на наименьшее расстояние b определяют следующим образом:

$$W_{Xx} = -\int_{\infty}^b F_{\text{кул. } Xx} dr = -\frac{Z_x e Z_X e}{4\pi\epsilon_0} \int_{\infty}^b \frac{dr}{r^2} = \frac{Z_x e Z_X e}{4\pi\epsilon_0 r} \Big|_{\infty}^b = \frac{Z_x e Z_X e}{4\pi\epsilon_0 b} \quad (\text{Дж}). \quad (120)$$

Знак « \leftarrow » показывает, что работа совершается против электрического поля.

Расстояние b можно вычислить лишь приближенно, так как поверхность ядра не может быть четко определена. Величину b можно рассматривать как сумму радиусов ядра-мишени и налетающей частицы:

$$b = R_X + R_x = 1,4 \cdot 10^{-15} (A_X^{1/3} + A_x^{1/3}) \text{ м.}$$

Подставим полученное выражение в (120) и получим окончательную формулу для вычисления высоты кулоновского барьера:

$$E_{\text{кул. } Xx} = W_{Xx} = \frac{Z_x e Z_X e}{4\pi\epsilon_0 \cdot 1,4 \cdot 10^{-15} (A_X^{1/3} + A_x^{1/3})} \quad (\text{Дж}) = 1,2 \frac{Z_x Z_X}{(A_X^{1/3} + A_x^{1/3})} \quad (\text{МэВ}). \quad (121)$$

Коэффициент 1,2 получается при подстановке в уравнение постоянных величин: $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, π и переводе Дж в МэВ.

Формула (121) дает лишь приближенные значения высот кулоновских барьеров, поскольку при ее выводе предполагается, что ядра имеют шарообразную форму. Форма реальных ядер значительно отличается от шара, поэтому кулоновские барьеры примерно в 1,5 раза ниже, чем вычисленные.

Для того чтобы заряженная частица u покинула возбужденное компаунд-ядро, необходимо выполнение следующих условий:

$$E_{\text{возб. полн.}} \geq E_{\text{св. } u} \text{ и } E_{\text{кин. } u} > E_{\text{кул. } Yu}. \quad (122)$$

С учетом формулы (115) получим выражение для кинетической энергии испаряемой заряженной частицы u и подставим его в неравенство (122):

$$E_{\text{кин. } u} = E_{\text{возб. полн.}} - E_{\text{св. } u} = \left[E_{\text{кин. } x} \left(\frac{M}{m + M} \right) + E_{\text{св. } x} \right] - E_{\text{св. } u} > E_{\text{кул. } Yu}. \quad (123)$$

Заменим правую часть неравенства (123) выражением (121):

$$E_{\text{кин.х}} \left(\frac{M}{m+M} \right) + E_{\text{св.х}} - E_{\text{св.у}} > 1,2 \frac{Z_y Z_Y}{(A_Y^{1/3} + A_y^{1/3})}. \quad (124)$$

Разность $(E_{\text{св.х}} - E_{\text{св.у}}) = -Q$, поэтому уравнение (124) принимает вид

$$E_{\text{кин.х}} \left(\frac{M}{m+M} \right) - Q > 1,2 \frac{Z_y Z_Y}{(A_Y^{1/3} + A_y^{1/3})}.$$

Отсюда

$$E_{\text{кин.х}} > \left[1,2 \frac{Z_y Z_Y}{(A_Y^{1/3} + A_y^{1/3})} + Q \right] \left(\frac{M+m}{M} \right) \approx [E_{\text{кул.}} + Q] \left(\frac{M+m}{M} \right). \quad (125)$$

Наличие кулоновского барьера для заряженных частиц оказывает влияние на выход ядерной реакции. Если энергии падающей частицы недостаточно для преодоления кулоновского барьера, то ядерная реакция будет протекать с малым выходом, поскольку энергии частицы недостаточно для того, чтобы максимально приблизиться к ядру. В этом случае взаимодействие будет осуществляться по туннельному механизму. Соответственно, выход ядерной реакции будет определяться вероятностью туннельного проникновения частицы внутрь ядра.

Обобщая сказанное в п. 2.4 и 2.5, перечислим условия осуществления любых ядерных реакций:

1) для экзотермических реакций с участием незаряженных частиц пороговое значение энергии отсутствует;

2) для экзотермических реакций с участием заряженных частиц (налетающих и/или уходящих) пороговое значение энергии отсутствует, но кинетическая энергия частиц должна быть достаточна для преодоления кулоновского барьера. Если частица обладает недостаточной энергией, то ядерная реакция осуществляется по туннельному механизму с малым выходом;

3) для эндотермических реакций с участием незаряженных частицах имеется пороговое значение кинетической энергии для падающих частиц;

4) для эндотермических реакций с участием заряженных частиц имеется как пороговое значение кинетической энергии, так и кулоновский барьер. Энергия частицы обязательно должна быть выше порога реакции, но может быть меньше кулоновского барьера. При таких условиях реакция будет осуществляться, но выход будет небольшой.

2.7. Сечение реакции

Ядерные реакции протекают с определенными вероятностями (σ), которые имеют размерность площади и выражаются в барнах ($1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$) и их долях (миллибарнах, микробарнах и т. д.). Если представить мишень в виде пластины размером $1 \times 1 \text{ см}$, а атомы мишени в виде шаров с поперечным сечением σ , то вероятность ядерной реакции можно трактовать как вероятность того, что налетающая частица попадет в ядро с сечением σ и вызовет данную ядерную реакцию. Как показывает практика, сечения ядерных реакций не совпадают с геометрическими сечениями ядер (исключением являются реакции на тепловых

нейтронах). Сечения ядерных реакций могут превышать сечения ядер или быть меньше. В связи с этим более точная геометрическая трактовка сечений ядерных реакций заключается в рассмотрении не отдельного ядра, а участка мишени площадью σ . Все бомбардирующие частицы, попадающие в этот участок мишени, вызывают ядерное превращение.

Различают парциальные и полные сечения ядерных реакций. Например, в реакции $^{35}\text{Cl}(n, p)^{35}\text{S}$ вероятность превращения только ядер ^{35}Cl характеризуется парциальным сечением σ_i . Если мишень состоит из естественной изотопной смеси атомов хлора, т. е. ^{36}Cl и ^{37}Cl (что является более реалистичным случаем), то каждый изотоп будет принимать участие в ядерной реакции со своим парциальным сечением. Соответственно, вероятность превращения смеси изотопов хлора характеризуется полным сечением ядерной реакции. Парциальные и полные сечения ядерных реакций совпадают только в том случае, если мишень моноизотопна.

2.8. Функции возбуждения

Сечение ядерной реакции сложным образом зависит от энергии бомбардирующих частиц. Эта зависимость называется *функцией возбуждения*. Для различных видов бомбардирующих частиц зависимость выглядит по-разному. Функции возбуждения реакций с участием нейтронов, представленные на рисунке 63а, выглядят как узкие резонансные максимумы, соответствующие строго определенным энергиям нейтронов. Функции возбуждения реакций на заряженных частицах, показанные на рисунке 63б, имеют более сложный вид и представляют собой наложение нескольких колоколообразных кривых. Одной и той же энергии заряженных частиц отвечают несколько сечений ядерных реакций.

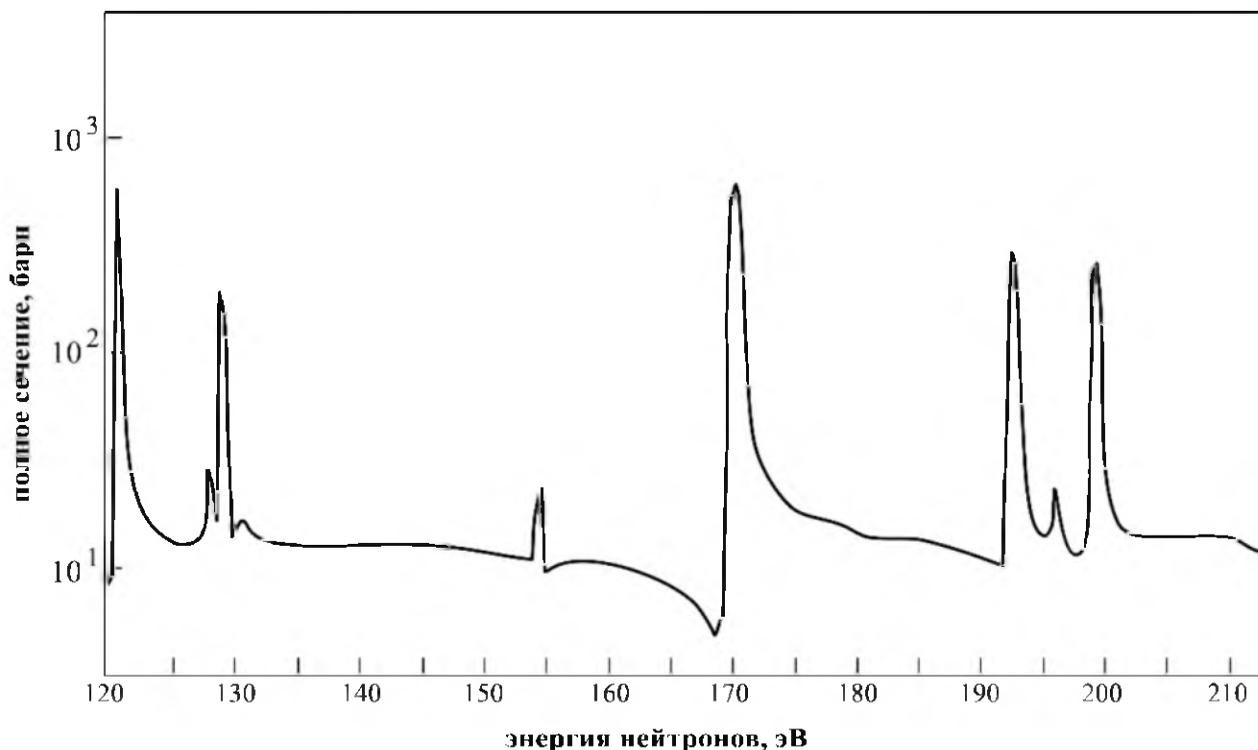


Рис. 63а

Функция возбуждения для реакции $^{232}\text{Th} + n$

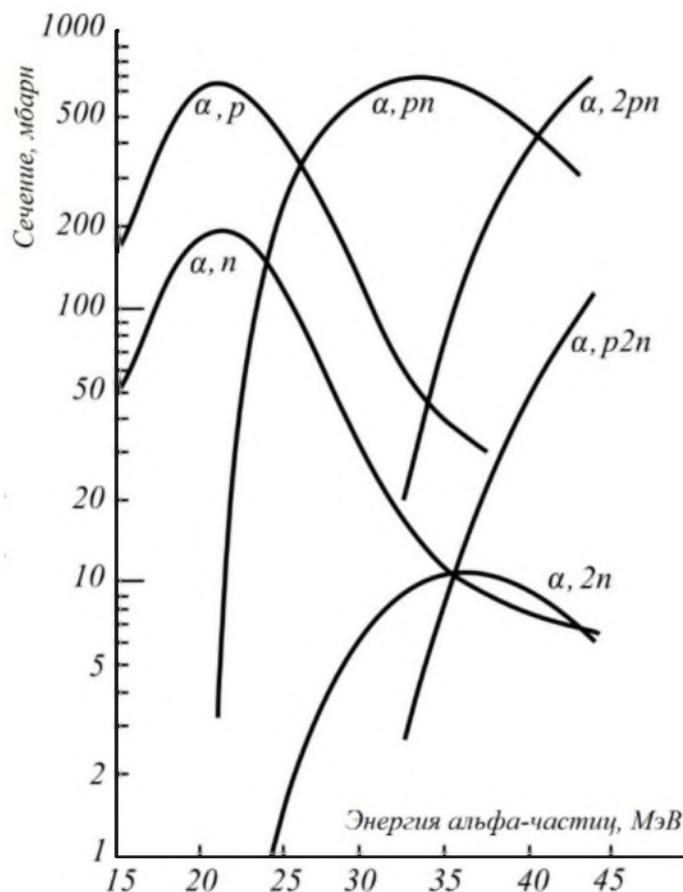


Рис. 63б

Функции возбуждения для реакций с участием заряженных частиц

Функции возбуждения несут важную информацию, так как позволяют подобрать оптимальную энергию частиц, необходимую для достижения максимального сечения реакции.

2.9. Выход реакции

Выходом ядерной реакции (R) называется число ядерных превращений, осуществляемых в единицу времени. Выход реакции зависит от условий облучения и толщины мишени. Для тонкой мишени выход реакции вычисляют по формуле

$$R = \Phi \cdot N \cdot \sigma \cdot l,$$

где Φ — интенсивность падающего пучка частиц, част/с·см²; N — число облучаемых ядер; σ — сечение ядерной реакции; l — толщина мишени.

Выходы ядерных реакций могут характеризоваться различными величинами. Например: 100 превращений/ч, 1 превращение/мес., 10 превращений/сут.

Глава VIII

ГРАНИЦЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

§ 1. Пределы устойчивости атомов и ядер

Концепция атома как устойчивой системы, состоящей из положительно заряженного ядра и окружающих его электронных оболочек, справедлива для атомов с зарядом атомного ядра ≈ 170 . При данном значении Z силы притяжения $1s$ -электронов к ядру становятся настолько большими, что для сохранения устойчивости атома $1s$ -электроны должны иметь очень большую скорость движения, которая приближается к скорости света. Таким образом, квантовая электродинамика предсказывает предел устойчивости атомов при $Z \approx 170$.

Однако имеется другой предел устойчивости атома, связанный с устойчивостью самого атомного ядра. Этот предел связан с вопросом о том, какое наибольшее количество нуклонов может содержаться в атомном ядре, чтобы ядро при этом не испытывало самопроизвольных превращений (в первую очередь, спонтанного деления).

1.1. Предел устойчивости ядер в модели жидкой капли

Модель жидкой капли удовлетворительно описывает процесс деления ядра. В рамках модели ядро рассматривается как аморфное бесструктурное образование, в котором постоянно происходит конкуренция двух сил классического происхождения: дальнедействующих сил кулоновского отталкивания и сил поверхностного натяжения. Силы отталкивания действуют между протонами и приводят к увеличению площади поверхности ядра. Силы поверхностного натяжения стремятся сократить площадь поверхности ядра. Для того чтобы ядро было устойчиво по отношению к процессу деления, обе силы должны быть скомпенсированы.

Любые незначительные изменения формы ядра связаны с изменением поверхностного натяжения и энергии кулоновского взаимодействия. При деформации ядра происходит увеличение площади его поверхности. Это приводит к увеличению слагаемого 2 в формуле Вайцзеккера (уравнение (36)) и уменьшению энергии связи ядра. В то же время деформация ядра приводит к увеличению расстояния между протонами и, соответственно, к уменьшению энергии кулоновского отталкивания (слагаемое 3 в уравнении (36)).

Изменения кулоновской и поверхностной энергий при небольших симметричных искажениях сферического ядра описывают следующие выражения:

$$\Delta E_{\text{кул.}} = -\frac{1}{5} \alpha^2 E_{\text{кул.}}^0; \quad (126)$$

$$\Delta E_{\text{пов.}} = \frac{2}{5} \alpha^2 E_{\text{пов.}}^0, \quad (127)$$

где $E_{\text{кул.}}^0$ и $E_{\text{пов.}}^0$ — кулоновская и поверхностная энергии неискаженной сферы; α — параметр, характеризующий степень искажения.

Ядро-капля будет устойчиво к небольшим симметричным искажениям при условии, что силы кулоновского отталкивания будут меньше сил поверхностного натяжения, т. е. $\Delta E_{\text{кул.}} < \Delta E_{\text{пов.}}$. С учетом (126) и (127) получим

$$\frac{1}{5} E_{\text{кул.}}^0 < \frac{2}{5} E_{\text{пов.}}^0,$$

откуда

$$E_{\text{кул.}}^0 < 2 E_{\text{пов.}}^0. \quad (128)$$

Неравенство (128) представляет собой *условие устойчивости ядра по отношению к небольшим деформациям*. Если это условие не выполняется, то даже самая незначительная деформация будет приводить к мгновенному делению ядра.

Заменим в неравенстве (128) $E_{\text{кул.}}^0$ и $E_{\text{пов.}}^0$ полуэмпирическими выражениями из формулы Вайцзеккера (формула (36)):

$$E_{\text{пов.}}^0 = 13,1 A^{2/3}; \quad (129)$$

$$E_{\text{кул.}}^0 = 0,585 \frac{Z(Z-1)}{A^{1/3}}. \quad (130)$$

Заменим выражение $Z(Z-1)$ на Z^2 (так как для тяжелых ядер Z и $(Z-1)$ примерно равны) и подставим формулы (129) и (130) в неравенство (128):

$$\frac{0,585 Z^2}{A^{1/3}} < 2 \cdot 13,1 A^{2/3}.$$

После преобразований получим следующее выражение:

$$\frac{Z^2}{A} < \frac{26,2}{0,585} \approx 44,8. \quad (131)$$

Это выражение является *критерием устойчивости атомных ядер по отношению к спонтанному делению*. Все ядра, для которых $\frac{Z^2}{A} > 44,8$, неустойчивы по отношению к спонтанному делению. Они должны претерпевать деление мгновенно, т. е. за период, сравнимый со временем одного ядерного колебания, равного $\approx 10^{-20}$ с. Отношение $\frac{Z^2}{A}$ достигает критического значения при $Z \approx 110-120$. Следовательно, согласно модели жидкой капли, область существования сверхтяжелых ядер, т. е. ядер с $Z \geq 110$, ограничена элементами с порядковыми номерами 110–120.

Критерий устойчивости ядер по отношению к спонтанному делению можно получить, исходя из других рассуждений. Расщепление любого тяжелого ядра ($A > 100$) на два осколка приблизительно равной массы сопровождается выделением энергии. Поскольку осколки заряжены, то для процесса деления имеется кулоновский барьер. Высоту барьера можно рассматривать как энергию электростатического отталкивания осколков, находящихся в соприкосновении, т. е.

$$E_{\text{кул.}, Z/2, A/2} = \frac{(Z/2)^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 1,57 \cdot 10^{-15} A^{1/3}} \text{ (Дж)} = 0,144 \frac{Z^2}{A^{1/3}} \text{ (МэВ)}. \quad (132)$$

Например, для ядер ^{238}U и ^{200}Hg высоты барьеров при делении на два равных осколка составляют 197 и 158 МэВ соответственно. Из приведенных данных можно сделать вывод о том, что высота кулоновского барьера незначительно увеличивается при возрастании массы ядра.

Другим параметром, характеризующим деление ядер, является количество энергии, выделяемой при делении. Как показывают вычисления, чем больше размер ядра, тем больше энергии выделяется при его делении, т. е. с увеличением массы ядра возрастает количество энергии, выделяемой при делении. Например, при делении ядра ^{203}Hg выделяется энергия 120 МэВ, а при делении ядра ^{238}U — 180 МэВ.

Отчетливо наблюдается следующая тенденция: с увеличением размера ядра высота барьера растет медленнее, чем энергия, выделяемая при делении. По этой причине тяжелые ядра неустойчивы по отношению к делению.

Энергия Q_f , выделяемая при делении ядра массой A и зарядом Z на 2 равных осколка с массами $A/2$ и зарядами $Z/2$, зависит от дефекта массы ядра и осколков деления:

$$Q_f = M_{Z,A} - 2M_{Z/2, A/2}. \quad (133)$$

Запишем выражения для массы ядра ($M_{Z,A}$) и масс осколков деления ($M_{Z/2, A/2}$) в следующем виде:

$$M_{Z,A} = ZM_n + (A - Z)M_p - E_{\text{св.}} = -0,78Z + 939,55A - E_{\text{св.}}(Z, A); \quad (134)$$

$$M_{Z/2, A/2} = Z \cdot 2M_n + (A - Z)/2M_p - E_{\text{св.}} = -0,39Z + 469,78A - E_{\text{св.}}(Z/2, A/2). \quad (135)$$

Энергию связи ядер в (134) и (135) заменим формулой Вайцзеккера (уравнение 36). После подстановки (134) и (135) в (133) и преобразований (которые здесь не приводятся) получим выражение для Q_f :

$$Q_f = 0,216Z^2A^{-1/3} + 0,152ZA^{-1/3} - 3,41A^{2/3}. \quad (136)$$

Для осуществления процесса деления ядра необходимо, чтобы выполнялось следующее условие:

$$Q_f > E_{\text{кул.}} \quad (137)$$

Заменим левую часть неравенства (137) выражением (136), а правую часть — выражением (132) и выполним преобразования:

$$\begin{aligned} 0,216Z^2A^{-1/3} + 0,152ZA^{-1/3} - 3,41A^{2/3} &> 0,144\frac{Z^2}{A^{1/3}}, \\ 0,216Z^2A^{-1/3} - 0,144Z^2A^{-1/3} &> 3,41A^{2/3} - 0,152ZA^{-1/3}; \\ 0,072Z^2A^{-1/3} &> 3,41A^{2/3} - 0,152ZA^{-1/3} \text{ (разделим на } A^{2/3}); \\ 0,072\frac{Z^2}{A} &> 3,41 - 0,152\frac{Z}{A}. \end{aligned}$$

Учитывая, что для тяжелых ядер $Z/A \approx 0,4$, получим

$$0,072\frac{Z^2}{A} > 3,41 - 0,152 \cdot 0,4 = 3,3492,$$

откуда

$$\frac{Z^2}{A} > \frac{3,3492}{0,072} = 46,52. \quad (138)$$

Выражение (138), так же как (131), является критерием устойчивости тяжелых ядер по отношению к спонтанному делению.

Для инициирования деления ядра необходимо вызвать его деформацию путем сообщения ядру дополнительной энергии, называемой *барьером деления*. В модели жидкой капли высота барьера деления (U) определяется разностью энергий связи сферического и деформированного ядер:

$$U = \Delta E_{\text{деформ.}} - \Delta E_{\text{сферич.}}$$

Например, для ядра ^{238}U высота барьера деления составляет 5–6 МэВ, т. е. если ядро ^{238}U получит дополнительную энергию порядка 6 МэВ или больше, то оно мгновенно разделится на 2 осколка. Если не сообщать дополнительной энергии, то процесс деления ^{238}U будет осуществляться по туннельному механизму с малой вероятностью, соответствующей периоду полураспада ^{238}U по отношению к спонтанному делению, равному 10^{16} лет.

По мере увеличения массы ядер кулоновские силы отталкивания возрастают быстрее, чем силы поверхностного натяжения. Это приводит к уменьшению высоты барьера деления и, соответственно, уменьшению периодов полураспада по отношению к спонтанному делению. Например, для ядра калифорния ($Z = 98$) период полураспада по отношению к спонтанному делению составляет 80 лет. Для сверхтяжелых ядер барьер деления становится равным 0. Это означает, что такие ядра абсолютно нестабильны относительно бесконечно малых самопроизвольных деформаций и будут испытывать спонтанное деление в течение 10^{-19} – 10^{-22} с. Барьеры деления различных ядер изображены на левой части рисунка 64.

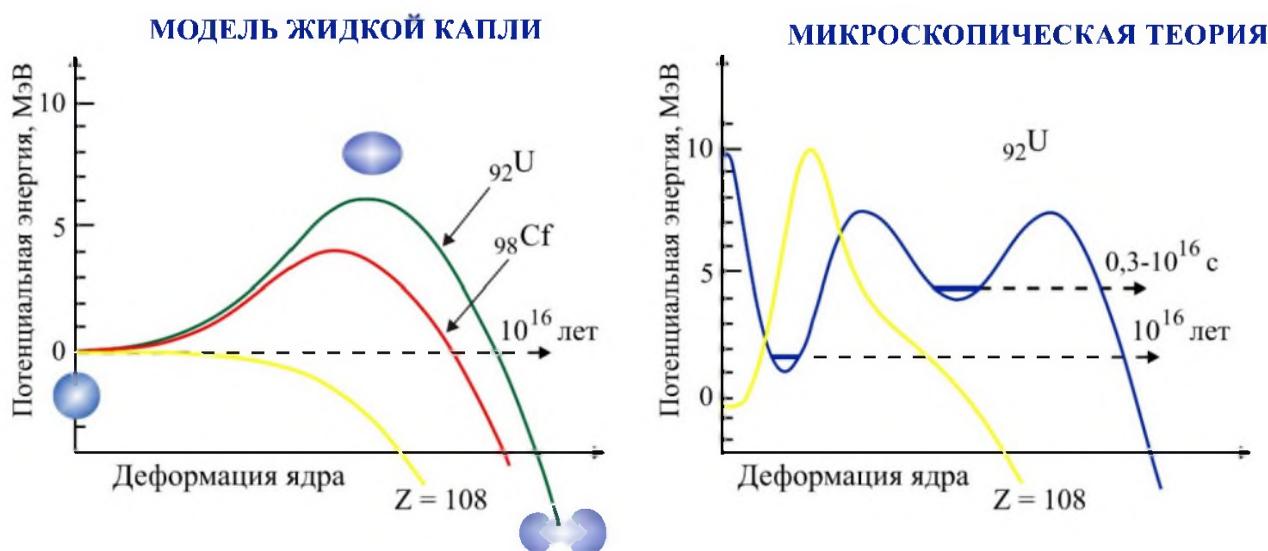


Рис. 64

Процесс деления ядра с точки зрения различных моделей

Из выражений (131) и (138) следует, что верхний предел устойчивости ядер достигается при $Z = 106$, поскольку именно для этого элемента отношение Z^2/A

достигает критических значений и высота барьера деления становится равной 0. Гипотетический элемент, для которого барьер деления отсутствует, получил название космий. Период полураспада по отношению к спонтанному делению для этого элемента должен быть равен 10^{-20} с.

Модель жидкой капли в целом правильно описывает деление ядер, так как расчеты соответствуют экспериментальным данным. Периоды полураспада по отношению к спонтанному делению для трансурановых элементов с $Z = 94-100$, полученные экспериментально, в основном согласуются с теоретическими предсказаниями.

1.2. Предел устойчивости ядер в оболочечной модели

Представления о процессе деления ядер значительно изменились в 1962 г., в связи с открытием нового ядерного процесса — *деления ядра из изомерного состояния*. Явление было открыто советским физиком Г. Н. Флёрвым⁸³ с сотрудниками. Было обнаружено, что у тяжелых ядер могут быть два значения периода полураспада по отношению к спонтанному делению. Например, ядро ^{238}U может делиться с периодами полураспада 10^{16} лет и 0,3 мкс, различающимися в 10^{30} раз.

Наличие двух значений периода полураспада свидетельствует о том, что распад происходит из двух устойчивых состояний системы:

- 1) основного с периодом полураспада 10^{16} лет;
- 2) возбужденного (изомерного) с периодом полураспада 0,3 мкс.

Отсюда следует наличие двух барьеров деления, которые сильно различаются по высоте. Данный факт находится в противоречии с моделью жидкой капли, так как у аморфной классической капли в процессе деформации не может быть промежуточных устойчивых состояний.

Для объяснения деления ядра из изомерного состояния потребовалось внести изменения в представление о ядре. Изменения заключались во введении в описание ядра структурного фактора. Ядро стали рассматривать как кристаллическое образование. К концу 1960-х гг. усилиями ряда физиков-теоретиков О. Бора⁸⁴ и Б. Мотельсона (Дания), С. Нильсона (Швеция), В. М. Струтинского⁸⁵

⁸³ **Георгий Николаевич Флёрв** (17 февраля (2 марта) 1913 г., Ростов-на-Дону, Российская империя — 19 ноября 1990 г., Москва, СССР) — советский физик, один из основателей Объединенного института ядерных исследований в Дубне. Автор нескольких научных открытий: спонтанное деление ядер урана (1940), спонтанное деление атомных ядер из возбужденного состояния (1962), запаздывающее деление атомных ядер (1971), элемент 103 — лоуренсий (1965), элемент 104 — резерфордий (1964), элемент 105 — дубний (1970), радиоактивный изотоп элемента 106 — сиборгий (1974).

⁸⁴ **Оге Нильс Бор** (19 июня 1922 г., Копенгаген, Дания — 8 сентября 2009 г., Копенгаген, Дания) — датский физик, член Датской королевской академии наук (1955), лауреат Нобелевской премии по физике (1975) «за открытие взаимосвязи между коллективным движением и движением отдельной частицы в атомном ядре и развитие теории строения атомного ядра, базирующейся на этой взаимосвязи» (совместно с Б. Мотельсоном и Л. Рейнуотером).

⁸⁵ **Вилен Митрофанович Струтинский** (16 октября 1929 г., село Данилова Балка, Кировоградская область, Украинская ССР — 28 июня 1993 г., Рим, Италия) — советский физик. Предсказал существование двугорбого барьера деления ядер.

и В. В. Пашкевича (СССР), Х. Майерса и В. Святецкого (США) и других была создана *макро-микроскопическая теория атомного ядра*. Эта теория объединила основные положения жидкокапельной и оболочечной моделей. В объединенной теории полная энергия ядра является суммой двух слагаемых:

$$E_{\text{полн.}} = E_{\text{ж.к.}} + E_{\text{оболоч.}}$$

Слагаемое $E_{\text{ж.к.}}$ описывает энергию связи ядра в рамках модели жидкой капли (макроскопическая энергия), слагаемое $E_{\text{оболоч.}}$ является поправкой, связанной с наличием ядерных оболочек и эффектом парных корреляций нуклонов (микроскопическая составляющая). Такой подход хорошо согласуется с экспериментальными данными, согласно которым экспериментально полученные значения полной энергии связи нуклонов в ядрах отличаются от расчетных величин. Причем это отличие имеет регулярный характер: оно максимально при определенных «магических» числах протонов или нейтронов. Расчеты, выполненные по новой модели, опровергли представление о том, что в деформированных ядрах оболочечные эффекты исчезают. Было показано, что в сильно деформированном ядре происходит перераспределение нуклонных состояний, благодаря чему оболочечные эффекты изменяются, но при этом они по-прежнему вносят существенный вклад в потенциальную энергию ядра.

В рамках макро-микроскопической модели была предложена концепция двугорбого барьера деления. Существование двугорбого барьера означает наличие нескольких устойчивых состояний ядра при различных его деформациях. Концепция двугорбого барьера объясняет возможность деления ядра из изомерного состояния. Вид двугорбого барьера представлен на правой части рисунка 64.

Одним из главных достижений объединенной модели явилось предсказание стабилизирующего эффекта ядерных оболочек в области сверхтяжелых ядер, т. е. за пределом устойчивости, предсказанным моделью жидкой капли ($Z = 106$). Было показано, что стабилизирующий эффект будет проявляться при следующих магических числах: $Z = 114$, $N = 162$ и $N = 184$. Барьеры деления для ядер с такими числами протонов и нейтронов будут настолько высокими, что периоды полураспада по отношению к спонтанному делению возрастут до 10^7 лет, т. е. на 32–35 порядков по сравнению с ядрами, в которых стабилизирующий эффект отсутствует. Следовательно, можно ожидать существования «островов стабильности» в области сверхтяжелых элементов. Таким образом, благодаря макро-микроскопической модели, возникла идея синтеза сверхтяжелых элементов.

§ 2. Способы синтеза искусственных элементов

2.1. Элементы с $Z = 93–100$

Возможность проведения ядерных реакций позволила расширить границы Периодической системы им. Д. И. Менделеева. Последним естественным элементом в Периодической системе является уран ($Z = 92$). Все последующие элементы были получены искусственно. Приоритет в области синтеза трансурановых элементов принадлежит американскому физика Г. Сиборгу. В период с 1940

по 1953 г. в Радиационной национальной лаборатории (Беркли, США) им были получены 8 искусственных элементов с $Z = 93-100$.

Способы синтеза элементов с порядковыми номерами 93–100 можно разбить на 3 группы:

1) синтез в ядерных реакторах по реакции (n, γ) с участием тепловых нейтронов;

2) синтез в высокопоточных ядерных реакторах;

3) синтез при ядерных взрывах.

С помощью ядерных реакций на тепловых нейтронах были синтезированы следующие элементы: Np ($Z = 93$), Pu ($Z = 94$), Am ($Z = 95$) и Cm ($Z = 96$).

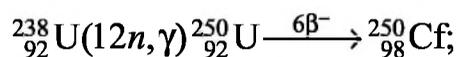
Реакции с участием нейтронов осуществляются через образование компаунд-ядер. Ядро-мишень захватывает нейтрон и становится нейтроноизбыточным. Далее такое ядро испытывает β^- -распад и превращается в следующий элемент Периодической системы. При синтезе элементов с $Z = 93-96$ мишенями служили ядра ^{238}U , затем искусственно полученные ядра Np и Pu. Облучение мишеней проводили в ядерных реакторах в течение длительного времени (несколько месяцев), что позволяло накопить весовые количества трансурановых элементов.

Получение транскюриевых элементов потребовало больших усилий по сравнению с синтезом трансурановых элементов. При синтезе этих элементов была изменена тактика — облучение стали проводить в высокопоточных ядерных реакторах с плотностью потока нейтронов, достигающей 10^{15} нейтронов/см²·с. Мишенями служили искусственно синтезированные Am и Cm. Таким путем были получены миллиграммовые количества Bk ($Z = 97$), Cf ($Z = 98$), Es ($Z = 99$) и Fm ($Z = 100$). С увеличением порядкового номера элемента его выход уменьшался, так как ядра новых элементов делились под действием нейтронов. Например, для того чтобы накопить в реакторе около 1% ядер Cf из ^{239}Pu , требовалось облучать образец потоком 10^{16} нейтронов/см²·с в течение 100 сут. За 1 год работы высокопоточного реактора, в который было загружено 300 г ^{242}Pu , было получено всего 80 г изотопов Cm и 120 мг Cf. Выход долгоживущего изотопа ^{257}Fm ($T_{1/2} = 90$ сут) был на несколько порядков ниже. Фермий до сих пор не получен в весовых количествах.

Изотоп ^{257}Fm оказался последним нуклидом, который может быть получен в высокопоточном ядерном реакторе. При захвате ядром ^{257}Fm нейтрона возникает ядро ^{258}Fm , период полураспада которого по отношению к спонтанному делению равен 0,3 мс. Ядро ^{258}Fm испытывает деление раньше, чем успевает захватить нейтрон.

Следующим способом синтеза элементов стало использование термоядерных взрывов. При таких взрывах образуются потоки нейтронов чрезвычайно высокой интенсивности (сопоставимой с вспышкой сверхновой звезды), достигающей 40 моль нейтронов на 1 см² мишени или $2,4 \cdot 10^{25}$ нейтронов/см²·с. Такой поток проходит через мишень за очень короткий промежуток времени — менее 1 мкс. При такой интенсивной нейтронной вспышке ядра ^{238}U захватывают по 15–17 нейтронов и превращаются в изотопы урана с максимально большим из-

бытком нейтронов. Нейтроноизбыточные ядра урана испытывают цепочку β^- -распадов (6–8 распадов) и превращаются в долгоживущие ядра ^{250}Cf и ^{257}Fm :



В 1952 г. в Тихом океане было произведено испытание термоядерного устройства «Майк». После изучения материалов взрыва было установлено, что образовались новые химические элементы — ${}_{99}^{253}\text{Es}$ и ${}_{100}^{255}\text{Fm}$. В июле 1959 г. при подземном термоядерном взрыве «Хатч» был достигнут самый мощный поток нейтронов ($2,4 \cdot 10^{25}$ нейтронов/см²·с). В этом потоке из 17,8 г ${}^{238}\text{U}$ был получен ряд радионуклидов: от кюрия до фермия. Эти нуклиды были распределены в 150 000 т сплавленной породы. Выделить удалось небольшую часть $\approx 10^{-8}\%$.

Следует отметить, что даже при использовании термоядерных взрывов не удавалось продвинуться дальше изотопа ${}^{257}\text{Fm}$. Это означало, что метод синтеза сверхтяжелых ядер с использованием реакций на нейтронах имеет ограниченное применение.

2.2. Элементы с $Z > 100$

Для получения ядер с $Z > 100$ пришлось отказаться от ядерных реакций с участием нейтронов и перейти к реакциям с использованием заряженных частиц (α , n), (p , n) и т. д. Такой метод синтеза ядер позволяет продвигаться по Периодической системе скачкообразно.

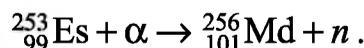
Реакции синтеза с использованием заряженных частиц были использованы при получении некоторых элементов с $Z = 93–100$. В качестве бомбардирующих частиц в основном использовались дейтроны и α -частицы. Некоторые из реакций, используемых для синтеза элементов с $Z = 93–100$, представлены в таблице 14.

Таблица 14

Реакции синтеза элементов с участием заряженных частиц

Элемент	Реакция
94 (Pu)	${}_{92}^{238}\text{U} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_{94}^{241}\text{Pu} + n$
95 (Am)	${}_{94}^{241}\text{Pu} \rightarrow {}_{95}^{241}\text{Am} + \bar{e} + \bar{\nu}_e$
96 (Cm)	${}_{94}^{239}\text{Pu} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_{96}^{242}\text{Cm} + n$
97 (Bk)	${}_{95}^{241}\text{Am} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_{97}^{243}\text{Bk} + 2n$
98 (Cf)	${}_{96}^{242}\text{Cm} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_{98}^{245}\text{Cf} + n$

Первым элементом второй сотни, который был получен с помощью реакций на заряженных частицах, стал Md ($Z = 101$), синтезированный в 1955 г. в Беркли по реакции:



Выход реакции составлял 1 атом в час. Запас Es, накопленный в ядерных реакторах к 1955 г., составлял всего 10^{-12} г, поэтому в первой серии экспериментов было получено всего 17 ядер менделевия.

Для синтеза элементов второй сотни в качестве мишеней было бы удобно использовать ядра с $Z \approx 100$, так как в этом случае облучение можно проводить легкими заряженными частицами. Кулоновский барьер для легких частиц относительно мал, и поэтому энергия возбуждения компаунд-ядер относительно невелика. Проблема заключалась в том, что элементов с зарядами, близкими к 100, было накоплено очень мало. В связи с этим в качестве ядер-мишеней пришлось использовать элементы с $Z < 100$, накопленные в весовых количествах, а в качестве бомбардирующих частиц — многонуклонные ионы, такие как кислород и более тяжелые ядра. Цель использования многонуклонных частиц заключалась в том, чтобы при каждом успешном соударении в ядро-мишень приносилось как можно больше нуклонов.

Проведение реакций с участием заряженных частиц требует больших усилий, чем проведение реакций с тепловыми нейтронами. Наличие кулоновских барьеров требует ускорения заряженных частиц до высоких энергий, поэтому реакции проводят в ускорителях. Реакции идут одновременно по нескольким механизмам, в результате чего образуется много побочных продуктов. Компаунд-ядра обладают высокими энергиями возбуждения, которые существенно превышают барьер деления, поэтому компаунд-ядра неустойчивы по отношению к спонтанному делению. Только в 1% случаев компаунд-ядро сохраняется, а в 99% случаев разрушается в результате деления. Сечения ядерных реакций на заряженных частицах очень малы и оцениваются на уровне 10^{-12} – 10^{-15} барн, что соответствует образованию 1 ядра за 4–5 ч облучения.

2.3. Сверхтяжелые элементы

Для синтеза сверхтяжелых элементов были использованы реакции с участием многонуклонных бомбардирующих заряженных частиц — тяжелых ионов. Различают два типа ядерных реакций с использованием ионов — реакции «горячего синтеза» и «холодного слияния». Основным критерием при такой классификации является энергия возбуждения компаунд-ядра. При реакциях «горячего синтеза» энергия возбуждения составляет 20–40 МэВ. С помощью реакций этого вида были синтезированы элементы вплоть до 108. Информация об элементах представлена в таблице 15.

Таблица 15

Изотопы, полученные методом «горячего синтеза»

Изотоп	$T_{1/2}$	Реакция синтеза
${}_{104}^{261}\text{Rf}$	81 с	${}^{248}\text{Cm}({}^{18}\text{O}, 5n)$
		${}^{244}\text{Pu}({}^{22}\text{Ne}, 5n)$
${}_{105}^{262}\text{Db}$	35 с	${}^{249}\text{Bk}({}^{18}\text{O}, 5n)$
		${}^{248}\text{Cm}({}^{19}\text{F}, 5n)$
${}_{105}^{263}\text{Db}$	29 с	${}^{249}\text{Bk}({}^{18}\text{O}, 4n)$
${}_{106}^{265}\text{Sg}$	7,4 с	${}^{248}\text{Cm}({}^{22}\text{Ne}, 5n)$
${}_{106}^{266}\text{Sg}$	21 с	${}^{248}\text{Cm}({}^{22}\text{Ne}, 4n)$
${}_{107}^{267}\text{Bh}$	22 с	${}^{249}\text{Bk}({}^{22}\text{Ne}, 5n)$
${}_{108}^{268}\text{Hs}$	27 с	${}^{248}\text{Cm}({}^{26}\text{Mg}, 5n)$

Продвижение в область элементов с $Z > 108$ стало возможно после открытия в 1974 г. реакций «холодного слияния». Основным преимуществом реакций «холодного слияния» перед «горячим синтезом» является образование компаунд-ядер в менее возбужденном состоянии. В реакциях «холодного слияния» в качестве материала мишени используются магические ядра стабильных изотопов — ^{208}Pb ($Z = 82, N = 126$) или ^{209}Bi ($Z = 83, N = 126$). Бомбардирующими частицами служат ядра тяжелее аргона. При слиянии происходит перестройка структуры магического ядра, сопровождаемая сильным поглощением энергии ядром (эффект охлаждения). Следствием этого является образование компаунд-ядра с энергией возбуждения всего 12–20 МэВ (вместо 20–40 МэВ). Снятие возбуждения происходит путем испарения всего 1–2 нейтронов, поэтому вероятность выживания компаунд-ядра значительно повышается, а также возрастает сечение реакции.

Методом «холодного слияния» в Национальном ядерно-физическом центре GSI в Дармштадте (Германия) были получены элементы с $Z = 107–112$. В Национальном центре RIKEN (Токио) повторили опыты немецких физиков по синтезу элементов 110–112.

Попытки синтезировать элементы с $Z > 112$ этим методом потерпели неудачу по ряду причин:

- для синтеза более тяжелых ядер необходимо использовать тяжелые бомбардирующие ионы с большими порядковыми номерами (Ti, Zn и т. п.). Увеличение атомного номера приводит к значительному возрастанию кулоновских барьеров, в результате чего вероятность реакции слияния уменьшается в 10 000 раз;
- компаунд-ядра, полученные в реакциях холодного слияния, имеют относительно малое число нейтронов. Например, ядро с $Z = 112$ имеет только 165 нейтронов, в то время как подъём на остров стабильности ожидается при $N > 170$.

Для решения проблемы дефицита нейтронов в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ, г. Дубна) была разработана новая тактика: в качестве мишеней снова стали использовать искусственно полученные элементы Pu, Am, Cm, а в качестве бомбардирующих частиц — дважды магическое ядро ^{48}Ca , содержащее 20 протонов и 28 нейтронов. Выбор ядра ^{48}Ca обусловлен максимальным избытком нейтронов по сравнению с другими ядрами. В реакциях слияния с ядрами ^{48}Ca также присутствует эффект охлаждения компаунд-ядра при перестройке магического ядра. В результате энергия возбуждения компаунд-ядра достигает 30–35 МэВ. Охлаждение составного ядра сопровождается эмиссией трёх нейтронов и γ -квантов. Важным свойством сверхтяжелых ядер, полученных с использованием ^{48}Ca , является стабильность относительно спонтанного деления, поскольку такие ядра испытывают α -распад. Недостатком данного метода является очень низкое содержание изотопа ^{48}Ca в естественной природной смеси (0,187%), поэтому стоимость изотопа достаточно высока (1 г стоит 200 000 \$). Для увеличения выхода ядер сверхтяжелых элементов необходимо создавать очень интенсивные пучки ионов ^{48}Ca с минимальным расходом изотопа.

С помощью рассмотренного метода в лаборатории ядерных реакций им. Г. Е. Флерова ОИЯИ синтезированы ядра элементов с $Z = 114–118$. Большой вклад в синтез этих элементов внес научный руководитель лаборатории Ю. Ц. Оганесян⁸⁶.

§ 3. Поиск сверхтяжелых элементов в природе

Перспективы получения еще более тяжелых элементов ПС пока не определены. Области стабильности сверхтяжелых ядер соответствует замкнутая оболочка с числом нейтронов, равным 184. Ожидается, что ядра с числом протонов, равным 114, и числом нейтронов порядка 184 будут иметь периоды полураспада, измеряемые тысячами лет. Однако существующие методы синтеза тяжелых ядер не позволяют получить необходимое число нейтронов. Ядра-продукты являются нейтронодефицитными из-за малого содержания нейтронов в бомбардирующих частицах, а также из-за испарения компаунд-ядрами нейтронов. В связи с этим, большой интерес представляет проблема поиска сверхтяжелых элементов в природе. Поскольку ожидаемые периоды полураспада сверхтяжелых ядер оцениваются величинами $10^5–10^6$ лет, то можно ожидать, что сверхтяжелые элементы дожили до нашего времени и могут быть обнаружены в космических лучах и даже на Земле.

Объектами исследований являются океанические донные отложения, подземные воды, обогащенные тяжелыми элементами, и метеориты. Особый интерес представляют палласиты — железокремнистые метеориты, содержащие 40–70 об.% минерала оливина⁸⁷. Оливин представляет собой прозрачные однородные зерна размером 5–8 мм (рис. 65).



Рис. 65

Кристалл оливина

Эти зерна можно рассматривать как детекторы сверхтяжелых элементов. Ядра сверхтяжелых элементов испытывают спонтанное деление и оставляют следы от осколков деления — треки. Длина треков от осколков деления сверхтя-

⁸⁶ Юрий Цолакович Оганесян (14 апреля 1933 г., Ростов-на-Дону, СССР) — советский и российский учёный, специалист в области экспериментальной ядерной физики, академик РАН. В честь Оганесяна назван химический элемент 118 оганессон (Og).

⁸⁷ Оливин — магнезиально-железистый силикат с формулой $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$.

желых ядер примерно в 2 раза больше, чем от осколков деления урана, и составляет 1,5 мм. Такие треки (если они есть) будут хорошо видны в зернах оливина. Следует отметить, что минералы, входящие в состав метеоритов, накапливают информацию о составе тяжелой компоненты космического излучения, поэтому они содержат множество треков, связанных с другими процессами. Выделение интересующих треков является сложной задачей.

Поиск сверхтяжелых элементов на Земле сосредоточен в другом направлении. Ожидается, что следы сверхтяжелых элементов могут присутствовать в легких элементах-аналогах. Например, элемент 108 (Hs) является аналогом осмия. Можно ожидать, что образец металлического осмия содержит очень малые количества элемента 108. Присутствие Hs в осмии можно определить по его радиоактивному распаду — ядра элемента 108 испытывают цепочку α - или β^- -распадов, а затем спонтанное деление.

Для экспериментального обнаружения элемента 108 в природе образец металлического осмия, снабженный счетчиками ^3He для регистрации нейтронов, нужно разместить в низкофоновой подземной лаборатории с целью защиты от космического излучения. Обычно такие лаборатории располагают в горах (например, имеется лаборатория под Альпами) на глубине, эквивалентной 4000-метровому слою воды. Если в течение года измерений будет зафиксировано хотя бы одно событие спонтанного деления сверхтяжелого ядра, то это будет соответствовать концентрации элемента 108 в образце осмия порядка $5 \cdot 10^{-15}$ г/г. Столь малая величина составляет 10^{-16} часть от концентрации урана в земной коре.

§ 4. Методы выделения искусственных элементов

При синтезе искусственных элементов важной проблемой является выделение и идентификация продуктов ядерных реакций. Различают физические и химические методы выделения тяжелых элементов.

4.1. Физические методы

В основе всех физических методов выделения тяжелых элементов используется *метод выбивания ядер отдачи из мишени*. Суть этого метода заключается в том, что ядра, образующиеся при облучении мишени, получают большую энергию отдачи. Если мишень тонкая, то ядра отдачи выбиваются из нее и, находясь в свободном состоянии, движутся в одном направлении с бомбардирующими частицами. Далее нужно собрать эти ядра тем или иным способом, доставить к детектору и идентифицировать.

Преимущества метода заключаются в следующем:

- 1) ядра-продукты выделяют в радиохимически чистом состоянии;
- 2) в этом же состоянии они доставляются к детектору.

Существуют различные методы сбора ядер отдачи.

Наиболее простым методом, позволяющим получить ядра отдачи в радиохимически чистом виде, является *метод прямого собирания ионов отдачи* на

механической подложке. Атомы отдачи доставляют к сборнику с помощью газовой струи. Схема установки представлена на рисунке 66.

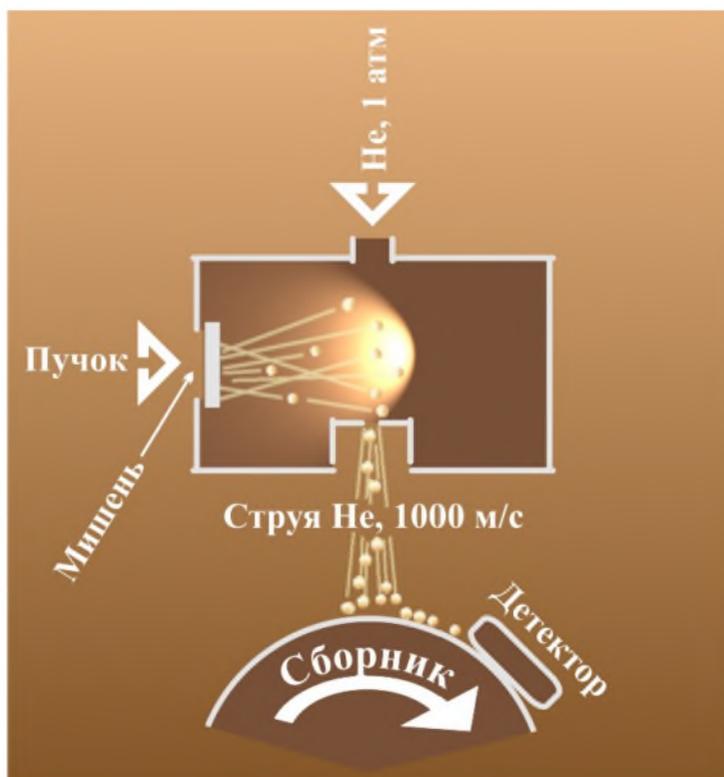


Рис. 66

Метод собирания атомов отдачи с помощью струи газа

Ядра отдачи, выбитые из мишени, тормозятся в камере, заполненной гелием при давлении около 1 атмосферы. Капиллярная трубка соединяет эту камеру с другой камерой, из которой откачивается воздух с помощью высокоскоростного насоса. Разность давлений позволяет создать узконаправленную газовую струю. Ионы отдачи в этой струе имеют скорости около 1000 м/с. Газовая струя ударяет в сборник, представляющий собой вращающееся колесо. Тяжелые ионы адсорбируются на поверхности сборника и доставляются к детектору. Период полураспада образующегося нуклида определяют, исходя из скорости движения сборника и числа событий, зарегистрированных несколькими детекторами, расположенными по направлению движения.

Другим способом является *метод двойной отдачи*. На рисунке 67 показана схема установки, которая использовалась для сбора атомов элемента 102 (No). Мишень состояла из тонкой никелевой фольги с нанесенным на нее кюрием. При облучении мишени потоком ионов ^{12}C получались атомы элемента 102 по реакции $\text{Sm}(\text{C}, \text{nl})102$. Положительно заряженные атомы элемента 102, выбитые из мишени, притягивались отрицательно заряженной движущейся конвейерной лентой, расположенной за мишенью. Впоследствии атомы элемента 102 испытывали α -распад, что давало возможность более полного отделения элемента 102 от других продуктов реакции. Скорость движения ленты выбирали таким образом, чтобы атомы отдачи, образующиеся после α -распада, попадали на второй сборник, заряженный еще более отрицательно, чем лента.

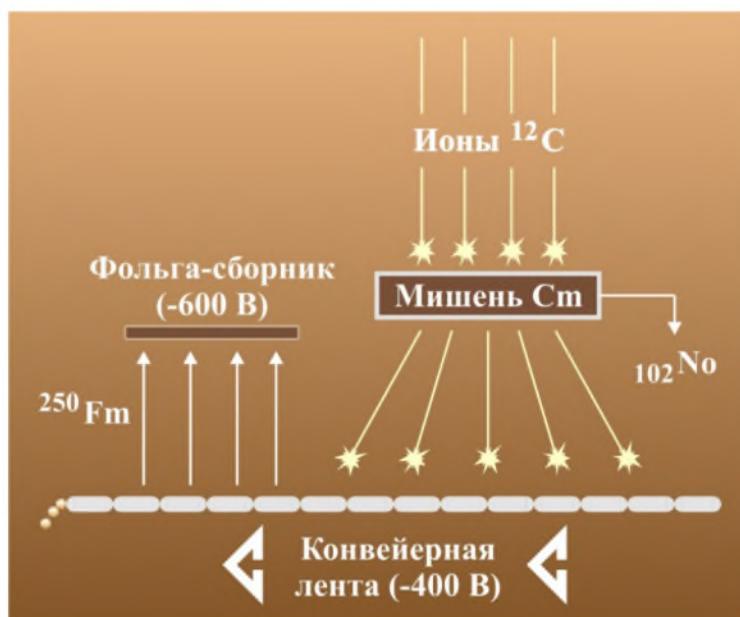


Рис. 67

Схема установки для сбора атомов элемента 102 (No)

В связи с продвижением в область сверхтяжелых ядер, характеризующихся очень малыми периодами полураспада, развитие получили экспрессные методы, связанные с разделением ионов в потоке газа (разделение *in flight*). Разделение в потоке осуществляется с помощью *кинематических сепараторов*. На рисунке 68 представлена схема кинематического сепаратора «Василиса», разработанного в ОИЯИ. Сепаратор с помощью электрических и магнитных полей разделяет траектории движения продуктов реакции и бомбардирующих частиц. В результате фон, создаваемый другими продуктами реакции, уменьшается в 10^4 – 10^6 раз в течение 10^{-5} – 10^{-6} с.

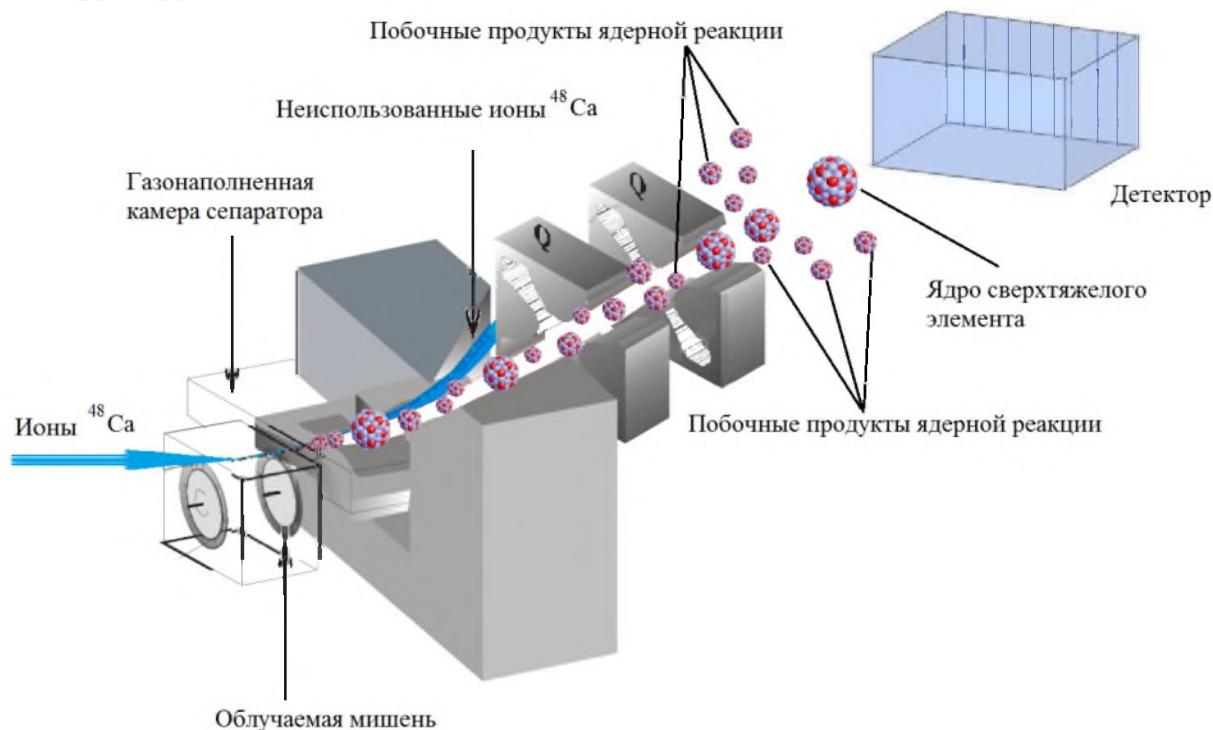


Рис. 68

Схема кинематического сепаратора «Василиса»

Другим способом разделения и идентификации сверхтяжелых элементов является использование масс-спектрометрической техники. В Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ спроектирован и изготовлен масс-спектрометр MASHA — Mass Analyzer of Super Heavy Atoms, позволяющий измерять массы синтезируемых изотопов сверхтяжелых элементов и одновременно регистрировать их α -распад и (или) спонтанное деление.

4.2. Химические методы

Для выделения элементов из мишеней используют обычные химические операции — экстракцию, ионный обмен, распределительную хроматографию, соосаждение и др. Химические методы выделения тяжелых элементов широко использовались для выделения из мишеней элементов с $Z = 93$ – 100 , поскольку эти элементы были накоплены в весовых количествах. Также химические методы были использованы и для выделения некоторых сверхтяжелых элементов, накопленных в «невесомых» количествах.

§ 5. Идентификация искусственных элементов

5.1. Физические методы

К физическим методам относятся методы идентификации по типу радиоактивного распада, по периоду полураспада, по генетическим связям, по массам (в масс-сепараторе). В качестве примера рассмотрим метод идентификации ядер сверхтяжелых элементов с $Z = 111$ и 115 . Метод основан на образовании сверхтяжелыми ядрами радиоактивных семейств. Ядро элемента 111 претерпевает три последовательных α -распада и превращается в один из изотопов элемента Db ($Z = 105$), который испытывает спонтанное деление с периодом полураспада $1,5$ с. Для ядра элемента 115 характерна цепочка из 5 α -распадов, также приводящая к образованию другого изотопа Db, который делится с периодом полураспада 1 день.

Схема детектора, предназначенного для идентификации продуктов ядерной реакции, представлена на рисунке 69. После окончания облучения атомы сверхтяжелых элементов, прошедшие сепаратор, имплантируются в слой кремниевого позиционно-чувствительного полупроводникового детектора.

Детектор представляет собой «коробку», в которой передняя стенка отсутствует, а задняя стенка разделена на 12 полос («стрипов»). Каждая полоса обладает продольной чувствительностью, что позволяет получать сигналы о времени прихода атома отдачи, его энергии и месте имплантации (т. е. координатах x и y на рабочей поверхности детектора).

Для того чтобы отличать ядра, пришедшие из сепаратора, от других ядер, которые случайно могут попасть в детектор, перед детектором расположены два тонких времяпролетных TOF-детектора (аббревиатура английских слов *time of flight*). Эти детекторы также предназначены для измерения скорости (энергии) ядер отдачи. Первый сигнал, возникающий от ядра отдачи, имплантированного в детектор, приходит с признаком TOF. Последующие сигналы от распада имплантированных ядер этого признака не имеют.

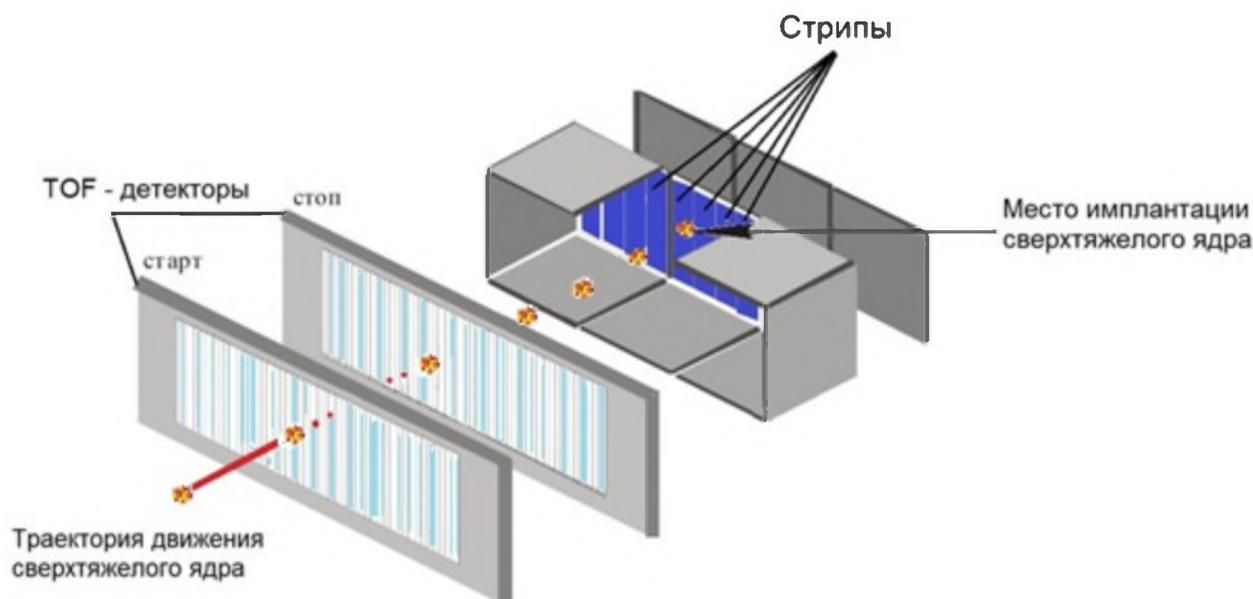


Рис. 69

Детектор для идентификации ядер сверхтяжелых элементов

Если имплантированное сверхтяжелое ядро будет испытывать α -распад, то вылетевшая α -частица (с ожидаемой энергией около 10 МэВ) зарегистрируется полупроводниковым детектором с указанием времени, энергии и координат. Если после первого распада последует второй, то подобная информация будет получена для второй α -частицы и последующих. Последним распадом будет спонтанное деление, которое регистрируется в виде двух совпадающих по времени сигналов с большой амплитудой ($E_1 + E_2 \sim 200$ МэВ). Распады могут быть различной длительности, сопровождаться эмиссией одной или нескольких α -частиц с различными энергиями, но если они принадлежат цепочке, образуемой одним и тем же ядром, то координаты всех сигналов — от ядра отдачи, α -частиц и осколков деления — будут совпадать по координате с точностью позиционного разрешения детектора.

5.2. Химические методы

Химические методы идентификации основаны на подобии химических свойств получаемых сверхтяжелых элементов и их стабильных аналогов. Практически все элементы с $Z = 93-100$ были идентифицированы по их химическим свойствам. Этому благоприятствовали 2 обстоятельства: элементы были получены в весовых количествах и имели большие периоды полураспада. При переходе в область сверхтяжелых ядер исследователи столкнулись с тем, что получить новые элементы в весовых количествах не всегда представлялось возможным. К тому же периоды полураспада часто настолько малы, что применение химических процедур затруднено.

Тем не менее некоторые сверхтяжелые элементы, в частности элементы 113 и 115, удалось идентифицировать химическими методами. Конечным продуктом распада элемента 115 является изотоп ^{268}Db — элемента, который является химическим аналогом Nb и Ta. Период полураспада ^{268}Db достаточно велик

и составляет 1 день. Это позволяет отделить изотоп от других продуктов реакции *радиохимическим методом* с последующим измерением его распада — спонтанного деления.

Для химической идентификации была использована следующая методика. Продукты реакции, вылетающие из мишени, вбивались в медный сборник, расположенный на пути их движения, на глубину 3–4 мкм. После облучения в течение 20–30 ч сборник растворяли. К раствору добавляли стабильные носители ниобия и тантала. Далее из раствора выделяли суммарную фракцию трансактиноидов — элементов с $Z > 104$, а из этой фракции выделяли ниобий и тантал вместе с ^{268}Db . Для идентификации ^{268}Db каплю раствора наносили на тонкую подложку, высушивали и помещали между двумя полупроводниковыми детекторами, регистрирующими оба осколка спонтанного деления. Всю сборку помещали в нейтронный детектор, позволяющий определить число нейтронов, испущенных осколками при делении ядер ^{268}Db . Осколки спонтанного деления ^{268}Db имеют кинетическую энергию около 235 МэВ, на каждый акт деления испускается в среднем около 4 нейтронов.

В настоящее время Периодическая система химических элементов расширилась до 118 элементов. В 2015 г. Международный союз теоретической и прикладной химии ИЮПАК объявил о том, что элементы 113 (нихоний, Nh), 115 (московий, Mc), 117 (теннессин, Ts) и 118 (оганесон, Og) удовлетворяют критериям, необходимым для включения в Периодическую систему.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ракобольская, И. В.* Ядерная физика. — М. : Изд-во Московского ун-та, 1981.
2. *Колпаков, П. Е.* Основы ядерной физики. — М. : Просвещение, 1969.
3. *Вальтер, А. К.* Ядерная физика / А. К. Вальтер, И. И. Залобовский. — Киев : Вища шк., 1974.
4. *Широков, Ю. М.* Ядерная физика / Ю. М. Широков, Н. П. Юдин. — М. : Наука, 1972.
5. *Роджерс, Э.* Физика для любознательных. — Т. 3 : Электричество и магнетизм. Атомы и ядра. — М. : Мир, 1973.
6. *Старик, И. Е.* Основы радиохимии. — Л. : Наука, 1969.
7. *Фридлендер, Г.* Ядерная химия и радиохимия / Г. Фридлендер, Дж. Кеннеди, Дж. Миллер. — М. : Мир, 1967.
8. *Макаров, Л. Л.* Курс прикладной радиохимии. — Л. : Изд-во ЛГУ, 1966.
9. *Несмеянов, А. Н.* Радиохимия. — М. : Химия, 1985.
10. *Нефедов, В. Д.* Радиохимия / В. Д. Нефедов, Е. Н. Текстер, М. А. Торопова. — М. : Высш. шк., 1987.
11. *Гайсинский, М. И.* Ядерная химия и ее приложения. — М. : Иностранная литература, 1961.
12. Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода / под ред. В. Б. Лукьянова. — М. : Высш. шк., 1985.
13. *Семишин, В. И.* Система изотопов ядер. — М. : Химия, 1972.
14. *Келлер, К.* Радиохимия. — М. : Атомиздат, 1978.
15. Химическая энциклопедия : в 5 т. / под ред. Н. С. Зефирова [и др.]. — М. : Большая российская энцикл., 1995.
16. *Титаева, Н. А.* Ядерная геохимия. — М. : МГУ, 2000.
17. *Ишханов, Б. С.* Частицы и атомные ядра / Б. С. Ишханов, И. М. Капитонов, Н. П. Юдин. — М. : Изд-во ЛКИ, 2007.
18. *Капитонов, И. М.* Нуклеосинтез во Вселенной / И. М. Капитонов, Б. С. Ишханов, И. А. Тутынь. — М. : Либрокком, 2009.
19. *Lieser, K. H.* Nuclear and radiochemistry: fundamentals and applications. — VCH, 1997.
20. *Баранов, В. Ю.* Изотопы: свойства, получение, применение. — Т. 1. — М. : Физматлит, 2005.
21. *Vértés, A.* Handbook of Nuclear Chemistry / A. Vértés, S. Nagy, Z. Klencsár [et al.]. — Vol. 1 : Basics of Nuclear Science ; Vol. 2 : Elements and Isotopes: Formation, Transformation, Distribution ; Vol. 3 : Chemical Applications of Nuclear Reactions and Radiation ; Vol. 4 : Radiochemistry and Radiopharmaceutical Chemistry in Life Sciences ; Vol. 5 : Instrumentation, Separation Techniques, Environmental Issues ; Vol. 6 : Nuclear Energy Production and Safety Issues. — Springer, 2011.
22. *Драго, Р.* Физические методы в химии. — Т. 1. — М. : Мир, 1981.
23. *Храмов, Ю. А.* Биография физики. Хронологический справочник. — Киев : Техніка, 1983.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Ядерная химия и радиохимия	5
§ 1. История появления новых направлений в химии — радиохимии и ядерной химии	5
§ 2. Задачи и методы ядерной химии и радиохимии	11
Глава 2. Строение ядерной материи	18
§ 1. Основные характеристики протона и нейтрона	18
§ 2. Строение и особые свойства атомных ядер.....	27
§ 3. Силы ядерного притяжения	30
§ 4. Энергия связи ядра	31
§ 5. Ранние модели строения атома. Опыты Резерфорда и их значение	35
§ 6. Свойства ядер и методы их исследования	38
6.1. Заряд.....	38
6.2. Радиус.....	39
6.3. Масса	42
6.4. Момент количества движения и магнитный момент	45
6.5. Форма	52
§ 7. Теоретические представления о строении ядра	54
7.1. Модель жидкой капли	55
7.2. Модель ядерных оболочек	59
Глава 3. Явление изотопии	64
§1. Историческая справка	64
§ 2. Обозначение, названия, классификация изотопов.....	66
§ 3. Распространенность стабильных изотопов элементов.....	66
§ 4. Особенности изотопного состава химических элементов. Правило Маттауха.....	71
Глава 4. Изотопные эффекты	78
§ 1. Ядерно-физические характеристики изотопов	78
§ 2. Классификация изотопных эффектов	79
§ 3. Изотопные эффекты I рода, связанные с различием масс	79
3.1 Механические изотопные эффекты	80
3.1.1. Диффузия газов	80
3.1.2. Распределение молекул газов в гравитационном поле Земли.....	80
3.1.3. Центрифугирование газов	81
3.1.4. Движение ионов в электрических и магнитных полях	82
3.1.5. Другие механические изотопные эффекты	82

§ 4. Изотопные эффекты I рода, связанные с различным распределением масс в молекулах.....	82
4.1. Изотопные эффекты в химическом равновесии	82
§ 5. Кинетические изотопные эффекты.....	87
5.1. Классификация кинетических изотопных эффектов	87
5.2. Теория кинетических изотопных эффектов.....	89
§ 6. Термодинамические изотопные эффекты.....	92
6.1. Изотопный эффект давления пара	92
6.2. Изотопные эффекты других фазовых равновесий	94
6.2.1. Изотопный эффект в системе лед — вода	94
6.2.2. Изотопный эффект растворимости газов в воде	94
6.2.3. Изотопный эффект растворимости неорганических солей в легкой и тяжелой воде	95
6.2.4. Изотопный эффект растворимости воды в органических растворителях	95
6.2.5. Изотопный эффект смешиваемости жидкостей.....	96
6.2.6. Изотопный эффект адсорбции газов	96
6.2.7. Изотопные эффекты в ионообменной хроматографии	96
§ 7. Изотопные эффекты водорода и его соединений	96
§ 8. Изотопные эффекты II рода	98
8.1. Изотопный эффект сверхтекучести и сверхпроводимости	98
8.2. Магнитный изотопный эффект	98
§ 9. Биохимические и биологические изотопные эффекты	100
Глава 5. Разделение изотопов	102
§ 1. Классификация методов разделения изотопов	102
§ 2. Основные характеристики процесса разделения изотопов	102
§ 3. Методы разделения изотопов.....	103
3.1. Масс-сепарация	103
3.2. Физико-химические методы	104
3.2.1. Изотопный обмен	104
3.2.2. Химическое обогащение.....	104
3.2.3. Дистилляция	104
3.2.4. Электролиз	105
3.3. Оптические методы	105
3.4. Молекулярно-кинетические методы.....	106
3.4.1. Термодиффузия	106
3.4.2. Аэродинамическая сепарация	107

3.4.3. Газовая диффузия.....	107
3.4.4. Центрифугирование газов	109
§ 4. Разделение изотопов урана методом газовой диффузии	109
4.1. Гексафторид урана и его свойства	109
4.2. Устройство газодиффузионной установки.....	110
4.3. Количественные характеристики процесса разделения	113
4.4. История развития метода газовой диффузии.....	114
§ 5. Разделение изотопов урана методом центрифугирования	115
5.1. Устройство газовой центрифуги	115
5.2. Количественные характеристики процесса разделения	116
5.3. История развития метода центрифугирования газов.....	117
5.4. Современное состояние мировой промышленности по обогащению урана	122
Глава 6. Изотопный обмен	126
§ 1. Представление об изотопном обмене.....	126
§ 2. Классификация процессов изотопного обмена.....	127
§ 3. Характеристики изотопного обмена	127
§ 4. Причины протекания изотопного обмена.....	128
§ 5. Кинетика изотопного обмена в гомогенной системе	131
5.1. Зависимость степени обмена от времени	131
5.2. Время полуобмена	135
5.3. Порядок реакции изотопного обмена	136
5.4. Константа скорости реакции изотопного обмена.....	137
5.5. Энергия активации изотопного обмена.....	137
Глава 7. Ядерные реакции.....	138
§1. Ядерные реакции, протекающие в естественных условиях	138
1.1. Ядерные реакции в атмосфере.....	138
1.1.1. Методы датирования с использованием космогенных радионуклидов	139
1.2. Ядерные реакции в литосфере.....	142
1.3. Ядерные реакции в метеоритах	144
1.4. Ядерные реакции на звездах.....	144
1.4.1. Основные характеристики звезд.....	144
1.4.2. Рождение звезд	146
1.4.3. Горение дейтерия	146
1.4.4. Горение водорода	147
1.4.5. Горение гелия	148
1.4.6. Горение углерода и кислорода.....	149

1.4.7. Горение кремния	150
1.4.8. Синтез элементов тяжелее железа.....	151
1.4.9. Происхождение лития, бериллия и бора.....	151
§ 2. Искусственные ядерные реакции	151
2.1. Классификация реакций.....	151
2.2. Частицы, участвующие в реакциях, и их источники	153
2.3. Механизмы реакций	158
2.4. Тепловой эффект.....	161
2.5. Энергетический порог	161
2.6. Кулоновский барьер	163
2.7. Сечение реакции	164
2.8. Функции возбуждения.....	165
2.9. Выход реакции	166
Глава 8. Границы Периодической системы	167
§ 1. Пределы устойчивости атомов и ядер.....	167
1.1. Предел устойчивости ядер в модели жидкой капли	167
1.2. Предел устойчивости ядер в оболочечной модели	171
§ 2. Способы синтеза искусственных элементов	172
2.1. Элементы с $Z = 93-100$	172
2.2. Элементы с $Z > 100$	174
2.3. Сверхтяжелые элементы	175
§ 3. Поиск сверхтяжелых элементов в природе	177
§ 4. Методы выделения искусственных элементов	178
4.1. Физические методы	178
4.2. Химические методы.....	181
§ 5. Идентификация искусственных элементов	181
5.1. Физические методы	181
5.2. Химические методы.....	182
Литература.....	184

Елена Виталиевна ПУЧКОВА
ЯДЕРНАЯ ХИМИЯ
ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ
Учебник

Редакция
естественнонаучной литературы
Ответственный редактор *С. В. Макаров*
Подготовка макета *О. О. Николаева*
Корректор *А. О. Брезман*
Выпускающий *С. В. Орловский*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб
Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д.1, лит. А.
Тел.: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 13.12.19.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100^{1/16}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 15,60. Тираж 100 экз.

Заказ № 066-20.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские технологии»
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.